



HAL
open science

GEOCHIMIE CAPILLAIRE ET COUPLAGE RETENTION-PERCOLATION EN ZONE NON SATUREE DES SOLS

Marie Pettenati

► **To cite this version:**

Marie Pettenati. GEOCHIMIE CAPILLAIRE ET COUPLAGE RETENTION-PERCOLATION EN ZONE NON SATUREE DES SOLS. Géochimie. Université Paris Sud - Paris XI, 2007. Français. NNT: . tel-00153278

HAL Id: tel-00153278

<https://theses.hal.science/tel-00153278>

Submitted on 11 Jun 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE
Pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences

**GEOCHIMIE CAPILLAIRE ET COUPLAGE
RETENTION-PERCOLATION EN ZONE NON
SATURÉE DES SOLS**

Marie PETTENATI

Présentée le 9 janvier 2007 devant le jury suivant :

Président du Jury :

Christian Fouillac Directeur de la Recherche, BRGM, Orléans

Rapporteurs :

Catherine Beaucaire Ingénieur-chercheur, CEA, Saclay

Frédéric Gérard CR, INRA, Montpellier

Examineurs :

Yves Coquet Professeur, Institut National Agronomique, Paris- Grignon

Christelle Marlin Professeur, Université Paris-Sud, Orsay

Directeurs de thèse :

Mohamed Azaroual Ingénieur-chercheur, BRGM, Orléans

Lionel Mercury MC, Université Paris-Sud, Orsay

TITLE Dispersion de Remerciements

SOLUTION 0 Solution percolante
units mol/l

-Un grand merci à Lionel Mercury pour m'avoir suivie toute ces années, m'apportant son soutien et son amitié.
Merci pour son enseignement, et sa patience devant ma capacité à comprendre vite mais à m'expliquer longtemps...
et un énorme merci pour la grande joie que m'a procuré le fait de comprendre (du moins en gros) enfin un jour
ce qu'il me racontait au bout de toutes ces années d'études...

-Merci à Mohamed Azaroual de m'avoir accueillie au BRGM et de m'avoir transmis les grands principes du modélisateur :
-observe
-conceptualise
-inpute
-outpoute
-interprète

Plus sérieusement, un grand merci pour ses conseils et son enseignement.
-Merci à toute l'équipe du service Eau/M2H de m'avoir accueillie

EQUILIBRIUM_PHASES 1 # Jury

- Merci à Christian Fouillac d'avoir présidé mon jury et d'avoir soutenu ce projet de A à Z.
- Merci à Catherine Beaucaire et à Frédéric Gérard d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse
- Merci à Yves Coquet pour son accueil à l'INAPG et pour ses sages remarques concernant les Sciences du sol
qui m'ont permis de garder les pieds sur celui-ci (sur le sol j'entends...) et à Christelle Marlin pour ses remarques et
son enseignement pendant ces années à Orsay.

Merci enfin à l'ensemble du Jury pour avoir fait de cette soutenance de thèse un grand moment de plaisir pour moi et non
une reconstitution des grands jours de la place de Grève comme je l'imaginai dans mes rêves
les plus doux ces dernières nuits d'avant soutenance...

SOLUTION 1-100 MiX
units mol/L

- Que serais-je bien sûr sans l'existence de mes géniteurs?! Bien peu de chose et certainement pas docteur (je rappelle
d'ailleurs à ma grand mère que je ne peux, malgré le titre, soigner son cor au pied...sorry mamy). Donc un grand merci, mômman,
pôpa, pour m'avoir permis de réaliser ce projet en me soutenant dès mes premières entreprises tels que colliers de pâtes
et cendriers en rotin. Merci pour m'avoir donné confiance en moi et soutenue tant moralement que matériellement.

- Je ne remercie pas mes potes de m'avoir proposé pendant ma rédaction un nombre incalculable de soirées, de virées, de divertissements
des plus alléchants,auxquels je n'ai pu malheureusement assister...hum...

-Je remercie mes potos pour leur amitié : Yves (merci pour la répet!), Claire(merci pour tout tout tout, jours de loose comme jours de fête),
Aude (moi zossi je suis doc maintenant! Na!), Emilie (merci d'être rentrée pour le jour J!).

- Merci à l'équipe BRGM pour leurs tuyaux, leur soutien, leurs encouragements : Julie, Irina, Pascal,Annabel, Philippe, Vincent, Pierre,
Nadia,Jean-Louis, Yann, Catherine,Cécile, Nicolas, Laurent, Pascale, Géraldine...

- Merci à Hervé Cochard de m'avoir permet d'écouter le chant des sols...

- Merci à l'équipe du bureau de thésards d'Orsay

- Evidemment j'oublie un nombre incalculable de personnes à remercier, personnes à qui je tiens énormément et qui m'ont énormément apporté,
personnes dont le nom ne me revient pas là, sur le coup...

EQUILIBRIUM_PHASES 2

- Merci à Julien de ne pas s'être enfui à toutes jambes lorsque je lui ai annoncé que j'étais en fin de thèse...

-END

Sommaire

Sommaire.....	1
Liste des figures.....	7
Introduction générale.....	14
Chapitre 1 : Expression de la capillarité en milieu naturel.....	19
1. Contexte général : Lien ZNS et capillarité.....	21
2. La capillarité à l'échelle du pore.....	23
2.1. L'eau capillaire.....	23
2.1.1. Loi de Young-Laplace.....	23
2.1.2. Le potentiel chimique de l'eau et la loi de Kelvin.....	24
2.2. Adhésion de l'eau capillaire aux parois du pore : le film d'adsorption.....	26
3. Du pore au profil de sol.....	28
3.1. Représentation schématique du milieu poral : l'approche capillaire.....	28
3.2. Relation $\Psi_{\text{tot}}(\theta)$	29
3.2.1. Le potentiel gravitationnel.....	30
3.2.2. Le potentiel de pression.....	31
a. Le potentiel de submersion.....	31
b. Le potentiel matriciel.....	31
3.2.3. Le potentiel osmotique.....	32
3.3. Expression quantitative du potentiel de l'eau du sol.....	32
3.3.1. Interprétation du profil dans le cas d'une colonne d'eau continue.....	35
3.3.2. Interprétation du profil dans le cas d'une rupture de la colonne d'eau.....	36
3.3.3. Amorce du mouvement de l'eau dans le profil de sol non saturé: le plan de flux nul.....	37
3.3.4. Conclusion.....	38

3.4. Effets de la structure et de la texture des sols sur la teneur en eau.....	38
4. Effet géochimique de la capillarité à l'échelle du pore.....	43
4.1. Equilibres thermodynamiques et réactivité chimique des systèmes sous saturé en eau.....	44
4.1.1. Interactions liquide-gaz.....	46
4.1.2. Interactions liquide-solide.....	48
4.2. Le code de calcul THERMO-ZNS.....	49
5. Géochimie des milieux capillaires.....	51
5.1. Expression de l'effet de capillarité dans les profils d'altération des milieux granitiques : système ouvert.....	52
5.1.1. Evolution des profils normaux.....	52
5.1.2. Evolution des profils d'altération « anormaux »	55
5.2. Excrétions concrétions, efflorescence subflorescence : système fermé.....	58
6. Conclusion.....	62

Chapitre 2 : Quantification des paramètres hydrauliques en ZNS : Mesures et Modélisation..... 65

1. Quantification du potentiel matriciel Ψ_m en milieu naturel.....	68
1.1. Appareils de mesures.....	68
1.1.1. Tensiomètres.....	68
1.1.2. Psychromètres.....	69
1.1.3. Sonde à dissipation thermique.....	71
1.2. Mesures du potentiel matriciel in situ.....	73
1.2.1. Mesures en climat tropical à tempéré humide.....	73
1.2.2. Mesures en climat aride.....	75
1.3. Synthèse des données.....	76
1.4. Conclusion.....	76
2. Un outil de détermination de l'hétérogénéité de l'HR en milieu poreux : La mesure des émissions acoustiques ultrasoniques.....	77
2.1. Matériels et Méthodes.....	78
2.1.1. Echantillons.....	78
2.1.2. Contrôle de l'humidité relative.....	78

2.2. Mesure des ruptures de ponts capillaires.....	79
2.2.1. Mesures effectuées sur les papiers filtres.....	80
2.2.2. Mesures effectuées sur les limons silteux.....	81
2.3. Résultats et discussion.....	81
2.3.1. Expériences menées sur les papiers filtres de taille de pore identique.....	81
2.3.2. Expériences menées sur les papiers filtres de tailles de pore différentes...	83
2.3.3. Etude des émissions acoustiques sur un milieu poreux hétérogène : le limon silteux.....	86
2.4. Conclusion.....	90
3. Les modèles de courbe de rétention en eau $\Psi(\theta)$	91
3.1. Modèles $\Psi(\theta)$ classiques.....	91
3.2. Modèles $\Psi(\theta)$ adaptés aux fortes succions.....	92
3.2.1. Modèle par sommation.....	92
3.2.2. Modèle par jonction.....	95
3.3. Ecoulement en ZNS : les modèles de conductivité hydraulique $K(\theta)$	97
4. Application des modèles $\Psi(\theta)$, $K(\theta)$	102
4.1. Description des données ($\psi - \theta$) utilisées.	102
4.2. Modélisation des courbes de rétention en eau.	103
4.3. Volumes d'eau capillaire dans la gamme de fortes succions.....	105
4.4. Conductivité hydraulique.....	106
5. Conclusion.....	110

Chapitre 3 : Influence de la capillarité sur le comportement géochimique des solutions en ZNS..... 113

1. Conservation des grains de sables dans les feuillets des roses de sables.....	116
2. Stabilité des minéraux dans les profils latéritiques : simulation d'application de contraintes capillaires à une solution porale de régolite	119
2.1. Données géochimiques utilisées et hypothèses de travail.....	119
2.2. Stabilité des minéraux en contexte capillaire.....	122
3. Potentiel matriciel et stabilité des minéraux d'altération.....	130
4. Conclusions.....	135

Chapitre 4 : Simulation des effets capillaires à l'échelle d'une colonne 1D...137

1. Caractéristiques physico-chimiques de la colonne.....	140
2. Caractéristiques hydrologiques.....	141
2.1. Caractéristiques hydrauliques et hétérogénéité porale : schéma MIM.....	142
2.2. Processus de transferts des solutés entre zone stagnante et zone mobile dans PHREEQC : la colonne à double porosité.....	145
2.2.1. Approximation d'échange du premier ordre.....	145
2.2.2. Utilisation du modèle d'échange du premier ordre dans le modèle de colonne capillaire.....	147
2.3. Caractéristiques hydrauliques de la zone mobile.....	148
2.4. Caractéristiques hydrauliques de la zone immobile.....	150
3. Caractéristiques chimiques des solutions de la colonne.....	151
3.1. Lois cinétiques.....	151
3.2. Calcul des surfaces réactives des minéraux.....	153
4. Systèmes simulés.....	155
4.1. Caractéristiques des sous-systèmes invariants.....	155
4.1.1. Caractéristiques de la solution entrante.....	155
4.1.2. Caractéristiques physico-chimiques de la zone mobile.....	155
4.2. Colonne « capillaire » (colonne 1)	156
4.3. Colonne de référence (colonne 2)	157
4.4. Colonne capillaire polluée (Colonne 3-1) et colonne de référence polluée (Colonne 3-2)	158
4.5. Mécanismes d'adsorption de surface des colonnes polluées.....	158
4.6. Les hydroxydes de fer : principaux acteurs de l'adsorption de l'arsenic.....	161
4.7. Extension de la théorie de complexation de surface aux domaines capillaire...	162
5. Résultats des simulations des colonnes capillaire (1) et de référence (2).....	163
5.1. Influence de la capillarité sur la stabilité des minéraux.....	163
5.1.1. Le système carbonaté.....	163
5.1.2. Influence de la capillarité sur le système carbonaté.....	167
5.1.3. Les aluminosilicates.....	171
5.2. Influence de la capillarité sur les taux de réactions.....	177
5.2.1. Affinité de réaction.....	177

5.2.2. Minéraux primaires.....	178
5.2.3. Minéraux secondaires.....	181
5.3. Conclusion.....	186
6. Résultats des simulations des colonnes polluées capillaire (3-1) et de référence (3-2)..	187
6.1. Influence de la capillarité sur la complexation de surface.....	187
6.1.1. Présentation de l'influence du pH sur les spéciations de surface avec le test pH sur la solution porale à 0,9 m de profondeur.....	187
6.1.2. Présentation des résultats de complexation de surface à 0,1 m de profondeur pour les colonnes polluées 3-1 et 3-2.....	191
6.2. Conclusion.....	201
7. Synthèse.....	205
 Conclusion générale.....	 209
 Bibliographie.....	 213

Liste des figures

Chapitre 1

Figure 1. Profil pédologique selon l'évolution de l'altération de la roche mère.....	22
Figure 2. Géométrie du ménisque capillaire. A : ménisque sphérique : $R'1 = R'2 = R'$; B : ménisque non sphérique de rayons de courbure, $R'1$ et $R'2$	24
Figure 3. Evolution du rayon de kelvin $R_k =$ rayon du pore ($\Theta=0$; V_m et γ constants) en fonction de l'HR.	26
Figure 4. Interface triple solide-liquide-gaz.....	27
Figure 5. Représentation schématique du raccordement d'un film mince de condensation à un ménisque capillaire.	27
Figure 6. Représentation de capillaires cylindriques en série, non connectés (A), connectés (B) hors équilibre physique et connectés à l'équilibre (C) (Modifié de Iwata et al., 1995)	28
Figure 7. Charge hydraulique H à l'équilibre hydrostatique.	34
Figure 8. Charge hydraulique à l'équilibre hydrostatique et charge mesurée dan le désert du Mojave, site d'Amargosa (d'après les données de Scanlon et al., 2003) dans le continuum ZNS-ZS.....	35
Figure 9. Illustration de la compensation de l'ascension capillaire par la pression hydrostatique.....	36
Figure 10. Illustration des différents modes de création de capillaires dans un profil non saturé en eau après imbibition.	36
Figure 11. Détermination des plans de flux nuls dans le désert d'Amargosa.	38
Figure 12. Courbes de rétention en eau de différents types de sol d'après le modèle de van Genuchten (1980) et les données de Tuller et Or (2004).	39
Figure 13. Représentation des transitions partielles et complètes entre les branches principales des courbes de sorption désorption (Modifiée de Hillel, 1998).	40
Figure 14. Illustration de l'impact de l'hétérogénéité de la distribution porale sur les courbes de rétentions.	41
Figure 15. Limite de stabilité de l'eau pure en fonction de la pression et de la température (spinodale).	44
Figure 16. Variation du rayon de kelvin et du volume molaire V_m de l'eau capillaire en fonction de la pression à $T=298.15K$. La variation de la tension de surface en fonction de la pression est également prise en compte dans les calculs.	46
Figure 17. Constantes de Henry à $25^\circ C$ en fonction de la pression vis-à-vis des constantes à $25^\circ C$, $0,1MPa$ pour 7 gaz atmosphériques (d'après Mercury et al., 2003).	47

Figure 18. Variation du pH d'équilibre CO ₂ (air) / CO ₂ (diss) et pH de la neutralité en fonction de la pression interne de l'eau pure.	48
Figure 19. Schéma de la structure du logiciel THERMO-ZNS. Les cellules grisées représentent le noyau des codes informatiques existants utilisés pour construire THERMO-ZNS. Les lignes soulignées indiquent les unités modifiées à partir des codes préexistants (d'après Lassin et al., 2005).	50
Figure 20. Constante de dissolution de l'anhydrite en fonction du potentiel matriciel et du contexte de pression.	50
Figure 21. Superposition théorique des horizons formés pendant la simulation de l'altération d'un granite pour une activité de l'eau unitaire et une température de 25°C (d'après Fritz, 1975). Le profil d'altération est dit « normal ».	53
Figure 22. Simulation de l'altération de l'albite m désigne les molalités des espèces dissoutes ou le nombre de moles de solide formé par kg de solution (d'après Fouillac et al., 1977).	54
Figure 23. Superposition des horizons issus de l'altération d'un granite observée dans la région de la Sierra do Mar (Brésil) (d'après Furian et al., 2002). Le profil d'altération est dit « anormal ».	55
Figure 24. Profil schématique de la bauxite du district de Lushoto (D'après Mutakyahwa et al., 2003)	56
Figure 25. Profil schématique de la minéralogie de la bauxite de Paragominas (Brésil)(d'après Kronberg et al., 1982).	57
Figure 26. Formation des nodules d'hématite à partir de la diminution de l'activité de l'eau dans les pores de petite taille (d'après Tardy et Nahon, 1985).	59
Figure 27. Cristallisation de la gibbsite en contact avec les pores de grande taille et cristallisation de la kaolinite dans la fine porosité (d'après Tardy and Novikoff, 1988)	60

Chapitre 2

Figure 1. Schéma d'un tensiomètre à petit diamètre de bougie poreuse (d'après Tindall et Kunkell, 1999).	68
Figure 2. Schéma d'un psychromètre à thermocouples (d'après Tindall et Kunkel, 1999).	70
Figure 3. Schéma simplifié d'une sonde à dissipation thermique (d'après Scanlon et al., 2002).	71
Figure 4. Valeurs du potentiels matriciel en fonction de T* pour 7 sondes différentes. La courbe pointillée correspond aux données calée sur le modèle de courbe de rétention de van Genuchten (1980) et la courbe pleine au modèle calé pour $\Psi_m = -1000\text{MPa}$ pour $T^* = 0$ (d'après Flint et al., 2002).	73
Figure 5. Représentation schématique de la spatialisation de la mesure en milieu poreux hétérogène.	74
Figure 6. Exemple de courbe de rétention en eau et domaine d'exploration calculée à l'aide du modèle de Rossi et Nimmo (1994) pour un limon.	79

Figure 7. Protocole expérimental.	80
Figure 8. A : EA cumulées sur 170 h enregistrées sur papier Whatman n°42 d'une taille de pore de 2,5 μm . B : EA cumulées sur 50 h enregistrées sur 3 papiers filtres Whatman n°42 d'une taille de pore de 2,5 μm	82
Figure 9. EA cumulées sur 11h (pour une durée d'expérience totale de 170h) enregistrées sur 5 papiers filtres Whatman n°42 d'une taille de pore de 2,5 μm	83
Figure 10. A : EA cumulées sur 3 h enregistrées (pour une durée d'expérience totale de 50h) sur une superposition de 3 papiers filtres (Sartorius d'une taille de pore de 0,8 μm compris entre 2 Sartorius d'une taille de pore de 8 μm). B : Vidange subite d'une catégorie de pore de taille donnée pour une HR critique atteinte au temps t_2	84
Figure 11. EA cumulées sur 70h enregistrées (pour une durée d'expérience totale de 170h) sur 5 papiers filtres Whatman n°42 d'une taille de pore de 2,5 μm	85
Figure 12. Mécanismes de migration de l'eau porale dans le système de superposition de 3 papiers filtres de diamètres de pores différents.	85
Figure 13. Emissions acoustiques sur 170 h enregistrées sur un limon silteux réhumidifié.	86
Figure 14. Emissions acoustiques sur 80 h enregistrées sur un limon silteux non réhumidifié.	87
Figure 15. Emissions acoustiques cumulées sur 80 h enregistrées sur un limon silteux non réhumidifié.	87
Figure 16. Courbes de rétention en eau des limons silteux à partir des données de teneurs en eau mesurées et du modèle de Rossi et Nimmo (1994).	88
Figure 17. Courbes de distribution porale des limons silteux.	89
Figure 18. Vidange des pores de plus en plus petits et EA correspondantes.	90
Figure 19. Courbe de rétention en eau calculée pour le limon silteux Salkum à l'aide du modèle de van Genuchten (1980) et de Rossi et Nimmo (1994).	94
Figure 20. Courbe de rétention en eau du limon silteux Palouse calculée à l'aide des modèles de van Genuchten (1980) et de Rossi et Nimmo (1994).	97
Figure 21. Comportement général de la diffusivité hydraulique en fonction de la teneur en eau (d'après Hillel, 1998).	99
Figure 22. Teneurs en eau pour les fortes succions (limon silteux Palouse). Comparaison des modèles par sommation et par jonction.	104
Figure 23. Logarithme de la conductivité hydraulique du limon silteux Salkum d'après le modèle par jonction de Rossi et Nimmo (1994).	107
Figure 24. Diffusivité D de l'eau du limon silteux Palouse en fonction de la teneur en eau θ à partir de la courbe de rétention de la Figure 20 et de la conductivité hydraulique à saturation K_s	109

Chapitre 3

Figure 1. Constante de dissolution du gypse à 25°C en fonction de la pression de la solution et du contexte de pression.	116
Figure 2. Taux de la réaction de précipitation du gypse à 25°C pour une solution à une pression de – 100 MPa en contexte isobare et une pression standard de 0,1MPa.	118
Figure 3. Indices de saturation de l'albite et de la phlogopite calculés à l'aide de PHREEQC et THERMO-ZNS pour différentes succions imposées à la solution porale à différentes profondeurs.	124
Figure 4. Indices de saturation de la kaolinite et du feldspath potassique en fonction de la succion et de la profondeur.	125
Figure 5. Indices de saturation de la gibbsite de la calcédoine et du quartz en fonction de la succion et de la profondeur. Les indices 1 à 5 correspondent à la gamme de succions imposées de 120 MPa à 32 MPa.	127
Figure 6. Indices de saturation des hydroxydes de fer en fonction de la succion et de la profondeur.	128
Figure 7. Indices de saturation de la calcite et de l'anhydrite en fonction de la succion. Les indices 1 à 5 correspondent à la gamme de succions imposées de 120 MPa à 32 MPa.	129
Figure 8. Diagramme d'activité du domaine Kaolinite-Quartz-Gibbsite en fonction du potentiel matriciel Ψ_m	132
Figure 9. Domaines de stabilité des minéraux dans le système Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O en fonction de l'activité de la silice et de la pression capillaire.	133

Chapitre 4

Figure 1. Termes de l'équation d'advection-réaction-dispersion (ARD)(d'après Appelo <i>et al.</i> , 1998).	141
Figure 2. Description des interactions entre les zones dynamiques et immobiles du profil non saturé (Modifiée d'après Van Genuchten et Wierenga (1976)).	144
Figure 3. Schéma de la colonne composée de n cellules dans la zone mobile associées à chaque cellule sphérique stagnante correspondante numérotée en n+numéro de cellule mobile+1, pour l'approximation d'échange du premier ordre.	147
Figure 4. Conductivité hydraulique vs teneur en eau d'après le modèle de Rossi et Nimmo (1994) pour $K_{sat} = 1 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$	149
Figure 5. Courbe de rétention du régolite à partir du modèle par jonction de Rossi et Nimmo (1994).	149

Figure 6. Schéma synthétique des caractéristiques physiques et minéralogiques de la colonne capillaire (colonne 1) à double porosité.	157
Figure 7. Création de charges à la surface des oxydes métalliques (Dzombak et Morel, 1987).....	159
Figure 8. Variation du pH en fonction de la profondeur et du temps dans les zones mobiles des colonnes capillaires (1) et de référence (2).....	165
Figure 9. Variation de la concentration du traceur non réactif injecté dans les zones mobiles des colonnes capillaires (1) et de référence (2).....	165
Figure 10. Variation du logarithme de la pCO ₂ en fonction de la profondeur et du temps dans les zones mobiles des colonnes capillaires (1) et de référence (2).....	166
Figure 11. Variation de l'IS de la calcite en fonction de la profondeur et du temps dans les zones mobiles des colonnes capillaires (1) et de référence (2).....	167
Figure 12. IS de la calcite et concentration en calcium pour les zones mobiles et stagnantes des colonnes capillaires (1) et de référence (2) à 0,5 m de profondeur.....	168
Figure 13. Variation de la concentration en calcium pour les colonnes capillaires (1) et de référence (2) en fonction du temps et de la profondeur.	169
Figure 14. pH et logCO ₂ pour les zones mobiles et stagnantes des colonnes capillaires (1) et de référence (2) à 0,5 m de profondeur.	170
Figure 15. IS de la kaolinite et concentration en aluminium des zones mobiles et stagnantes des colonnes capillaires (1) et de référence (2)	172
Figure 16. IS de la kaolinite dans la zone mobile des colonnes capillaires (1) et de référence (2) en fonction de la profondeur et du temps.	173
Figure 17. IS du quartz de la zone mobile des colonnes capillaires (1) et de référence (2) en fonction de la profondeur et du temps.	174
Figure 18. IS de la phlogopite dans la zone mobile des colonnes capillaires (1) et de référence (2) en fonction de la profondeur et du temps.	174
Figure 19. IS de l'annite de la zone mobile des colonnes capillaires (1) et de référence (2) en fonction du temps et de la profondeur.	175
Figure 20. Concentration en silice pour la zone mobile des colonnes capillaires (1) et de référence (2) en fonction de la profondeur et du temps.	176
Figure 21. Concentration en aluminium de la zone mobile des colonnes capillaires (1) et de référence (2) en fonction du temps et de la profondeur.	176
Figure 22. Affinité en fonction du taux de dissolution de l'annite à 0,5 m et 6 m de profondeur pour les solutions de la zone mobile des colonnes capillaires (1) et de référence (2)	179
Figure 23. Affinité en fonction du taux de dissolution de la phlogopite à 0,5 m et 6 m de profondeur pour les solutions de la zone mobile des colonnes capillaires (1) et de référence (2).	180

Figure 24. Affinité en fonction du taux de dissolution de la calcite à 0,5 m de profondeur pour les solutions de la zone mobile (ZM) et stagnante (ZS) des colonnes capillaires (1) et de référence (2).....	182
Figure 25. Affinité en fonction du taux de dissolution de la kaolinite à 0,5 m de profondeur pour les solutions de la zone mobile (ZM) et stagnante (ZS) des colonnes capillaires (1) et de référence (2)	183
Figure 26. Affinité en fonction du taux de dissolution du quartz à 0,5 m de profondeur pour les solutions de la zone mobile (ZM) et stagnante (ZS) des colonnes capillaires (1) et de référence (2)	185
Figure 27. Spéciation de surface des hydroxydes de fer dans la solution de Rio Icacos selon les conditions de pH à 25°C, 0,1 MPa.	189
Figure 28. pH de la solution de la zone mobile et de la zone stagnante à 0,1 m de profondeur pour les colonnes polluées capillaire (3-1) et de référence (3-2).	191
Figure 29. Concentration en sites faibles occupés par le zinc dans les zones mobile (ZM) et stagnante (ZS) des colonnes polluées capillaire (3-1) et de référence (3-2) à 0,5 m de profondeur et total des sites (ZM+ZS) occupés par le zinc à 0,1 m.	192
Figure 30. . Concentration en sites faibles occupés par le silicium dans les zones mobile (ZM) et stagnante (ZS) des colonnes polluées capillaire (3-1) et de référence (3-2) à 0,5 m de profondeur et total des sites (ZM+ZS) occupés par le silicium à 0,1 m.	194
Figure 31. Concentration en sites faibles occupés par l'arsenic dans les zones mobile (ZM) et stagnante (ZS) des colonnes polluées capillaire (3-1) et de référence (3-2) à 0,5 m de profondeur et total des sites (ZM+ZS) occupés par l'arsenic à 0,1 m.....	195
Figure 32. Concentration en sites faibles occupés par les carbonates dans les zones mobile (ZM) et stagnante (ZS) des colonnes polluées capillaire (3-1) et de référence (3-2) à 0,5 m de profondeur et total des sites (ZM+ZS) occupés par les carbonates à 0,1 m.....	196
Figure 33. Concentration en sites faibles occupés par Ca^{2+} et Mg^{2+} dans les zones mobiles (ZM) et stagnantes (ZS) des colonnes polluées capillaire (3-1) et de référence (3-2) à 0,5 m de profondeur et total des sites (ZM+ZS) occupés par Ca^{2+} et Mg^{2+} à 0,1 m.....	198
Figure 34. Concentration en sites faibles occupés par Cu^{2+} et Cd^{2+} dans les zones mobiles (ZM) et stagnantes (ZS) des colonnes polluées capillaire (3-1) et de référence (3-2) à 0,5 m de profondeur et total des sites (ZM+ZS) occupés par Cu^{2+} et Cd^{2+} à 0,1 m.....	199
Figure 35. Concentration en zinc, arsenic, cuivre et cadmium dans la zone mobile des colonnes polluées capillaire (3-1) et de référence (3-2) en fonction de la profondeur et du temps.....	200
Figure 36. Composition des sites de surface de la goethite à 0,1 m de profondeur à $t= 564$ jours pour les colonnes polluées capillaire (3-1) et de référence (3-2).....	202
Figure 37. Spéciation de surface des hydroxydes de fer dans la solution porale du régolite selon les conditions de pH à 25°C, 0,1 MPa	203

Introduction générale

Introduction générale

Le sol est un milieu poreux, dynamique et ouvert. Interface entre le système atmosphérique et l'aquifère, il est un acteur majeur de la signature chimique des solutions naturelles. Mais cette signature qu'il fait acquérir aux solutions qui le traversent signifie aussi qu'il se transforme dans ce processus. Les sols sont des objets géologiques réactifs, sensibles aux conditions atmosphériques, fragiles donc. C'est à leur niveau que l'impact de l'homme est peut-être le plus fort, probablement loin devant les processus atmosphériques. Les apports d'intrants, les pratiques culturales, l'occupation des sols, les entreposages de déchets, ont leur place dans l'évolution globale des sols du monde, et donc dans la lente dérive de la signature chimique des aquifères. D'autre part, la qualité agronomique d'un sol résulte d'équilibres assez complexes, entre contenu en eau, contenu en composés organiques, phase gazeuse et minéraux. Le sol est aussi une interface en ce sens qu'il fait coexister et interagir tous les composés potentiellement actifs, sels minéraux, produits organiques plus ou moins complexes, gaz aériens et dissous, solutions percolante et capillaire, solides hérités (sédimentaires) et issus de l'altération chimique, entre eux et avec le monde biologique, y compris l'homme.

La première particularité du sol est que sa teneur en eau θ , varie en fonction de la profondeur. Deux environnements peuvent être distingués en fonction du niveau de saturation en eau du sol : une zone non saturée en eau (ZNS) où l'eau est retenue dans le sol et dont l'écoulement est très faible à nul, et une zone saturée en eau (ZS) où l'eau s'écoule dans le réseau de pores. En ZS, les pores sont remplis et conducteurs et la conductivité est maximale pour les systèmes ouverts. En ZNS, tous les pores ne sont pas remplis et la capacité de l'eau à s'écouler est minimale (Toledo *et al.*, 1990; Van der Hoven *et al.*, 2003). Si la force à laquelle l'eau est retenue varie le long d'un échantillon de sol, l'humidité et la conductivité vont également varier. La conductivité hydraulique K n'est ici qu'une moyenne puisque celle-ci varie en tout point de l'échantillon avec la force de rétention et la quantité d'eau. On peut donc calculer des vitesses d'écoulement capillaire, mais concrètement ces vitesses sont rapidement (dès les faibles forces de rétention) inférieures aux vitesses de diffusion des solutés : on peut parler d'eau immobile. L'eau peut alors être considérée comme immobile ou stagnante (K_1) dans la microporosité et mobile (K_2) dans la macroporosité ($K_2 \gg K_1$). Pendant l'humidification, une partie de l'humidité peut rapidement se propager à des profondeurs non négligeables et passer

outre une large partie de la matrice poreuse. L'eau infiltrée n'a pas suffisamment de temps pour s'équilibrer avec l'eau à mobilité quasi nulle résidente dans la matrice du sol (Skopp, 1981 ; Flühler *et al.*, 1996 ; Jarvis, 1998). Le sol étant schématiquement représenté par une succession de cylindres de tailles différentes (Richards, 1931), on peut définir une zone d'eau stagnante assimilée à l'eau retenue dans le sol par les forces de rétention capillaires dans les petits pores (microporosité), déconnectée des grands pores (macroporosité) où l'eau s'écoule sous l'effet des forces gravitationnelles.

Du point de vue chimie des solutions, la ZNS est finalement une zone d'intense minéralisation des solutions la traversant pour rejoindre la nappe. En effet, l'eau de pluie faiblement minéralisée, pénètre dans le sol et réagit avec ses constituants à travers de nombreux processus chimiques (dilution des solutions résidentes, dissolution des minéraux...). Mais cette minéralisation dépend aussi du temps de résidence des solutions dans le sol. En effet un temps de résidence élevé va permettre à une solution, stagnante dans des petits pores par exemple, de s'équilibrer avec le cortège minéralogique. Le concept de la coexistence des solutions mobiles et immobiles est un concept géochimique. L'eau de percolation peut être chimiquement modifiée par les caractéristiques de l'eau immobile (couplage diffusif), dépendante elle du temps d'interaction qu'elle a eu avec la matrice solide. Bien sûr, le temps de percolation de la solution qualifiée de mobile est important car il permet (ou non) à ce couplage mobile/immobile de peser géochimiquement. Pour les temps de transferts courts, la chimie de l'eau de percolation dans les grands pores est le résultat du déséquilibre permanent entre la minéralogie du sol de l'interaction avec les éventuels intrants. Le terme cinétique des réactions chimiques dans ce système ouvert constamment renouvelé par l'apport de l'eau de pluie, joue dans ce cas un rôle majeur dans la minéralisation des solutions.

En terme de transfert des solutés dans ce milieu non saturé, la plupart des modèles utilisés sont basés sur le principe que l'écoulement des solutés et de l'eau peut y être traité comme un continuum avec des propriétés physiques, telles que la conductivité hydraulique, spatialement moyennées (Flühler *et al.*, 1996). L'utilisation de l'équation de Richards en système non saturé en eau est valable dans le cas d'une variation monotone et continue des conductivités hydrauliques ce qui n'est pas le cas pour la plupart des sols, comme l'exprime bien la dualité mobile/immobile. De nombreuses observations montrent que les solutions du sol, sièges des réactions chimiques, progressent le long des chemins d'écoulements préférentiels, ce qui affecte les temps de résidences des solutés (van Dam *et al.*, 1996). Cette hétérogénéité dynamique peut être la cause d'une variété de micro-environnements chimiques existant dans

les sols. Richards et Kump (2003) associent d'ailleurs la variation observée de la chimie des eaux porales d'un point à un autre du milieu, à des différences de temps de résidence et de surfaces spécifiques des minéraux. De même, certains auteurs mesurent des concentrations en silice différentes dans le même profil d'altération en fonction de la taille des pores, c'est-à-dire pour des solutions subissant des forces de rétentions différentes (O'Brien *et al.*, 2004 ; Gérard *et al.*, 2003). La concentration en silice dans le lixiviat est dans ce cas contrôlée par l'échange de silice à partir des solutions capillaires. Seul un modèle considérant une zone de percolation rapide et une zone d'eau stagnante, va pouvoir expliquer la dynamique d'échange de masse entre la macroporosité (eau mobile), temporairement remplie en ZNS, et la microporosité (eau stagnante), zone de forte rétention capillaire. Köhne *et al.* (2006) ont montré qu'en ce qui concerne les polluants dans le cas de temps de transferts courts, les pics de concentration observés sont beaucoup mieux modélisés en intégrant cette notion de double porosité dans le calcul de transfert de masse. Ce schéma permet de modéliser l'accélération du transport de contaminants par les chemins préférentiels provoqués par une humidification non homogène du sol. Le transfert de masse est exprimé en fonction des temps de résidence et du coefficient d'échange des solutés entre les domaines mobiles et immobiles.

Mais dans l'exposé ci-dessus, il est implicitement postulé que les mécanismes physico-chimiques de la zone stagnante s'effectuent de la même façon que dans la zone mobile. Pourtant, l'état de rétention capillaire modifie les propriétés thermodynamiques de la solution, car sa pression interne baisse (Mercury *et al.*, 2003). En fait, la pression interne du liquide étant inversement proportionnelle au rayon du cylindre (Loi de Laplace), une pression capillaire faible, c'est-à-dire inférieure à celle de l'atmosphère, règne dans un pore fin (Hillel *et al.*, 1998). La rétention capillaire conduit donc à de faibles valeurs de conductivités (notion d'eau immobile) et à une augmentation des temps de résidence (importance géochimique). Mais à ces paramètres connus du raisonnement, nous pensons qu'il serait utile de rajouter l'état même de la solution capillaire en ce qu'il modifie les capacités d'interaction de cette eau, donc finalement sa capacité à dissoudre, précipiter, altérer. Plus le potentiel matriciel est faible et plus les valeurs des constantes d'équilibres réactionnels vont s'éloigner de leur valeurs standardisées à 25°C, 0,1MPa.

L'objectif de ce travail est de donner une « consistance naturaliste » à la succion capillaire dont il a été démontré à l'échelle du pore qu'elle pouvait faire varier la géochimie (Mercury et Tardy, 1997 et suivants). Pour passer du pore au profil de sol, on utilisera les courbes de rétention qui permettent d'obtenir la teneur en eau relative θ pour un potentiel matriciel donné (Brooks et Corey, 1966 ; van Genuchten, 1980, Rossi et Nimmo, 1994).

Ce changement d'échelle est rendu possible par l'application du modèle de double porosité autrement appelé schéma MIM (van Genuchten et Wierenga, 1976). Ce schéma est utilisé pour modéliser les échanges entre l'eau mobile et l'eau stagnante soumises aux contraintes capillaires. Ce schéma de transfert-réactif peut être modélisé grâce aux capacités 1D de PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999), intégrant l'équation le schéma MIM simplifié de van Genuchten et Wierenga (1976).

Ce mémoire est organisé comme suit. Un premier chapitre est consacré au rappel des caractéristiques physiques de la ZNS à l'échelle du pore et du profil de sol. Les aspects théoriques de l'effet de capillarité sont ensuite présentés à travers l'énoncé des principes thermodynamiques propres à l'eau capillaire. Une revue bibliographique sur l'expression des phénomènes capillaires en milieu naturel et en laboratoire, ainsi que les perspectives de modélisation déduites de ces observations clôturent ce chapitre.

Le deuxième chapitre présente les caractéristiques de la relation potentiel matriciel-teneur en eau en ZNS à travers une revue sur les différentes méthodes de mesures de succion, les mesures de succion in situ et les modèles permettant d'obtenir une bonne estimation de la teneur en eau dans la gamme des fortes succions. Les modèles de Rossi et Nimmo (1994) sont présentés en détail ainsi que les modèles de transferts de solutés appropriés à la ZNS.

Le troisième chapitre concerne l'application du modèle de calcul des propriétés thermodynamiques de l'eau capillaire à un système naturel. L'influence de la capillarité sur la stabilité des minéraux en fonction des conditions de pression du système y est détaillée ainsi que les modes de croissance des cristaux en fonction des conditions de pression imposées au système.

Le chapitre quatre présente les résultats de simulation de l'effet capillaire dans un profil de sol à travers la présentation d'une colonne 1D à double porosité modélisée à l'aide du logiciel de modélisation géochimique PHREEQC couplé avec les propriétés thermodynamique de l'eau capillaire déterminées par THERMO-ZNS.

Enfin, une dernière partie synthétise les conclusions et discussions découlant de ce travail et évoque les perspectives de travail qui s'en dégagent.

Chapitre 1 :

Expression de la capillarité en milieu naturel

Chapitre 1 : Expression de la capillarité en milieu naturel

1. Contexte général : Lien ZNS et capillarité

Le sol est un milieu complexe où coexistent plusieurs phases de natures différentes : l'eau, l'air et le solide.

La phase solide forme la matrice du sol et consiste en un arrangement complexe de particules hétérogènes aménageant des pores. Les particules peuvent être organiques et minérales. La fraction minérale provient de l'altération des roches sous-jacentes. Généralement, les constituants minéralogiques sont distingués en fonction de leur taille, avec les sables entre 2 mm et 0,05 mm, les limons entre 50 et 2 μm et les argiles inférieure à 2 μm . La proportion des différentes particules définit ainsi la texture du sol. Le squelette du sol est composé des minéraux hérités, fraction grossière du sol, comprenant les silicates (ferromagnésiens, micas, feldspaths, quartz, ...), mais aussi les minéraux néoformés (calcite, dolomite, ...). Les minéraux les plus petits comme les argiles et les oxyhydroxydes de fer confèrent une grande réactivité chimique au sol de par leur importante surface spécifique et leurs charges (échanges d'ions, adsorption...).

La fraction organique est composée des organismes vivants du sol (faune, flore, polymères de type hydrate de carbone : amidon, cellulose, lignine...) et des résidus organiques à différents stades de leur évolution (débris plus ou moins décomposés en humus, composés humiques)(Stengel *et al.*, 1998).

L'agencement de ces différentes fractions est organisé en couches plus ou moins parallèles et épaisses appelées horizons. Ces horizons sont le résultat de la transformation des constituants organiques et minéraux du sol par les processus de pédogenèse (Figure 1).

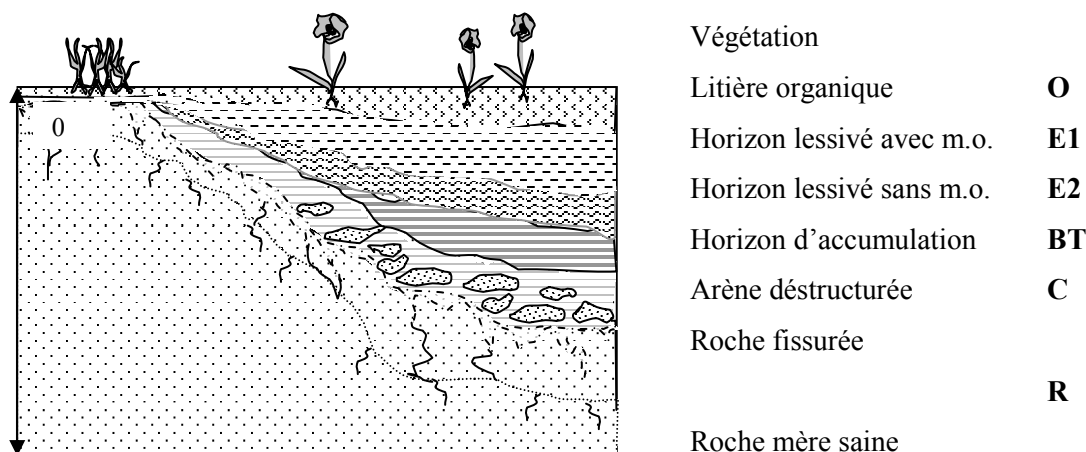


Figure 1. Profil pédologique selon l'évolution de l'altération de la roche mère.

La phase liquide, ou solution du sol, réside dans les pores de la matrice et contient toujours des substances dissoutes. La phase liquide a un rôle primordial dans le transfert des substances dans le profil de sol. Conceptuellement la solution du sol peut être décomposée en plusieurs types d'eau dépendant de l'état de saturation du milieu poreux. En conditions saturées, on distinguera donc l'eau libre ou eau gravitaire s'écoulant « librement » dans le milieu poreux. En conditions non saturées, l'eau du sol ne s'écoule quasiment plus, résistant aux forces gravitationnelle et, de ce fait, souvent qualifiée d'eau liée ou eau capillaire. Ce terme « capillaire » signifie que l'eau du sol est dans le même état qu'une eau en ascension (contre la gravité) dans un tube fin : sa pression interne est inférieure à celle d'une eau libre. C'est cette eau, caractéristique des conditions de non saturation en eau du milieu, qui va retenir toute notre attention pour évaluer les propriétés géochimiques des interactions eau – minéraux – gaz dans les sols. En effet, les propriétés thermodynamiques de l'eau (qui expriment sa réactivité) varient en fonction de sa pression interne, de sorte que celles de l'eau capillaire sont différentes de celles de l'eau libre (Mercury et Tardy, 2001). L'objectif de ce chapitre est donc de définir dans un premier temps les propriétés de l'eau capillaire tant au niveau physique qu'au niveau chimique à l'échelle du pore puis du profil de sol, puis de passer en revue certaines observations de terrain qui peuvent être réinterprétées dans un cadre capillaire.

2. La capillarité à l'échelle du pore

Dans les systèmes non saturés en eau, l'eau peut être retenue dans le sol suivant les lois de rétention capillaire. Le schéma classique employé pour décrire l'espace poral offert par l'agencement des particules du sol est un tube cylindrique d'une taille donnée (mais petite). Ce schéma permet de poser les lois physiques nécessaires dans un cas simplifié par rapport aux pores réels.

2.1. L'eau capillaire

2.1.1. Loi de Young-Laplace

L'eau capillaire est représentée schématiquement dans un pore de forme cylindrique dont les parois sont recouvertes d'un film d'adsorption. La loi de Laplace permet de relier la géométrie de ce pore à la pression capillaire s'exerçant sur la phase liquide et à la tension superficielle du liquide qui exprime les forces de cohésion (éq. 1.1).

La pression interne du liquide étant inversement proportionnelle à la taille du pore, plus le pore est petit, plus la pression est importante : c'est la loi de Young-Laplace.

$$\Delta P = P_e - P_a = \frac{2\gamma \times \cos \Theta}{r} = \frac{2\gamma}{R'} \quad (1.1)$$

P_a est la pression atmosphérique (0,1 MPa), P_e est la pression interne de l'eau, Θ est l'angle macroscopique apparent entre l'eau capillaire et les parois du solide ($^\circ$), r est le rayon du pore sec avec parois du solide non perturbées (m), R' est le rayon de courbure du ménisque, $R' = r / \cos \Theta$; γ est la tension de surface entre l'eau liquide capillaire et la vapeur d'eau dans l'air.

La succion peut être exprimée en fonction du rayon de courbure du ménisque :

Pour un ménisque hémisphérique, les deux rayons de courbures sont égaux $R'_1 = R'_2 = R'$ et $\Delta P = 2\gamma/r$ (Figure 2. A).

Pour un ménisque de forme cylindrique présentant deux rayons de courbure ($R' = R'_1 + R'_2$), l'expression devient $\Delta P = \gamma/R'$ (Figure 2.B).

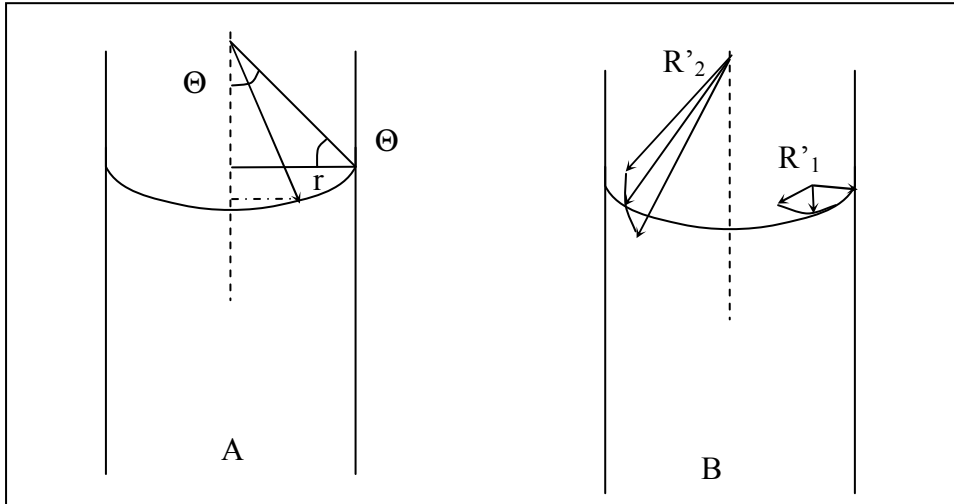


Figure 2. Géométrie du ménisque capillaire. A : ménisque sphérique : $R'_1 = R'_2 = R$; B : ménisque non sphérique de rayons de courbure, R'_1 et R'_2 .

2.1.2. Le potentiel chimique de l'eau et la loi de Kelvin

Dans le cas énoncé précédemment, l'équilibre thermodynamique implique que chaque phase liquide doit être à l'équilibre avec la phase vapeur équivalente. Ceci implique l'égalité des potentiels chimiques dans les deux phases :

$$\mu_{vap}(p_{vap}, T, m_{i,G}) = \mu_{liq}(P_{liq}, T, m_{i,L}) \quad (1.2)$$

où μ_{vap} et μ_{liq} sont les potentiels chimiques respectifs de l'eau en phase vapeur et en phase liquide ; $m_{i,G}$ et $m_{i,L}$ sont les quantités respectives d'un composé i , autre que l'eau pure dans la phase gazeuse et la phase liquide : p_{vap} est la pression partielle de vapeur d'eau et P_{liq} est la pression de la phase liquide, T est la température absolue.

Le potentiel chimique de la vapeur d'eau est :

$$\mu_{vap}(p_{vap}, T, m_{i,G}) = \mu^{\circ}_{vap}(P_r, T) + RT \ln\left(\frac{p_0}{P_r}\right) + RT \ln\left(\frac{p_{vap}}{p_0}\right) \quad (1.3)$$

$\mu^{\circ}_{vap}(P_r, T)$ est le potentiel chimique standard de la vapeur d'eau pure, défini pour toute température T à la pression de référence $P_r = 0,1MPa$; p_0 est la pression de vapeur saturante, p_{vap} est la pression partielle de vapeur d'eau du système reliée à la pression totale P_a par $p_{vap} = x_{H_2O} \cdot P_{atm}$ où x_{H_2O} est la fraction volumique d'eau vapeur dans l'atmosphère et dépend de $m_{i,G}$.

Les deux premiers termes de l'équation correspondent au potentiel chimique de la vapeur d'eau avec l'eau liquide lorsque le système est composé d'eau pure et que l'interface entre les phases est plane. Le terme $\ln\left(\frac{p_{vap}}{p_0}\right) \times 100$ est égal à l'humidité relative de l'air (HR) et lorsque $HR = 100\%$, $p_{vap} = p_0$ et d'après l'équation (1.3) on retrouve l'expression du potentiel pour une interface plane.

Le potentiel chimique du liquide est :

$$\mu_{liq}(P_{liq}, T, m_{i,L}) = \mu^{\circ}_{liq}(p_0) + \int_{p_0}^{P_{liq}} V_{liq} dP + RT \ln a_{H_2O} \quad (1.4)$$

$\mu^{\circ}_{liq}(p_0, T)$ est le potentiel standard de l'eau pure à l'équilibre avec la vapeur d'eau dans le système chimique pur à toute température et pour une interface liquide-gaz plane, V_{liq} est le volume molaire de l'eau liquide ; a_{H_2O} est l'activité de l'eau due à la présence des solutés en solution et dépend donc de $m_{i,L}$.

En considérant l'égalité des potentiels chimiques et en combinant les équations (1.3) et (1.4) on obtient :

$$RT \ln 10 \times \log\left(\frac{HR}{100}\right) = \int_{p_0}^{P_{liq}} V_{liq} dP + RT \ln a_{H_2O} \quad (1.5)$$

En considérant pour l'instant un volume molaire de l'eau liquide ne variant pas avec la pression et une solution peu concentrée si bien que $a_{H_2O} = 1$, on obtient :

$$\Delta P = \frac{1}{V_{liq}} RT \ln 10 \times \log\left(\frac{HR}{100}\right) \quad (1.6)$$

avec $\Delta P = P_{liq} - p_0 \approx P_{liq} - P_G$ car la variation de pression dans la phase gazeuse est négligeable devant la variation de pression dans la phase liquide.

En utilisant l'équation de Laplace (1.1), on obtient l'équation de Kelvin (1.7),

$$\ln\left(\frac{HR}{100}\right) = \frac{2\gamma \cdot \cos \Theta}{V_{liq} RT \times r} \quad (1.7)$$

Le rayon de Kelvin R_k est défini de sorte que :

$$R_k = \frac{r}{\cos \Theta} = \frac{2\gamma}{V_{liq} RT \ln\left(\frac{HR}{100}\right)} \quad (1.8)$$

La variation du rayon de Kelvin en fonction de l'HR est reportée Figure 3.

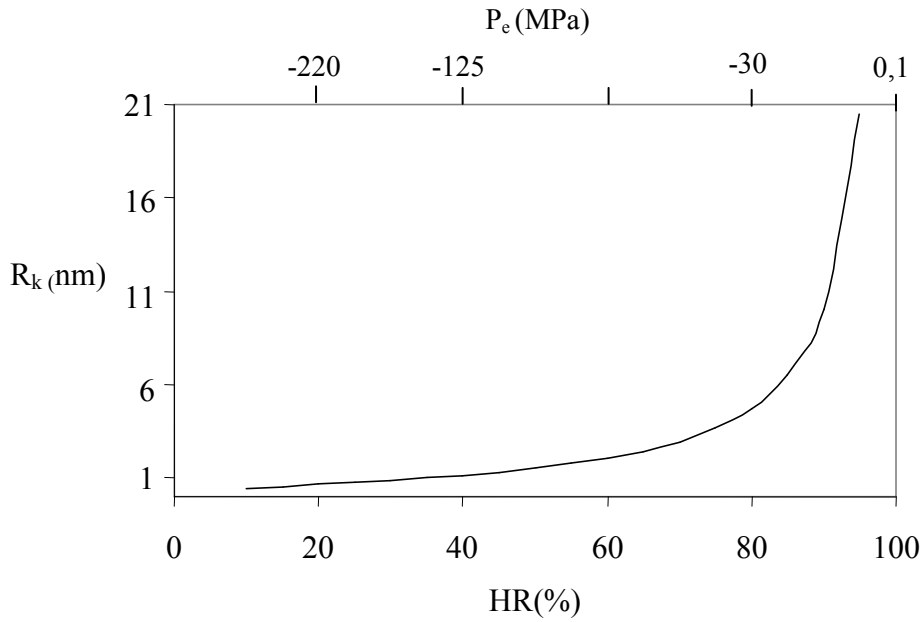


Figure 3. Evolution du rayon de kelvin $R_k = \text{rayon du pore}$ ($\Theta=0$; V_m et γ constants) en fonction de l'HR et de la pression interne de l'eau P_e .

2.2. Adhésion de l'eau capillaire aux parois du pore : le film d'adsorption

Une goutte d'eau déposée sur une surface solide sèche va chasser le gaz initialement présent à la surface et va s'étaler sur le solide dans une certaine mesure, dépendante de la mouillabilité de cette surface solide. Lorsque l'étalement cesse, la goutte présente un angle de contact Θ avec la surface du solide (Figure 4). Un angle aigu signifie que le liquide est mouillant et que les affinités adhésives entre le solide et le liquide sont fortes comparées aux forces cohésives internes du liquide et comparées à l'affinité entre le solide et le gaz. Un angle de contact nul caractérise un mouillage complet de la surface solide par le liquide et au contraire, à partir d'un angle de 90° , il y a un rejet du mouillage par la couverture de gaz du solide. Dans ce cas la surface est qualifiée d'hydrophobe. Dans le cas d'une goutte à la surface du solide, en équilibre avec le gaz et le solide, la somme des forces causées par les tensions de surfaces des trois phases est nulle. La loi d'Young-Dupré permet de relier les tensions interfaciales de ces trois phases en contact :

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LG} \times \cos \Theta = \gamma_{SG} \quad (1.9)$$

γ_{SL} est la tension interfaciale solide-liquide, γ_{LG} est la tension interfaciale liquide-gaz, γ_{SG} est la tension interfaciale solide gaz.

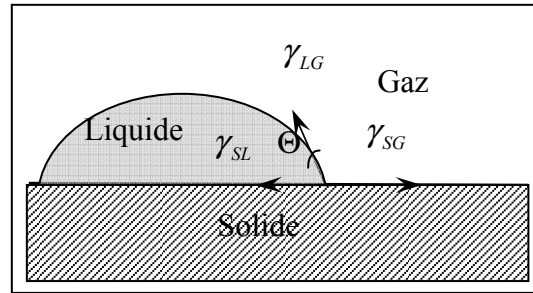


Figure 4. Interface triple solide-liquide-gaz

La présence de films d'adsorption, entre le solide et l'eau capillaire ou l'eau de la goutte est décrite par de nombreux auteurs (Churaev, 2000 ; Law 2001). L'eau capillaire n'est donc jamais directement en contact avec le solide mais prend comme point d'ancrage les films d'adsorption (Figure 5).

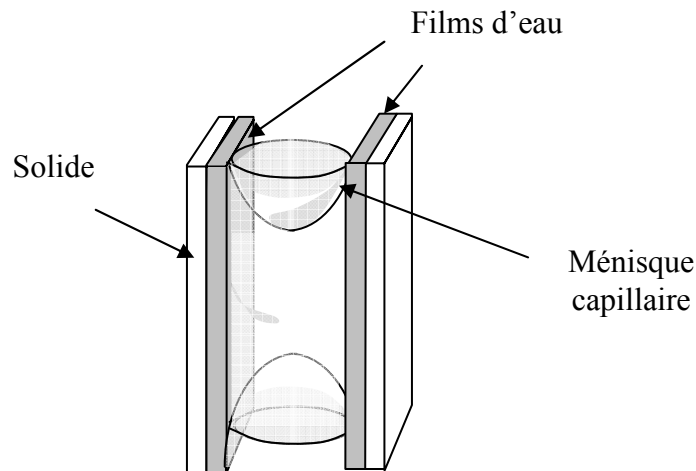


Figure 5. Représentation schématique du raccordement d'un film mince de condensation à un ménisque capillaire.

Dans le film, les interactions entre molécules d'eau ne déterminent plus seules les propriétés du liquide. S'y ajoutent les forces d'adhésion relatives aux interactions physiques entre molécules d'eau et la surface des minéraux. Les propriétés de l'eau adsorbée ne peuvent donc plus être calculées par l'équation d'état. De plus, ces interactions jouent un rôle particulier dans la détermination des tensions de surface de l'eau et dans l'expression directe de sa pression interne. Le film d'adsorption est un feuillet d'eau immobile en contact avec le solide qu'on ne décrira pas thermodynamiquement au cours de ce travail, mais dont il faut toujours garder en mémoire l'existence, puisque c'est à son niveau que se réalise concrètement l'interaction solide-solution.

3. Du pore au profil de sol

Le ménisque capillaire à l'équilibre vérifie les conditions d'équilibre mécanique de Laplace et d'équilibre physico-chimique de Kelvin. La formation de l'eau capillaire dépend donc de l'état de sécheresse du sol (HR) et de la distribution de la taille des pores (rayon) dans le sol. Après avoir défini la rétention capillaire au niveau d'un pore idéalement cylindrique, il s'agit d'intégrer cette vision de rétention capillaire à l'échelle du milieu poreux qu'est le profil de sol.

3.1. Représentation schématique du milieu poral : l'approche capillaire

Concrètement dans un sol, il existe une certaine hétérogénéité de la taille des pores. De ce fait, la représentation simultanée des différentes tailles de pores a donné naissance au modèle de "Bundle of Cylindrical Capillaries" (BCC) (Millington et Quirk, 1961 ; Mualem, 1976) : les pores y sont représentés par une série de cylindres capillaires non connectés (Figure 6. A).

Ici, plusieurs pores de rayons de courbure différents définissant ainsi différentes pressions, coexistent dans le même milieu (Figure 6.A), éventuellement hors équilibre matriciel (par exemple, si l'HR varie fortement d'un pore à l'autre). Si on connecte les différents cylindres, cela permet un établissement rapide de l'équilibre hydraulique entre les pores (Figure 6. B et C), et très vite il ne règne qu'une succion d'équilibre au sein du milieu poreux. Pour un potentiel matriciel donné, une portion des cylindres interconnectés est complètement remplie d'eau, alors que les plus gros pores sont complètement vides (Tuller et Or, 2005).

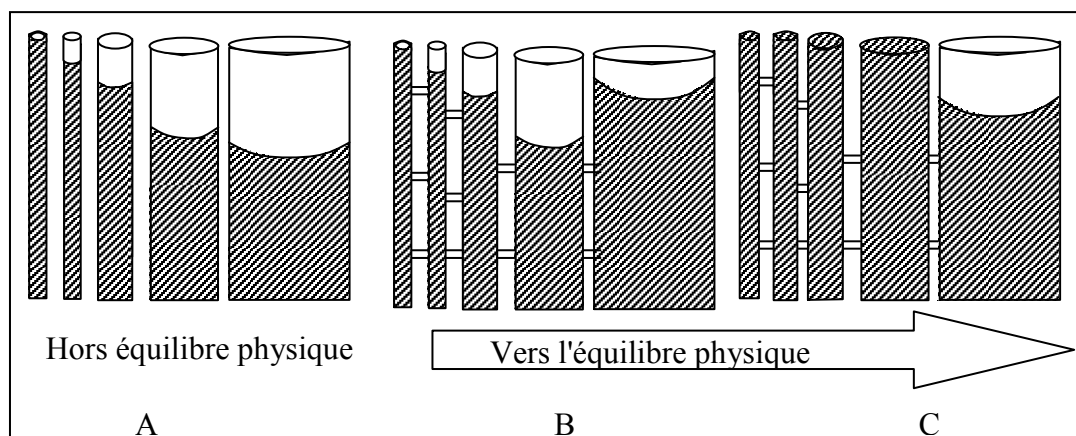


Figure 6. Représentation de capillaires cylindriques en série, non connectés (A), connectés (B) hors équilibre physique et connectés à l'équilibre (C) (Modifié de Iwata et al., 1995).

La connexion ou la non-connexion des pores dans le sol vont dépendre de la nature des matériaux et de leur agencement dans le sol. Ainsi dans un sable grossier à particules

homogènes, le modèle BCC connecté sera le plus approprié. Les pores de plus grandes tailles vont régir les équilibres de succion dans le profil, et le système est vidangé rapidement lorsque la succion critique (de vidange) est atteinte.

La méthode par porosimétrie à mercure est généralement employée pour déterminer la distribution de la taille des pores dans un échantillon représentatif du sol. Un liquide non mouillant (mercure) est introduit dans un échantillon préalablement sec par application d'une pression par palier (e.g. du Gardin *et al.*, 2002). A chaque palier de pression correspond un volume occupé par le mercure à une gamme de diamètres de pores donné (Danielson et Sutherland dans Klute, 1986).

La capacité de rétention de l'eau d'un sol, c'est-à-dire l'intensité avec laquelle elle est retenue, peut être mesurée. On l'exprime généralement par le potentiel matriciel Ψ_m , paramètre qui exprime la ténacité à laquelle l'eau est retenue dans le sol, expression directe de la différence de pression entre la pression atmosphérique et la pression interne de la solution capillaire $P_{solution}$ selon l'équation suivante :

$$\Psi_m = \Delta P = P_{solution} - P_a \longrightarrow P_{solution} = \Psi_m - P_a \quad (1.10)$$

La mesure de potentiel matriciel s'accompagne d'une mesure de volume d'eau associé : c'est la relation Ψ (potentiel) - θ (teneur en eau) qui décrit le contenu en eau du sol pour le potentiel matriciel correspondant (Childs, 1947 ; Klute, 1986 ; Bruce et Luxmoore, 1986).

Le gros avantage du potentiel matriciel est qu'il s'agit en fait d'un paramètre continu entre zone non saturée et zone saturée. Lorsqu'on s'éloigne du niveau piézométrique (NP), le potentiel matriciel diminue au-dessus et devient négatif, il est nul au NP, et devient positif (appelé alors potentiel de submersion) lorsqu'on s'enfonce en -dessous. (cf. discussion de la Figure 7 ci-après).

Mais avant tout, il est nécessaire de définir le potentiel total Ψ_{tot} de l'eau du sol afin de comprendre l'importance quantitative du potentiel matriciel dans l'expression du potentiel total de l'eau du sol.

3.2. Relation $\Psi_{tot}(\theta)$

Le potentiel total de l'eau est défini comme étant la quantité de travail fournie ou l'énergie potentielle stockée par unité de volume, pour déplacer, à la pression atmosphérique, une masse d'eau donnée de façon réversible et isothermale de son état de référence (eau libre et pure à interface plane à une élévation donnée) dans un état capillaire (eau, solvant d'une solution, à interface concave vers l'air) (Hillel *et al.*, 1998 ; Tindall et Kunkel, 1999). Le

potentiel de l'eau du sol est donc une énergie potentielle par unité de volume ($J.m^{-3} = N.m^{-2} = Pa$), somme des propriétés intrinsèques à l'eau du sol et à ses interactions chimiques et physiques avec son environnement.

La quantification de l'état énergétique de la phase liquide retenue dans le sol est décrite par Buckingham (1907) (cité par Kara, 1998) en un point donné du milieu par la somme de potentiels indépendants (éq. 1.11) qui varient avec les caractéristiques physico-chimiques du milieu (chimie, température, pression,...) pour un système isotrope sans effet d'hystérésis (Kara, 1998).

$$\Psi_{tot} = \Psi_g + \Psi_p + \Psi_m + \Psi_o + \dots \quad (1.11)$$

où Ψ_{tot} est le potentiel total de l'eau retenue dans le sol, Ψ_g est le potentiel gravitationnel, Ψ_p est le potentiel de pression (ou pression hydrostatique), Ψ_m Potentiel matriciel du sol (influence des phénomènes d'adhésion-cohésion de l'eau), et Ψ_o est le potentiel osmotique (influence de la composition chimique de la solution du sol et sa teneur en sels). Les points de suspensions signifient que des termes additionnels sont théoriquement possibles. Pour exemple, le potentiel pneumatique Ψ_a représente l'influence de la pression de la phase gazeuse exercée sur la phase liquide. Il est défini comme le changement d'énergie libre par unité de volume d'eau résultant d'un changement de pression d'air à l'état de référence (pression atmosphérique), à la pression d'air régnant dans le sol. Cet effet est généralement négligé car la pression atmosphérique ne varie pas drastiquement dans l'atmosphère du sol.

3.2.1. Le potentiel gravitationnel

Tout objet à la surface de la terre est soumis à la force gravitationnelle égale au poids du corps, produit de la masse par l'accélération gravitationnelle. Pour extraire ce corps de cette attraction, un travail doit être fourni et ce travail est stocké sous forme de l'énergie potentielle gravitationnelle Ψ_g . Ce potentiel dans les sols est déterminé en chaque point par l'élévation z du point relatif à un niveau de référence arbitraire (généralement, surface du sol ou niveau piézométrique).

$$\Psi_g = \rho_e g z \quad (1.12)$$

ρ_e est la densité de l'eau et g la constante d'accélération gravitationnelle. Ce potentiel est indépendant des conditions de pression et de chimie du sol et dépend uniquement de l'élévation relative.

3.2.2. Le potentiel de pression

Le potentiel de pression est positif lorsque la pression de l'eau du sol est supérieure à la pression atmosphérique et négatif lorsqu'elle lui est inférieure. Le potentiel de pression sera donc positif sous une surface d'eau libre alors qu'une eau dans un capillaire est caractérisée par un potentiel de pression négatif.

a. Le potentiel de submersion

Dans le cas d'un potentiel de pression positif, le potentiel est appelé potentiel de submersion. La pression hydrostatique de l'eau en référence à la pression atmosphérique est :

$$P = \rho_e gh \quad (1.13)$$

h est la charge piézométrique, hauteur d'eau entre la surface d'eau libre et la profondeur de submersion. Le potentiel de submersion est l'énergie potentielle par unité de volume et est donc égal à la pression hydrostatique : $\Psi_p = P$

b. Le potentiel matriciel

Contrairement à la zone saturée en eau où l'eau s'écoule sous l'influence de la gravité la présence des interfaces eau - air et eau - solide permet à l'eau des sols d'être retenue contre les forces gravitationnelles et/ou évaporatoires dans un état capillaire. Concrètement la pression capillaire est une pression de nature hydrostatique qui décroît avec l'éloignement au niveau piézométrique en suivant l'équation (1.13), avec h négatif (ascension). Ceci est valable dans le cas d'une colonne capillaire continue depuis le niveau de référence (NP) jusqu'à une certaine hauteur h . D'autre part, la pression décroissante du liquide doit vérifier deux conditions simultanées pour que le ménisque capillaire soit stable. La première est mécanique, c'est la loi de Young-Laplace : le rayon du pore doit être suffisamment petit en prenant en compte la tension de surface de l'eau liquide (cohésion de l'eau liquide pour elle-même) et l'angle de contact du ménisque avec la surface solide (adhésion de l'eau liquide sur le solide). On peut donc écrire la relation suivante :

$$\Psi_m = \frac{2\gamma}{R'} = \rho_e gh \text{ avec } h \text{ négatif} \quad (1.14)$$

Il est donc bien clair que, du point de vue mécanique, la capillarité résulte d'une combinaison adhésion-cohésion. La deuxième condition d'équilibre est physico-chimique, c'est la loi de Kelvin : la pression de vapeur en équilibre avec un ménisque capillaire est plus basse que la pression de vapeur saturante. Le potentiel matriciel dépend alors du rapport de la pression

partielle de vapeur d'eau sur la pression de vapeur saturante, autrement dit de l'humidité relative de l'air ambiant du sol.

$$\Psi_m = RT \ln(p_{vap} / p^o) = RT \ln(HR / 100) \quad (1.15)$$

3.2.3. Le potentiel osmotique

Le potentiel osmotique des solutions électrolytiques peut être calculé en utilisant les relations entre les coefficients osmotiques et les succions osmotiques. Ces coefficients sont disponibles dans la littérature pour différentes solutions salines. La relation de Lang (1967) (éq. 1.16) donne l'expression du coefficient osmotique Φ d'une solution saline mono électrolytique donnée en fonction de l'activité de l'eau, donc du rapport p_{vap}/p_0 (HR/100) (Bulut *et al.*, 2001).

$$\Phi = \left(\frac{-\rho_e}{\nu C M_{H_2O}} \right) \ln \frac{p_{vap}}{p_0} \quad (1.16)$$

ν est le nombre d'atomes composant la molécule ou le sel, M_{H_2O} est la masse molaire de l'eau (g.mol^{-1}), C = concentration du sel considéré ($\text{mol.kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$).

En considérant la loi de Kelvin (éq. 1.7) et la relation précédente (éq. 1.16), on obtient une expression du potentiel osmotique Ψ_o en fonction du coefficient Φ :

$$\Psi_o = -\nu \cdot R \cdot T \cdot C \cdot \Phi \quad (1.17)$$

Ainsi en appliquant l'équation 1.17 dans le cas d'une solution saline de NaCl à 0,01 M à 20°C, on obtient une pression osmotique équivalente à environ à 0,05 MPa.

Finalement, si on considère une solution du sol peu salée en zone non saturée en eau, l'expression 1.11 du potentiel total devient :

$$\Psi_{\text{tot}} = \Psi_g + \Psi_p; \Psi_p \text{ étant égal à } \Psi_m \text{ en ZNS} \quad (1.18)$$

3.3. Expression quantitative du potentiel de l'eau du sol

La capacité de l'eau du sol à se déplacer d'un point à un autre du milieu poreux, dépend du potentiel total de l'eau. Il existe différents types d'eau dans le sol qui se distinguent par leur capacité à participer à l'écoulement. Ainsi l'eau soumise au potentiel gravitationnel est l'eau libre s'écoulant librement dans le sol jusqu'à la nappe phréatique. Elle est soumise à une pression identique ou très proche de la pression atmosphérique. L'eau pendulaire soumise au potentiel matriciel et/ou aux forces de surfaces des solides, ne s'écoule pas librement. Elle est

soumise au potentiel matriciel qui la retient dans le sol. Sa pression interne est donc inférieure à la pression atmosphérique comme nous l'avons vu plus haut.

Le potentiel de l'eau du sol peut s'exprimer également en énergie par unité de masse, autrement dit équivalent à la charge d'eau, qui est la hauteur d'une colonne de liquide correspondante à une pression donnée. On peut ainsi facilement caractériser l'état de l'eau du sol en termes de charge de potentiel totale H .

L'expression (1.19) permet d'introduire la notion de continuité de potentiel de pression d'un milieu non saturé à un milieu saturé en eau.

$$H = H_p + H_g \quad (1.19)$$

H_p est la charge de pression (mètres) et H_g est la charge gravitationnelle (mètres).

Les nombreuses expressions décrivant le potentiel de l'eau sont équivalentes et chacune d'elles peut être exprimée en fonction d'une autre par relations simples. Ainsi on a les expressions générales suivantes :

$$\Psi = \frac{P_e}{\rho_e} \quad (1.20)$$

$$H = \frac{P_e}{\rho_e g} = \frac{\Psi}{g} \quad (1.21)$$

H est la charge totale (m), P_e est la pression (J.m^{-3}), ρ_e est la densité (kg.m^{-3}), Ψ est le potentiel (J.kg^{-1}) et g est l'accélération gravitationnelle (m.s^{-2}).

La thermodynamique décrit les états d'équilibres et les processus réversibles et peut permettre d'exprimer l'énergie de rétention et les forces agissant sur l'eau. L'équilibre hydraulique dans un sol est défini comme l'égalité des potentiels hydrauliques en tout point d'un système continu. Cela implique un temps nécessaire d'équilibration à partir duquel un mouvement d'eau s'amorce en partant des potentiels les plus forts vers les potentiels les plus faibles. D'après les lois de l'hydrostatique, un profil à l'équilibre montre donc une variation linéaire de la pression avec la profondeur. La charge de pression H_p est donc nulle (égale à la pression atmosphérique) à la surface d'eau libre de la nappe. En dessous, H_p croît linéairement avec la profondeur, au dessus, elle décroît (devient une succion) avec la cote, la charge gravitationnelle se comportant de façon inverse (Figure 7).

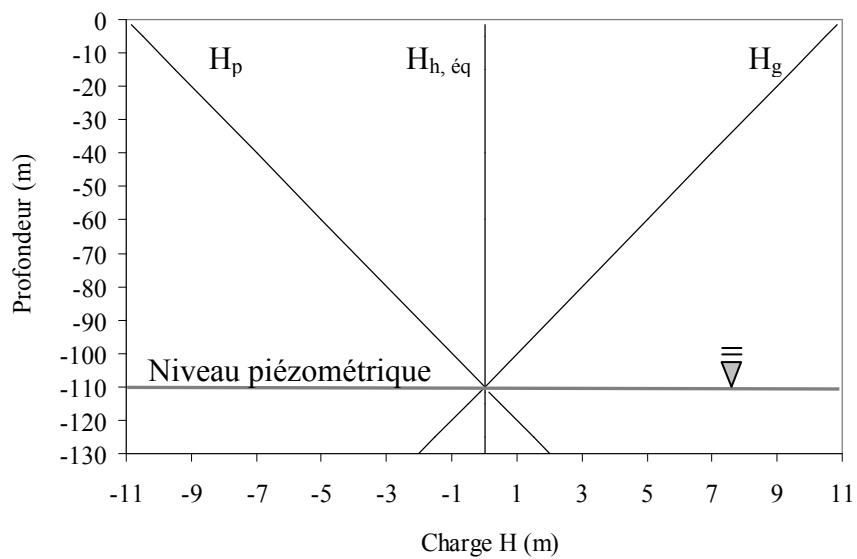


Figure 7. Charge hydraulique H à l'équilibre hydrostatique.

La somme des charges de pression est donc nulle et le système est à l'équilibre hydrostatique et respecte la loi de Pascal.

Pour donner un exemple concret, les données mesurées du site du désert d'Amargosa dans le désert du Mojave, Nevada USA, (Scanlon *et al.*, 2003), sont reportées en Figure 8. Le sol est un limon sableux avec des précipitations annuelles faibles (108 mm) et une épaisseur de ZNS élevée avec un niveau piézométrique à 110 m de profondeur. La référence pour le niveau d'élévation pour le calcul de la charge hydraulique se situe à la profondeur de la nappe.

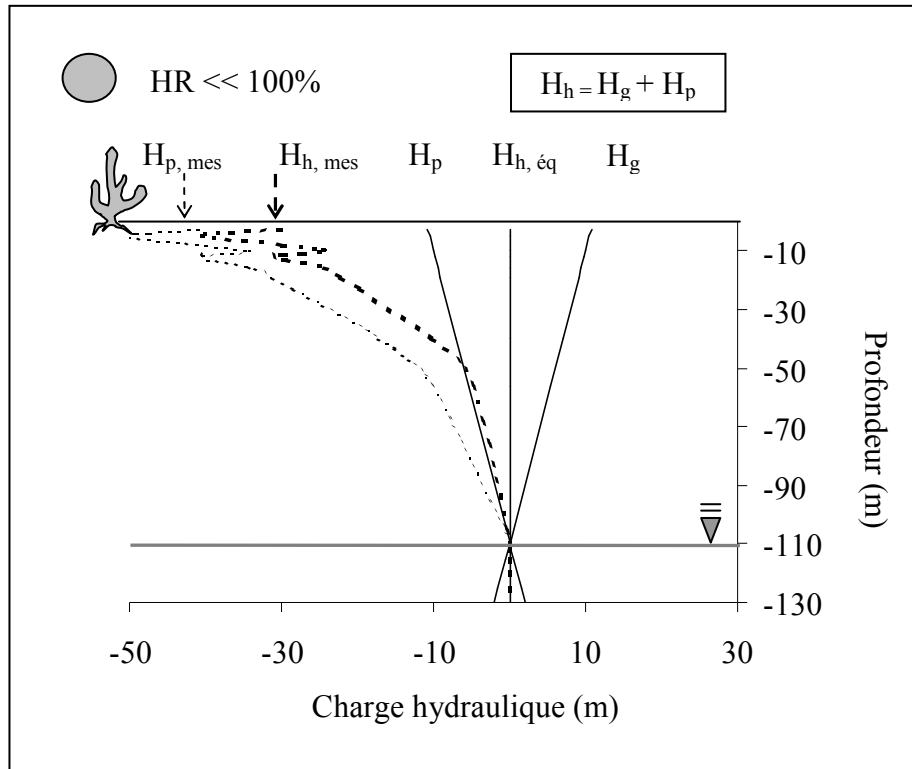


Figure 8. Charge hydraulique à l'équilibre hydrostatique et charge mesurée dans le désert du Mojave, site d'Amargosa (d'après les données de Scanlon et al., 2003) dans le continuum ZNS-ZS.

3.3.1. Interprétation du profil dans le cas d'une colonne d'eau continue

Si on raisonne en colonne d'eau continue, l'ascension capillaire est normalement conditionnée par la compensation hydrostatique exprimée par $\rho_e g h_c$. En combinant l'équation de Laplace (1.1) avec l'équation (1.21), on obtient l'importance de l'ascension capillaire donnée par la loi de Jurin (Figure 9):

$$h_c = 2\gamma \cos \alpha / g\rho_e r \quad (1.22)$$

Dans le cas de ce profil mesuré (Figure 8), la pression capillaire ne suivrait pas la décroissance hydrostatique prévue : l'eau du capillaire serait métastable vis à vis de la condition de Young-Laplace, c'est-à-dire que le potentiel matriciel serait trop faible pour une hauteur donnée, la colonne d'eau ne serait pas à l'équilibre de pression.

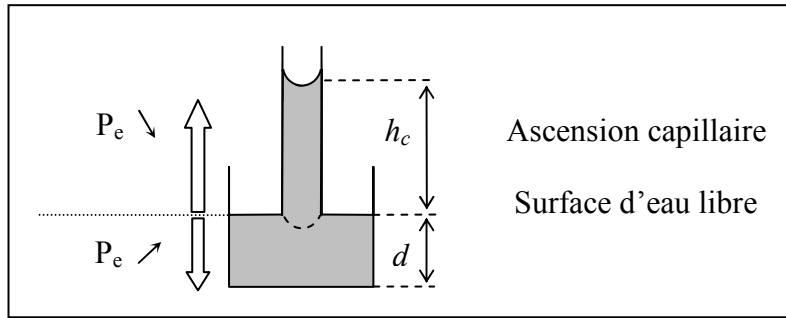


Figure 9. Illustration de la compensation de l'ascension capillaire par la pression hydrostatique.

3.3.2. Interprétation du profil dans le cas d'une rupture de la colonne d'eau

Une autre interprétation est possible car il est difficile d'imaginer que la colonne d'eau capillaire est continue pour des épaisseurs de ZNS pluri-métriques. Ainsi, l'épaisseur de la frange capillaire varie généralement de la dizaine de centimètres à l'ordre du mètre en fonction de la porosité du milieu (Ronen *et al.*, 1997). On peut donc légitimement supposer que, dans la partie supérieure du sol, les capillaires se trouvent sous forme de « lentilles » d'eau isolées sans lien hydraulique direct avec le niveau piézométrique. Autrement dit, l'eau capillaire condense localement dans les pores en équilibre avec l'atmosphère environnante (Mercury, 2004). Après imbibition du profil (Figure 10.A.) et départ (éventuel) de l'eau gravitaire, des capillaires non connectés se forment au-dessus de la frange capillaire (Figure 10.B).

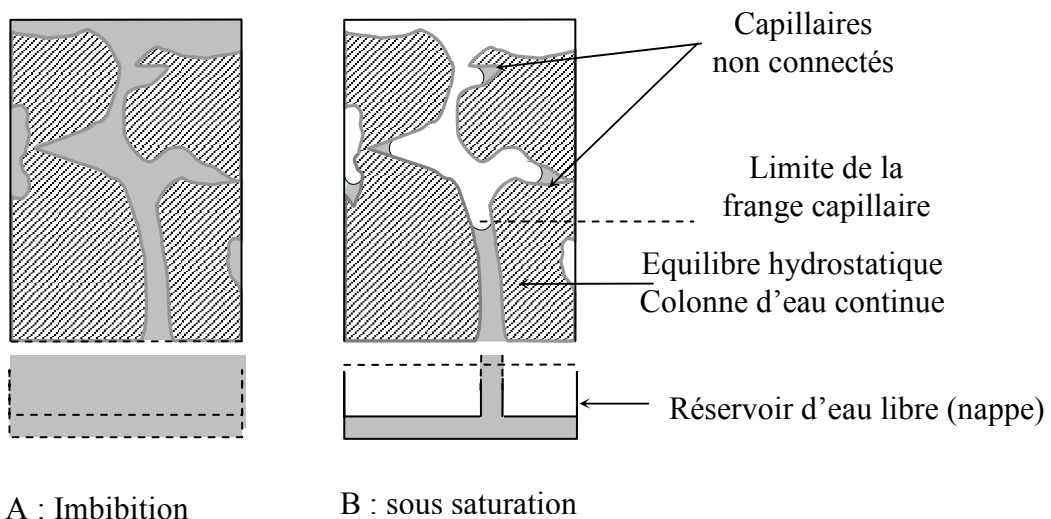


Figure 10. Illustration des différents modes de création de capillaires dans un profil non saturé en eau après imbibition.

Dans le cas du profil mesuré (Figure 8), le potentiel de l'eau des capillaires non connectés dépend seulement de l'HR locale du sol selon la loi de Kelvin, de la taille des pores capillaires, mais la loi de Jurin n'est plus vérifiée car elle n'a plus de raison d'être. La charge hydrostatique totale n'est donc plus directement proportionnelle à l'élévation et le profil de charge total s'éloigne de façon très importante du profil d'équilibre.

Ces approches montrent qu'il n'est pas évident de faire une représentation concrète de la répartition de l'eau dans les sols.

3.3.3. *Amorce du mouvement de l'eau dans le profil de sol non saturé: le plan de flux nul*

La Figure 8 permet de comparer les profils de charge hydraulique totale dans le cas de l'équilibre hydrostatique ($H_h = 0$) et dans le cas d'une variation de la charge totale avec la profondeur et avec la charge matricielle.

Le plan de flux nul est défini comme une zone d'inversion de la tendance à l'écoulement causé par les gradients de potentiel de pression. Si on raisonne en termes de potentiel total, on définit mathématiquement le plan de flux nul de la manière suivante :

$$\frac{\partial \Psi_{tot}}{\partial z} = 0 \quad (1.23)$$

Cette condition mathématique correspond au changement de direction de la charge dans le profil à une profondeur donnée. Si $\frac{\partial \Psi_{tot}}{\partial z} < 0$ au-dessus du plan et $\frac{\partial \Psi_{tot}}{\partial z} > 0$ en dessous du plan, le plan de flux nul est divergent (PFND) et le mouvement de l'eau s'amorce vers le haut au-dessus du plan et vers le bas en dessous du plan. Dans le cas contraire, le plan de flux nul est convergent (PFNC) et le mouvement de l'eau s'amorce vers le bas au-dessus du plan et vers le haut au-dessous du plan (Zhou *et al.*, 2004). La Figure 11 est un agrandissement de la Figure 8 et permet de distinguer trois plans de flux nuls dans le profil du désert d'Amargosa, l'un divergent, les deux autres convergents.

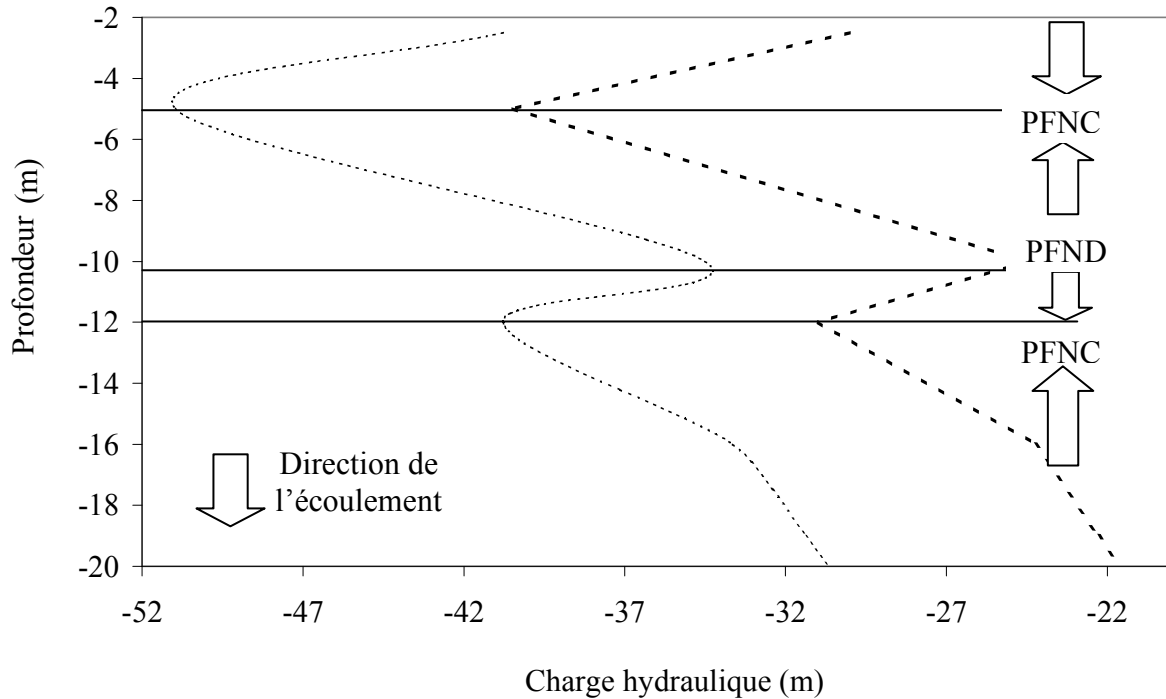


Figure 11. Détermination des plans de flux nuls dans le désert d'Amargosa.

Le mouvement de l'eau dans les sols non saturés peut être déterminé à partir de la mesure des potentiels de pression et en utilisant la méthode des plans de flux nuls.

3.3.4. Conclusion

L'étude comparative des profils hydrostatiques à l'équilibre et mesuré permet de déterminer le rôle majeur du potentiel matriciel en ZNS au point de vue de l'écoulement et des processus moteur de la rétention. L'écart à l'équilibre hydrostatique permet en effet d'introduire la notion d'hétérogénéités de potentiels au sein du même profil de sol en considérant des « patchs » d'eau capillaire déconnectés de la frange capillaire répondant à l'équilibre chimique de Kelvin et mécanique de Laplace. La variation des directions de l'écoulement matérialisée par les PFN, permet d'ailleurs de considérer la forte hétérogénéité du sol en termes de potentiels matriciels.

3.4. Effets de la structure et de la texture des sols sur la teneur en eau

L'hétérogénéité des sols au niveau granulométrique est un facteur déterminant en ce qui concerne la rétention en eau. Les courbes de rétention en eau décrivent le comportement de l'eau dans les milieux poreux humides en fonction du potentiel matriciel à l'équilibre hydraulique supposé (Wraith et Or, 2001). La mesure de l'énergie libre de l'eau du sol est basée sur la mise à l'équilibre d'un dispositif de mesure avec cette eau.

La Figure 12 représente les courbes de rétention en eau caractéristiques de sols de différentes textures (sable, limon silteux, limon sableux). Les différentes pentes des courbes résultent de la distribution de la taille des pores caractéristique de chaque type de sol : plus le spectre de taille de pores est étendu, plus le milieu conserve d'eau lorsque Ψ_m diminue (sous l'influence de la diminution d'HR).

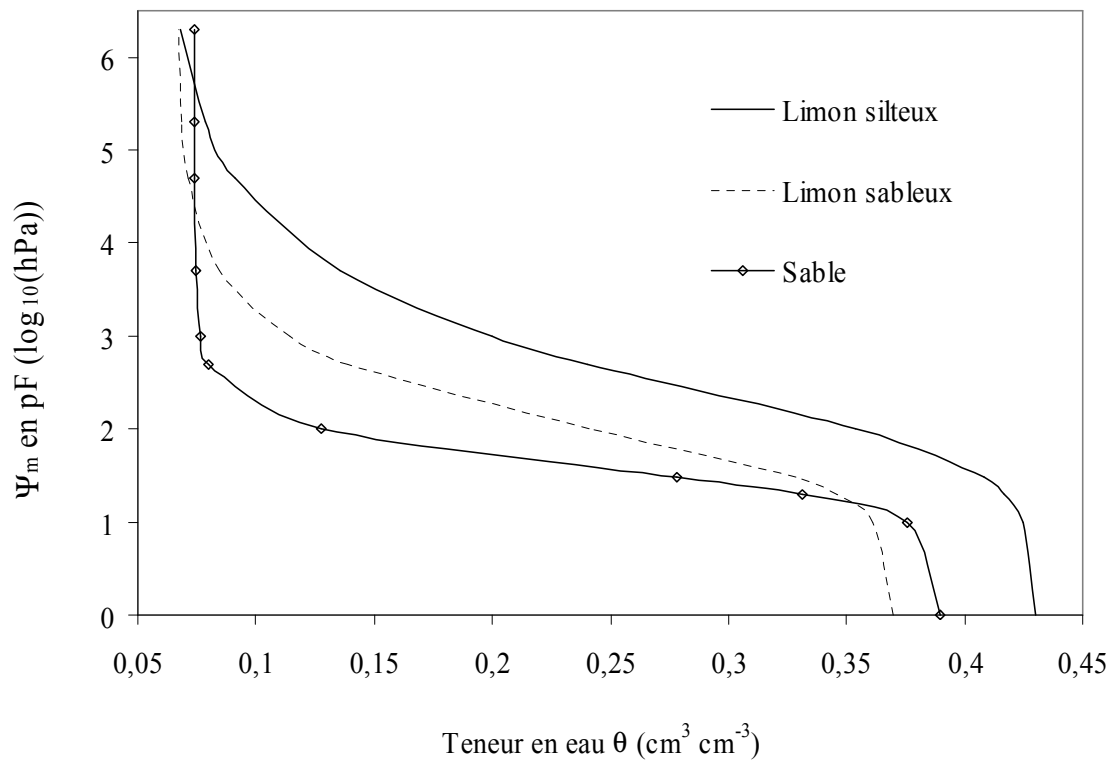


Figure 12. Courbes de rétention en eau de différents types de sol d'après le modèle de van Genuchten (1980) et les données de Tuller et Or (2004).

La quantité d'eau retenue dans les sols est fortement dépendante des effets de capillarité et de distribution de la taille des pores dans les gammes de succions moyennes et devient de plus en plus dépendante de l'adsorption dans les gammes de fortes succions. La structure et la texture du sol sont les principaux facteurs de contrôle de la forme des courbes de rétention. Ainsi dans les sols riches en argiles, la rétention de l'eau est favorisée alors que dans les sols sableux, constitués de larges pores, une fois les pores les plus gros vidés, il ne reste qu'une faible quantité d'eau dans le sol. Un sol hétérogène présentant une grande diversité de tailles de pores, permet ainsi de retenir des quantités d'eau importantes sur une large gamme de succion.

L'étude de la courbe de rétention est basée sur l'analyse physique de la courbe de désorption ou de séchage de l'échantillon obtenue par déshydratation et de la courbe de sorption obtenue par hydratation progressive de l'échantillon. Les courbes d'hydratation et de séchage ne sont généralement pas identiques à cause du phénomène d'hystérésis (Basile *et al.*, 2003; Hillel *et al.*, 1998).

La courbe de rétention en eau subit un processus d'hystérésis car pour un même potentiel matriciel, la teneur en eau est plus importante pour la courbe de désorption que pour la courbe de sorption.

Lorsque le drainage d'un sol partiellement humide débute, ou lorsque le sol partiellement drainé est remouillé, la relation potentiel matriciel - teneur en eau décrit des courbes intermédiaires d'une branche principale à une autre (Figure 13).

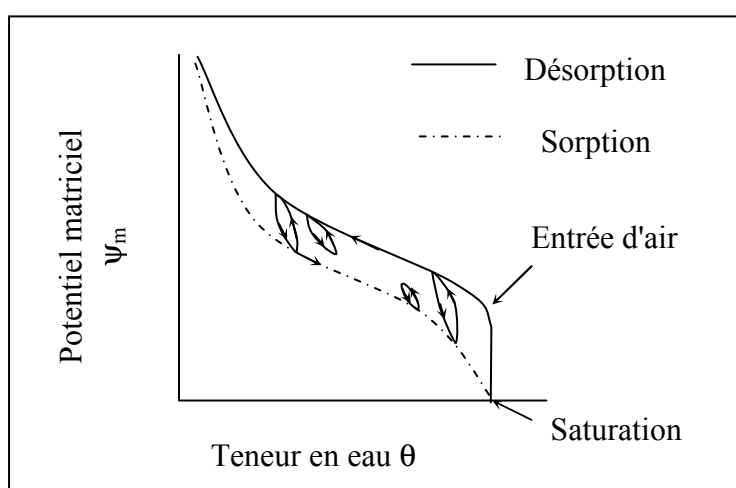


Figure 13. Représentation des transitions partielles et complètes entre les branches principales des courbes de sorption et de désorption (Modifiée de Hillel *et al.*, 1998).

Les causes de ce phénomène, dit d'hystérésis, sont :

- La géométrie non uniforme des pores (effet bouteille d'encre).
- Les effets d'angle de contact et du rayon de courbure sont plus importants dans le cas d'un ménisque avançant que dans le cas d'un ménisque reculant. Une teneur en eau donnée va donc donner une succion plus élevée en désorption qu'en sorption.
- Le piégeage de l'air réduit le contenu en eau d'un sol lors de l'imbibition.
- Les phénomènes de gonflement ou de rétrécissement déforment la structure du sol.

Ces phénomènes sont dus au passé d'imbibition ou de drainage de l'échantillon. Ils sont plus ou moins importants et sont souvent négligés. Pour deux sols de même nature et de même structure, les courbes caractéristiques de teneur en eau peuvent être différentes selon la

différence de passé de mouillage et de drainage des échantillons de sol. La courbe de désorption est la plus fréquemment étudiée (Hillel *et al.*, 1998) en raison de la plus grande facilité à reproduire des conditions de séchage d'un échantillon par rapport aux conditions de mouillage.

Les milieux poreux hétérogènes, à double porosité (milieux fracturés, agrégats), vont permettre de créer des zones isolées, microporales, se rapprochant du BCC non connecté. Le système s'éloigne de l'équilibre, le transfert de charge étant compromis par la non-connectivité du réseau. Le système assurera une vidange progressive de l'eau des pores à chaque palier de succion franchi (Figure 14).

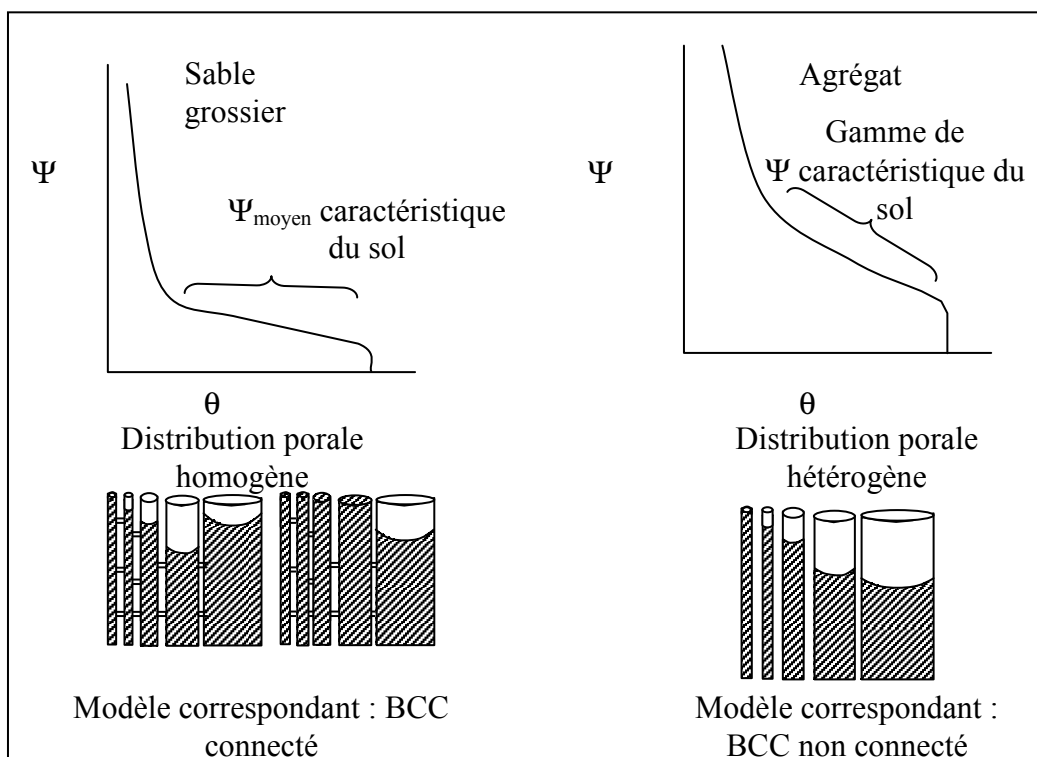


Figure 14. Illustration de l'impact de l'hétérogénéité de la distribution porale sur les courbes de rétentions.

La détermination de la distribution porale d'un échantillon de sol permet de caractériser les types de sol susceptibles de présenter des gammes plus ou moins étendues de succions élevées. Pour de faibles contenus en eau, le modèle BCC s'éloigne de la réalité physique du milieu poreux puisqu'il ne souligne pas l'existence des films d'adsorption, ni ne prend en compte la géométrie complexe des pores du sol. Plusieurs autres géométries de pores ont été proposées (Tableau 1) afin de rendre compte cette géométrie complexe (Perfect et Kay, 1995 ; Perrier *et al.*, 1996 ; Perfect, 1999) (Tableau 1).

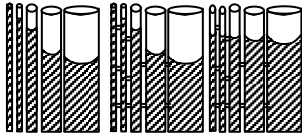
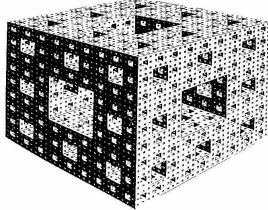
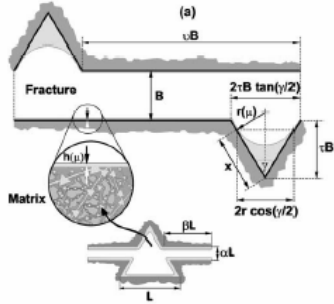
Modèle	Représentation	Référence
BCC		Millington et Quirck, (1961) ; Mualem, (1976)
Eponge de Menger		Perfect et Kay, (1995) ; Perrier <i>et al.</i> , (1996) ; Perfect, (1999) ; Perfect <i>et al.</i> , (2004)
Unit Cell Pore Space		Tuller <i>et al.</i> , (1999) ; Tuller et Or, (2002)

Tableau 1. Récapitulatif des représentations du milieu poreux non saturé en eau.

Même après vidange d'un pore non cylindrique pour un potentiel matriciel donné, ces géométries présentant des formes anguleuses, permettent encore de retenir l'eau sous forme de capillaires « coniques » alors que le cylindre serait complètement vide. Ces représentations permettent une meilleure conceptualisation de la spatialisation de l'eau capillaire dans le sol. Toutefois la complexité de la distribution de la taille des pores dans le sol est difficilement représentable. On ne sait pas la représenter ni même forcément l'observer/mesurer. Il est cependant évident que chaque recoin existant permet concrètement de placer un pont capillaire plus ou moins grand, donc de piéger un micro-volume d'eau. De ce fait, on voit bien que des volumes conséquents peuvent être présents dans le milieu sous forme de micro-volumes discontinus, en contact étroit avec la phase solide du sol. Avant d'évaluer les teneurs en eau qui pourraient exister à des succions élevées, voyons d'abord l'influence géochimique de l'état capillaire de l'eau.

4. Effet géochimique de la capillarité à l'échelle du pore

Les propriétés physiques de l'eau capillaire étant définies, il s'agit de considérer l'impact de sa pression inférieure à la pression atmosphérique sur ses propriétés thermodynamiques. Cette pression interne devient rapidement négative lorsque l'HR des sols (moteur de la « capillarisation ») devient inférieure à 100%. Le domaine des pressions négatives est limité par la courbe spinodale de l'eau, barrière de nucléation homogène de l'eau liquide, limite en pression et en température des états métastables des liquides (discutée en détail dans Mercury et Tardy, 2001 ; Mercury *et al.*, 2003) (Figure 15). L'eau capillaire est une eau métastable qui obéit à l'équation d'état (EoS) de l'eau liquide car son comportement thermodynamique est dominé par les interactions liquide-liquide décrites par l'EoS. Pour certains couples (Ψ_m, T), autrement dit (HR, T), l'eau liquide obéissant à l'EoS cavite (transition de phase rapide vers la vapeur) spontanément. Je rappelle qu'on peut avoir de l'eau d'adsorption qui persiste à des HR inférieures à celles caractérisant la courbe spinodale. En effet, elle subit l'influence de la surface solide proche, voire de la surface solide opposée (effet d'eau confinée) : du fait de ces interactions liquide-solide, son comportement se met à dévier et ne peut plus être prédit par l'EoS. Elle peut ainsi tout à fait persister même à des conditions où l'eau liquide volumique (comme l'est l'eau capillaire) ne le peut plus. En deçà de la spinodale, on peut avoir de l'eau liquide, y compris capillaire ; au-delà, un terme additionnel dû au solide est nécessaire (film d'eau, eau confinée).

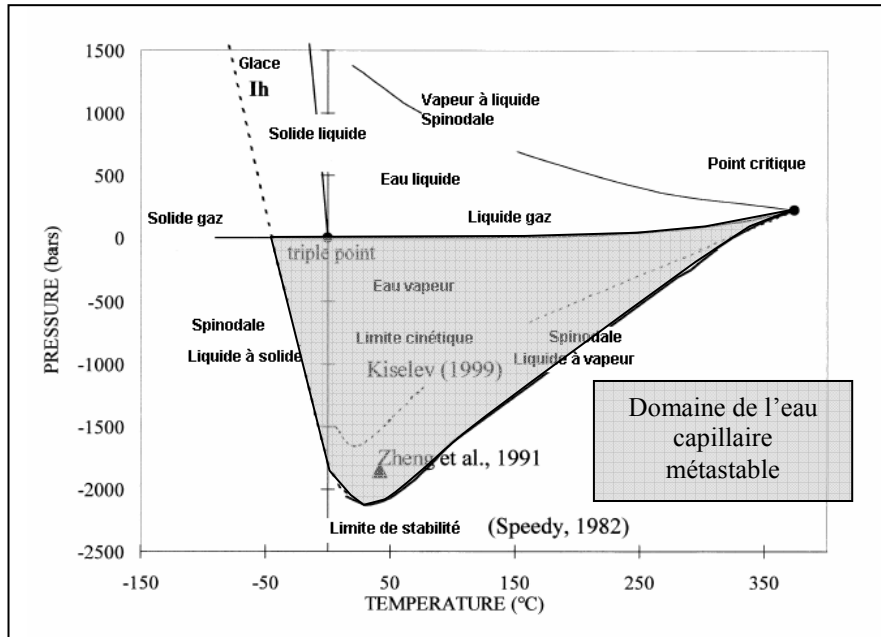


Figure 15. Limite de stabilité de l'eau pure en fonction de la pression et de la température (spinodale).

Le calcul des propriétés thermodynamiques de l'eau capillaire est donc limité par un potentiel matriciel "critique" $\Psi_{c(spi)}$ (-200 MPa à 25°C ; Mercury et Tardy, 2001) au-delà duquel nous pouvons proposer que l'eau présente en zone non saturée ne peut se trouver que sous forme de films d'eau adsorbés à la surface des minéraux.

4.1. Equilibres thermodynamiques et réactivité chimique des systèmes sous saturés en eau

Le formalisme utilisé pour décrire le comportement des propriétés thermodynamiques des espèces aqueuses dissoutes dans l'eau capillaire en fonction de la température et de la pression est le formalisme HKF-révisé également appelé modèle TH (Tanger et Helgeson, 1988 ; Shock *et al.*, 1992). La pression des solutés est supposée être à la même pression que le solvant car la solution est considérée comme un continuum physico-chimique sans interface pouvant générer localement une différence de pression. Pour renforcer cette idée, Tanger et Helgeson (1988) observent d'ailleurs que les propriétés des solutés sous pression sont largement dominées par celles du solvant.

Le modèle TH a été développé pour une application dans le domaine des pressions positives. Mercury *et al.* (2003), ont proposé et défendu la possibilité d'étendre les capacités de calculs du modèle au domaine des pressions négatives.

Concrètement, les propriétés de l'eau capillaire sont calculées (Lassin et Azaroual, 2001 ; Lassin *et al.*, 2003) en extrapolant l'équation de variation (P,T) ou (ρ ,T) de l'énergie libre de

Helmholtz (Wagner et Pruss, 2002)(Figure 16). La constante diélectrique de l'eau est calculée en fonction des conditions (P,T) selon l'équation développée par Fernández *et al.* (1997). Ces formalismes sont recommandés par l'International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS).

La variation des propriétés géochimiques des solutions liée à l'effet capillaire peut être décrite par la variation du potentiel chimique, reliée à température constante, par la relation de Gibbs-Duhem.

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_{T,n_i} = V \quad (1.24)$$

en intégrant l'équation (1.24), on a :

$$\mu_{H_2O}(P,T) = \mu_{H_2O}(P_0,T_r) + \int_{P_0}^P V dP \quad (1.25)$$

Dans le cas des solutions salines, les coefficients d'activité doivent être corrigés aussi bien que la variation de ces coefficients comme une fonction de la force ionique et la pression de la solution capillaire (Lassin *et al.*, 2005). Ceci implique que l'activité de l'eau capillaire pure est égale à l'unité en son état standard. Seule la salinité fait varier l'activité de l'eau et l'effet capillaire est exprimé à travers le terme mécanique VdP (1.25) de l'équation d'état. La base de travail est exactement la même que celle utilisée pour la zone saturée en eau (Lassin *et al.*, 2005).

$$RT \ln 10 \times \log\left(\frac{HR}{100}\right) = \int_{P_0}^{P_{liq}} V_{liq} dP + RT \ln a_{H_2O(\infty)} \quad (1.26)$$

Les solutions seront considérées comme infiniment diluées ($a_{H_2O} = 1$) dans la suite de ce travail et nous ne prendrons pas en compte la variation de l'activité de l'eau avec la salinité.

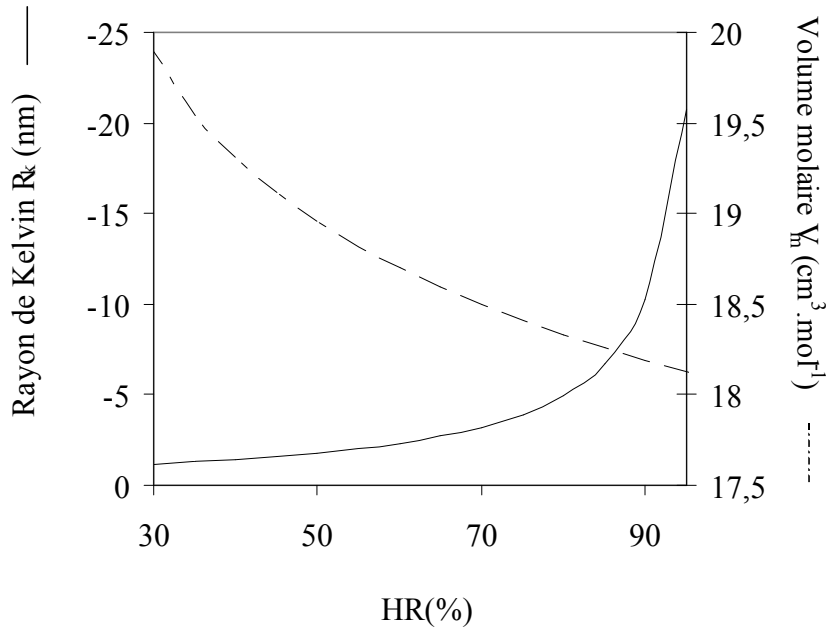


Figure 16. Variation du rayon de kelvin et du volume molaire V_m de l'eau capillaire en fonction de la pression à $T=298.15K$. La variation de la tension de surface en fonction de la pression est également prise en compte dans les calculs.

4.1.1. Interactions liquide-gaz

La loi de Henry décrit la distribution à l'équilibre des espèces volatiles entre le liquide et la phase gazeuse :

$$p_{\text{gaz}} = K \cdot C_{\text{espèces-aqueuses}} \quad (1.27)$$

p_{gaz} est la pression partielle, C est la concentration de l'espèce étudiée dans la phase aqueuse.

K est la loi d'action de masse de l'équilibre espèce aqueuse \leftrightarrow espèce volatile dans l'air.

La constante de Henry est donc :

$$k_H = \frac{p_{\text{gaz}}}{X_{\text{espèces-aqueuses}}} \quad (1.28)$$

p_{gaz} est la pression du gaz étudié et $X_{\text{espèces-aqueuses}}$ est la fraction molaire de l'espèce neutre dissoute.

Afin de caractériser le comportement des gaz en zone non saturée, il est nécessaire de considérer l'impact de la diminution de la pression interne de l'eau capillaire sur la constante de Henry (éq. 1.28) (Figure 17).

$$\ln \frac{k_H(T,P)}{k_H(T,1)} = -\frac{1}{RT} \int_1^P \Delta_R V_{T,P}^{\circ} \cdot dP \quad (1.29)$$

$\Delta_R V_{T,P}^\circ$ est la variation de volume de la réaction étudiée et dP le changement de pression de la solution relatif à la capillarité.

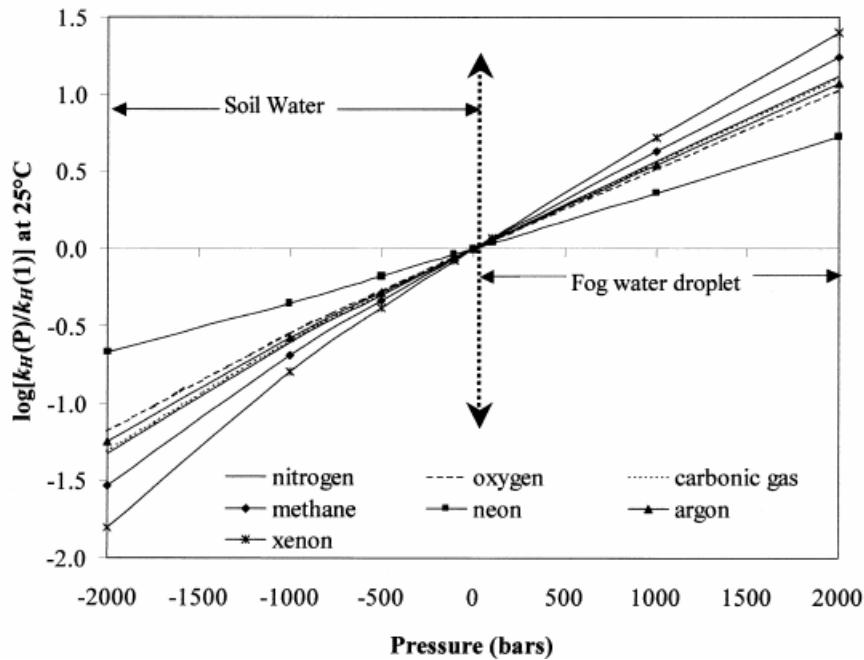


Figure 17. Constantes de Henry à 25°C en fonction de la pression vis-à-vis des constantes à 25°C, 0,1 MPa pour 7 gaz atmosphériques (d'après Mercury *et al.*, 2003).

La variation du volume en fonction de la variation de pression, a été calculée à toute pression en considérant la pression des espèces aqueuses, égale à celle de l'eau, et la pression partielle du gaz donnée dans l'air, ne changeant pas. La pression du gaz étant différentes de la pression de la solution et des solutés, de fait, le calcul est effectué en contexte anisobare. Le modèle TH (Tanger & Helgeson) a été choisi afin de calculer les variations de volume des espèces aqueuses en fonction de la pression capillaire (Lassin et Azaroual, 2001; Mercury *et al.*, 2003).

Les calculs réalisés pour quelques gaz montrent que l'eau capillaire les dissout mieux que l'eau libre. Certaines observations relevées par Mercury (2004) et Mercury *et al.* (2004) pour les gaz rares, les hydrates de gaz et le CO₂ sont compatibles avec ces calculs.

La zone non saturée pourrait donc avoir une capacité de stockage des gaz dissous plus importante que celle de l'eau libre prédite par la loi de Henry. Les faibles humidités relatives amplifient le phénomène de capillarité dans le sol, les conditions d'atmosphère sèches sont donc plus favorables au piégeage des gaz dans les conditions de surface (Figure 18).

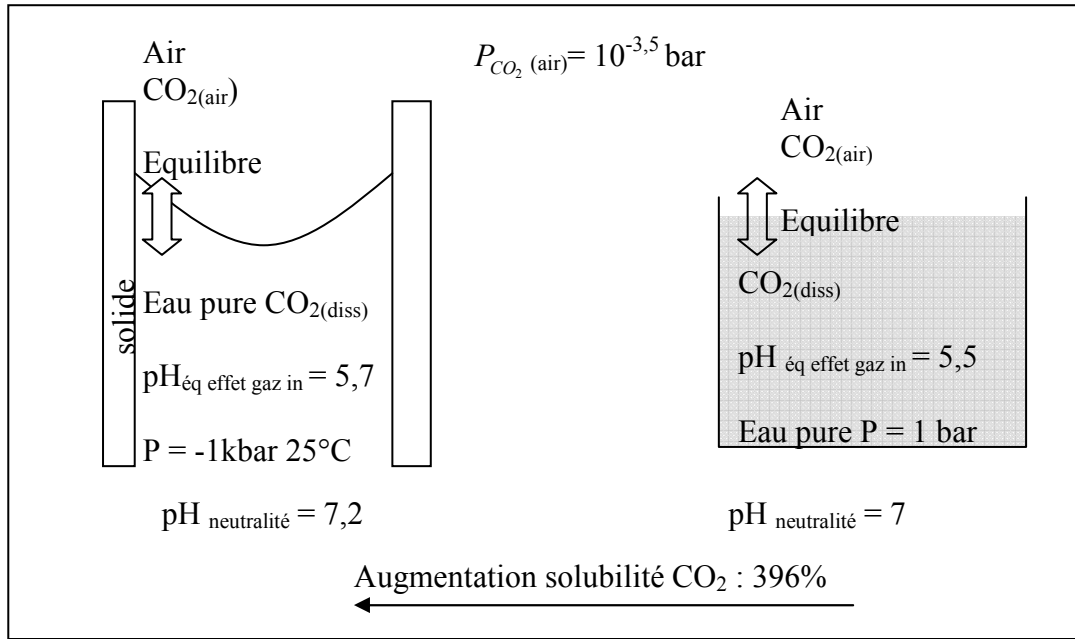


Figure 18. Variation du pH d'équilibre $CO_2(\text{air}) / CO_2(\text{diss})$ et augmentation de la valeur du pH de la neutralité avec la diminution de la pression interne de l'eau pure.

4.1.2. Interactions liquide-solide

De même que pour la constante réactionnelle de la loi de Henry, la constante réactionnelle dans le cas d'une réaction de dissolution-précipitation va dépendre de la variation de pression dans le système liquide solide. Ainsi pour la réaction suivante :



on a :

$$\ln \frac{K_P}{K^\circ} = -\frac{1}{RT} \int_1^{P_{\text{Solution}}} \Delta_R V \cdot dP \quad (1.31)$$

avec :

$$\Delta_R V = V_{\text{cat}} + V_{\text{an}} + V_Y - (V_X + V_{\text{eau}}) \quad (1.32)$$

Les volumes des espèces chimiques de la réaction (1.30) varient donc avec la pression capillaire. Ils subissent tous un étirement avec la baisse de l'HR. Dans le cas des solides, on peut affiner un peu plus le calcul. Si l'on développe l'équation (1.31), on a :

$$\ln \frac{K_P}{K^\circ} = -\frac{1}{RT} \left(\int_1^{P_1} (V_{\text{cations}} + V_{\text{anions}} - V_{\text{eau}}) dP + \int_1^{P_2} V_{\text{cristal}Y} dP - \int_1^{P_3} V_{\text{cristal}X} dP \right) \quad (1.33)$$

P_1 est la pression de la solution capillaire, P_2 et P_3 , les pressions des deux solides, que la pression soit capillaire ou non. Ainsi on définit plusieurs scénarios de conditions de pressions au sein du système liquide-solide :

En condition anisobare, la pression interne des minéraux est différente de la pression de la solution (comme dans le cas des gaz) alors que dans le cas isobare, la pression interne des minéraux est identique à la pression interne de la solution (comme dans le cas des espèces dissoutes).

Ces deux conditions peuvent être décomposées en 3 contextes distincts (Mercury *et al.*, 2003 ; Lassin *et al.*, 2005) :

- Cas 1 : Une phase minérale peut précipiter sur un minéral préexistant au contact de la solution permettant la précipitation, soumise à la pression capillaire. La phase néoformée sera soumise à la contrainte structurale de son substrat. Ce type de nucléation hétérogène induit donc un contexte anisobare, le substrat étant, selon le contexte, soit à la pression atmosphérique, soit à la pression lithostatique.
- Cas 2 : Une phase minérale peut précipiter au cœur de la solution capillaire de façon homogène. La phase néoformée est soumise à la pression capillaire. Le contexte est isobare.
- Cas mixte : les cristaux primaires sont à une pression différente de la solution capillaire (contexte anisobare), alors que les minéraux secondaires précipitent à la pression de la solution (contexte isobare).

4.2. Le code de calcul THERMO-ZNS

Le code de calcul THERMO-ZNS (Lassin *et al.*, 2003) a été développé pour calculer les propriétés thermodynamiques de l'eau, des espèces aqueuses, des minéraux et des gaz dans les systèmes capillaires. Ce logiciel est basé sur deux codes informatiques préexistants : « Supcrt92 » (Johnson *et al.*, 1992) et « Eqtest » (Span et Wagner, 2000). « Supcrt92 » permet de calculer les propriétés thermodynamiques standards dans le domaine de la zone saturée en eau et des domaines supercritiques. « Eqtest » calcule les propriétés thermodynamiques de l'eau dans les domaines de la zone saturée en eau et supercritique, en utilisant l'équation d'état la plus récente de Wagner et Pruss (2002). Dans THERMO-ZNS, le domaine d'application est étendu au champ de métastabilité de l'eau capillaire (Figure 19). Les nouvelles possibilités de données d'entrée par rapport à Supcrt92, sont l'HR, le choix du contexte de pression minéralogique et ainsi l'indication de la pression du minéral.

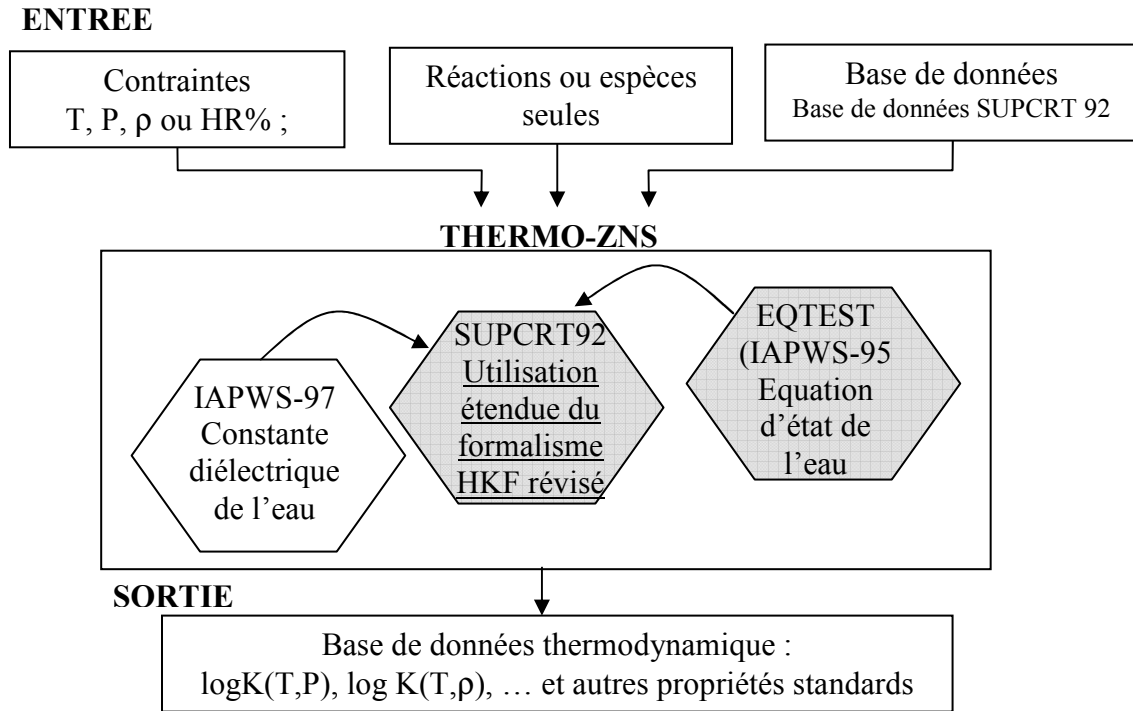


Figure 19. Schéma de la structure du logiciel THERMO-ZNS. Les cellules grisées représentent le noyau des codes informatiques existants utilisés pour construire THERMO-ZNS. Les lignes soulignées indiquent les unités modifiées à partir des codes préexistants (d'après Lassin et al., 2005).

La Figure 20 représente la variation de la constante thermodynamique K de dissolution de l'anhydrite (prise ici comme exemple) calculée à l'aide de THERMO-ZNS en fonction du potentiel matriciel Ψ_m (MPa).

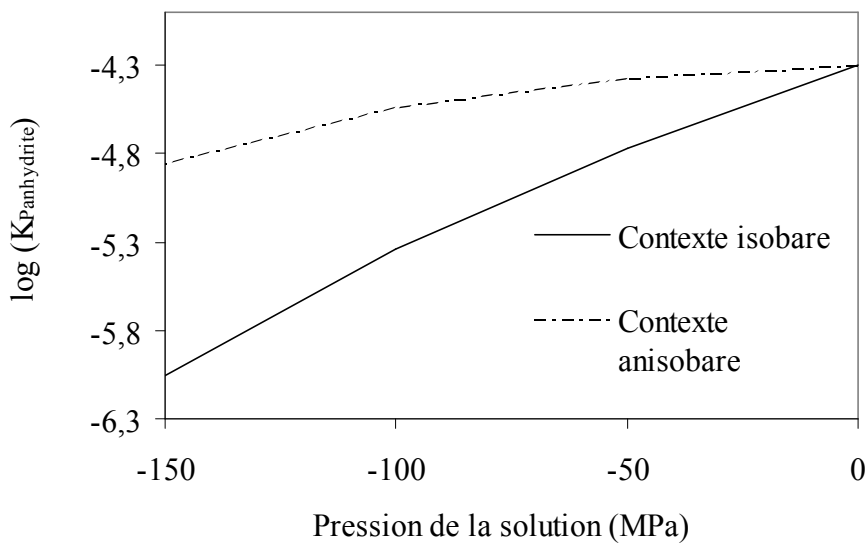


Figure 20. Constante de dissolution de l'anhydrite en fonction du potentiel matriciel et du contexte de pression.

La valeur de cette constante s'éloigne significativement de sa valeur à 0,1 MPa, c'est à dire que la variation est supérieure à l'erreur sur la valeur calculée, lorsque la succion atteint 20 MPa ($HR \approx 86\%$; $r \approx 7,3$ nm). La valeur minimale de succion Ψ_{min} , à partir de laquelle le système réactionnel se différencie thermodynamiquement du système en conditions saturées est ici de 20 MPa. Pour les conditions de surfaces ($T = 25^\circ C$), la quantité d'eau capillaire capillairement réactive sur l'anhydrite est donc celle associée à l'intervalle (-200 MPa; -20 MPa), c'est-à-dire le volume d'eau compris entre le potentiel matriciel critique $\Psi_{c(spi)}$ au-delà duquel l'eau capillaire ne peut exister, et le potentiel matriciel minimum Ψ_{min} , à partir duquel l'eau capillaire se différencie chimiquement de l'eau libre, pour le système étudié.

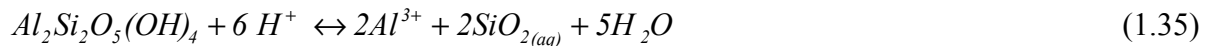
5. Géochimie des milieux capillaires

L'aspect calculatoire étant défriché, voyons les observations de terrain compatibles avec ces résultats. D'après les observations de Tardy (1969), Fritz et Tardy (1973), Nahon (1976), Tardy et Nahon (1985), les successions de précipitation de minéraux (paragenèses) dépendent fortement des conditions d'humidité et de distribution de la taille des pores. Au niveau micro-minéralogique, les phases à caractère hydraté (pôle humide) précipitent préférentiellement dans des pores de grande taille à une HR élevée (fort potentiel matriciel) et les phases anhydres (pôle sec) dans les pores de petites tailles pour des HR faibles (faible potentiel matriciel). Ceci est bien sûr compatible avec le fait que les grands pores ne contiennent pas d'eau en saison sèche, contrairement aux petits pores où des conditions arides n'engendrent pas d'évaporation mais une « capillarisation » intense de l'eau résiduelle. Mais ces observations à l'échelle de l'échantillon peuvent être étendues au niveau de l'horizon du sol. En effet l'HR du sol dépend classiquement de la saison, de l'éloignement à l'atmosphère, réservoir d'aridité, de la consommation d'eau par les plantes, De ce fait, les successions de paragenèses hydratées-anhydres sont assez prévisibles, on les appellera « normales ». Mais la présence de successions verticales anormales de paragenèses au sein des profils d'altération des roches granitiques à granitoïdes est fréquente. Ces inversions de paragenèses par rapport à une succession normale (cf. ci-dessous) ont été interprétées en terme d'extension ou de réduction des domaines de stabilité des minéraux en fonction de l'activité de l'eau dans un premier temps (Tardy et Nahon, 1985 ; Tardy et Novikoff, 1988) et par la diminution de la pression interne des solutions capillaires (diminution de l'HR) dans un deuxième temps (Mercury et Tardy, 2001 ; 2004, Mercury *et al.*, 2003, Lassin *et al.*, 2005).

5.1. Expression de l'effet de capillarité dans les profils d'altération des milieux granitiques : système ouvert

5.1.1. Evolution des profils normaux

L'altération des plates formes d'arènes granitiques ou métamorphiques peut conduire à l'altération complète des minéraux primaire (hormis le quartz) sur une grande épaisseur. Les cations basiques et la silice sont libérés et l'accumulation relative des éléments conduit à la néoformation de cristaux tels que l'alumine (gibbsite), et les hydroxydes de fer cristallins (goethite et hématite). Les argiles de type 1/1 (kaolinite) sont entièrement néoformées et résultent de la recombinaison de l'alumine et de la silice restante (Duchaufour, 2001). Prenons ainsi le système chimique $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ correspondant au système chimique simplifié de l'altération d'une roche riche en aluminosilicates, trois domaines peuvent être distingués en fonction de la précipitation des minéraux néoformés : un domaine de précipitation précoce de la gibbsite (bauxitisation), un domaine de dissolution congruente de la kaolinite et enfin un domaine de précipitation précoce du quartz (podzolisation) correspondants aux équations 1.34 à 1.36.



Ce type d'altération intense à dominante géochimique conduit à la création d'un sol dit ferrallitique. La distribution des minéraux néoformés est généralement rattachée à une séquence de stabilité thermodynamique qui se différencie verticalement de haut en bas, au fur et à mesure de la percolation des solutions et de leur saturation progressive vis-à-vis de ces minéraux. Ainsi, Fritz et Tardy (1973) considèrent un profil d'altération fictif de kaolinite exempt de quartz surmonté d'un horizon gibbsitique soumis à l'altération d'une eau météorique peu chargée. La gibbsite du sommet se dissout la première. Cette solution rencontre l'horizon de kaolinite qui se dissout à son tour. La lixiviation préférentielle de la silice par rapport à l'aluminium conduit à la précipitation de gibbsite. La quantité de silice augmente avec la profondeur jusqu'à ce que le domaine de stabilité de la kaolinite soit atteint et que le minéral précipite. Pour des profils riches en quartz, les teneurs en quartz de la lithomarge de kaolinite influencent le bilan de la réaction et le temps nécessaire à la formation de l'horizon gibbsitique mais ne changent rien à la succession des horizons : gibbsite pure, kaolinite pure, lithomarge à quartz et à kaolinite. Cette série est la séquence dite « normale »

(Figure 21) des sols ferrallitiques rencontrés sous climats tropicaux également appelés sols latéritiques (Fritz, 1975).

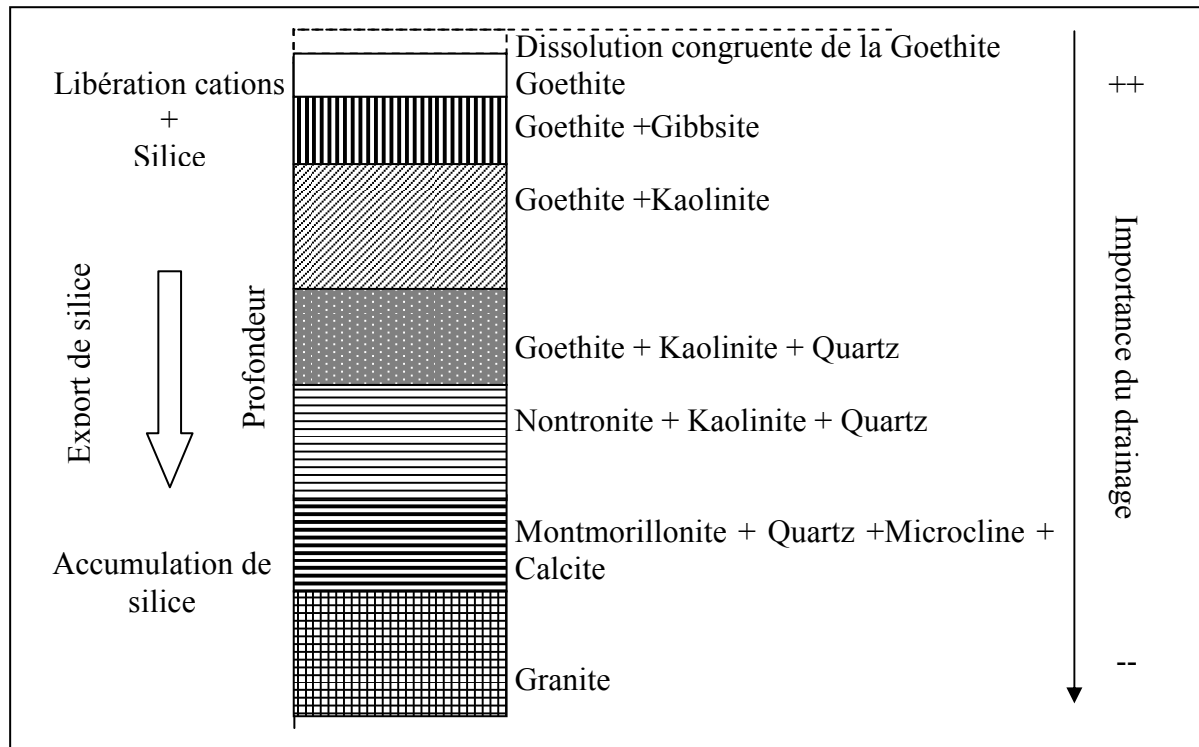


Figure 21. Superposition théorique des horizons formés pendant la simulation de l'altération d'un granite pour une activité de l'eau unitaire et une température de 25°C (d'après Fritz, 1975). Le profil d'altération est dit « normal ».

La gibbsite et la goethite coexistent dans les paragenèses latéritiques riches en fer des profils normaux appelés ferricrêtes. La goethite est le minéral dominant dans les profils des milieux tropicaux humides permanents des sols latéritiques où la kaolinite domine (éq. 1.37).



En climat humide permanent, la goethite est le minéral ferrique dominant. Dans les sols tropicaux à saisons plus contrastées, la goethite peut seulement prédominer au sommet des profils de terrains sans relief et à la base des pentes de reliefs, zone la plus humide à cause de l'accumulation des eaux de ruissellement et de la fluctuation du niveau des nappes et dans les saprolites et les lithomarges en dessous du niveau de la nappe (Tardy et Nahon, 1985). Des horizons bien distincts caractérisés par la dominance d'un minéral hydraté comme la goethite (FeOOH) se développent ainsi en fonction des bonnes conditions d'humidité du milieu de précipitation. Ainsi pour un profil normal, de la base du profil (roche mère) à son sommet (sol), la paragenèse en place est l'expression des conditions de drainage du milieu poreux

avec une décroissance de la présence des minéraux hydratés en profondeur, illustration de la diminution des bonnes conditions de drainage (Figure 21).

L'évolution spatio-temporelle d'un profil d'altération peut être également simulée en prenant en compte la vitesse de passage de l'eau dans le système. Fouillac *et al.* (1977) considèrent un système lié à l'association des minéraux primaires et secondaires traversés par un flux d'eau, la vitesse de passage de l'eau correspondant en fait à un taux de renouvellement de l'eau dans le système. Les équilibres de la thermodynamique classique sont utilisés dans le cas du calcul de l'altération des feldspaths (feldspath potassique, plagioclase) dans l'eau chargée en gaz carbonique. Les minéraux néoformés sont les alumino-silicates observés dans les paragenèses des profils normaux tels que la gibbsite, la kaolinite et la montmorillonite. La séquence de précipitation des minéraux néoformés dans ce système renouvelé correspond à la succession gibbsite-kaolinite-montmorillonite de haut en bas du profil. Cet agencement correspondant à la succession déjà observée par Fritz (1975) est associé à un phénomène général d'accumulation des produits secondaires dans le profil d'altération (Figure 22).

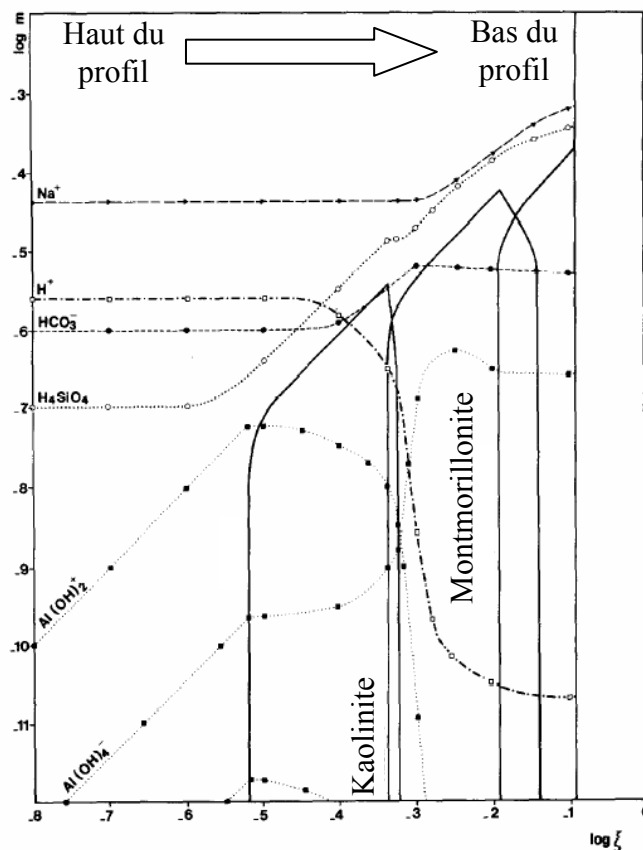


Figure 22. Simulation de l'altération de l'albite. m désigne les molalités des espèces dissoutes ou le nombre de moles de solide formé par kg de solution et ξ la vitesse du passage de l'eau (d'après Fouillac *et al.*, 1977).

En effet, le flux d'eau entraîne le flux de matière dissoute (log m) dépendant de la vitesse du passage de l'eau (log ξ), entraînant la spatialisation de la séquence de précipitation des minéraux secondaires.

Dans le cas des profils normaux, la thermodynamique classique couplée aux processus de renouvellement en eau du système permet bien d'expliquer la succession « normale » des produits d'altération dans le profil de sol ferrallitique. Cependant les distributions locales et les successions verticales « normales » d'horizons dans les sols ferrallitiques ne sont que rarement observées (Lucas *et al.*, 1996). En effet, les horizons gibbsitiques normalement observés en surface du sol sont fréquemment observés en profondeur et surmontés d'horizons kaolinitiques de surface. Cette évolution de profil dit « anormal » peut être aussi bien interprétée en termes de processus biochimiques que thermodynamiques.

5.1.2. Evolution des profils d'altération « anormaux »

Contrairement à la prévision de la séquence d'apparition des minéraux de la série normale présentée plus haut, des séquences paragenétiques inverses ou anormales sont observées dans de nombreux profils d'altérations latéritiques.

Ainsi la kaolinite prédomine dans les horizons de surface et dans les horizons compacts de limons argileux au-dessus et dans le matériel gibbsitique (Figure 23) de la séquence « anormale » macroscopique décrite dans la région de Sierra do Mar (Brésil) (Furian *et al.*, 2002). La roche primaire est essentiellement constituée de quartz (gneiss granitique) altérée en régolite sous forme de limon silteux d'une épaisseur maximum de 15 m. Le climat est tropical et les précipitations annuelles varient entre 2000 et 2500 mm avec un maximum de précipitation (71%) de septembre à mars. Les minéraux secondaires sont représentatifs de la séquence classique des oxisols avec le cortège minéralogique gibbsite, kaolinite, goéthite et hématite.

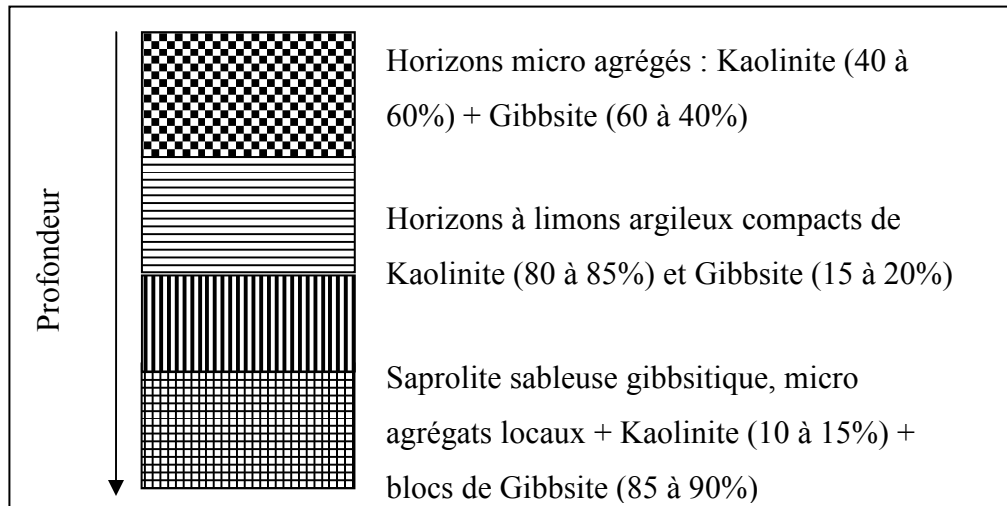


Figure 23. Superposition des horizons issus de l'altération d'un granite observée dans la région de la Sierra do Mar (Brésil) (d'après Furian *et al.*, 2002). Le profil d'altération est dit « anormal ».

Plusieurs autres auteurs présentent ces inversions de profils dans des climats tropicaux plus tempérés et donc à saisons plus contrastées. Mutakyahwa *et al.* (2003) observent des horizons de kaolinite surmontant les horizons de gibbsite et des paragenèses hydratées/anhydres coexistant au sein d'un même horizon quartz et à kaolinite (Figure 24).

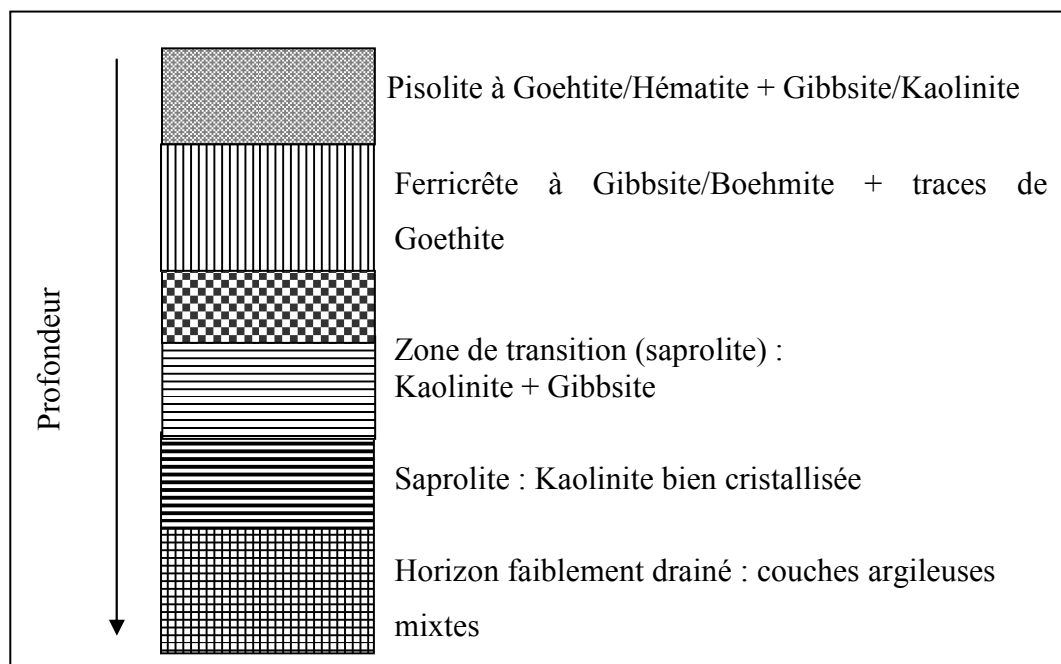


Figure 24. Profil schématique de la bauxite du district de Lushoto (D'après Mutakyahwa *et al.*, 2003)

Les cas de paragenèses macroscopiques inverses sont fréquents en milieux tropicaux. La Figure 25 représente le profil schématique de la bauxite de Paragominas (Brésil).

La gibbsite et la goéthite coexistent dans le profil conduisant à la stabilité de la gibbsite dans les zones de drainage intense et la stabilité de la kaolinite dans les zones de forte imperméabilité (Kronberg *et al.*, 1982).

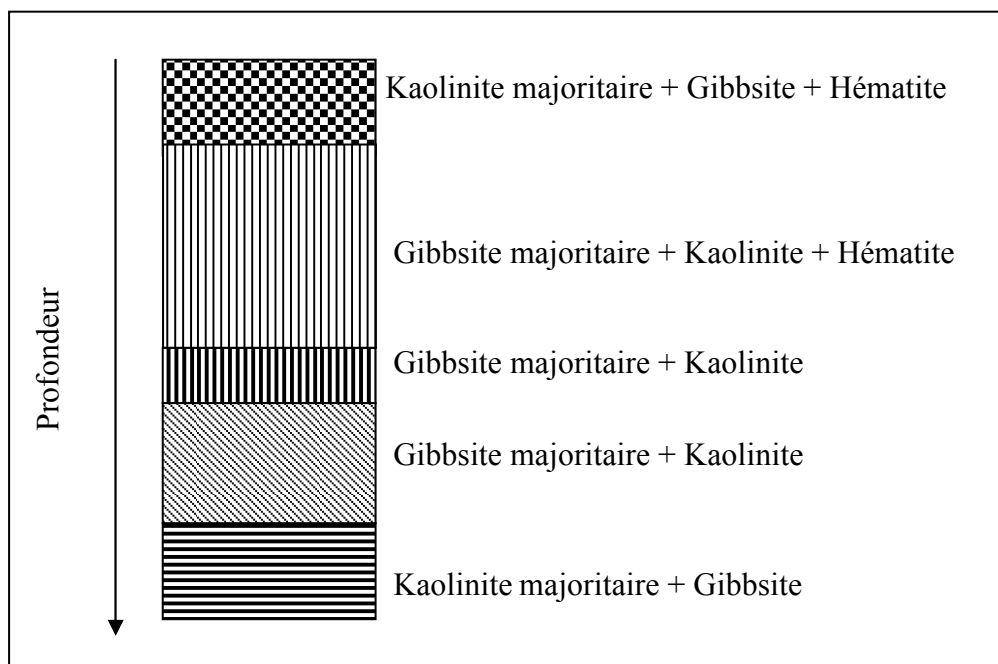


Figure 25. Profil schématique de la minéralogie de la bauxite de Paragominas (Brésil)(d'après Kronberg *et al.*, 1982).

Le maintien de la kaolinite dans les horizons les plus gibbsitiques peut être la conséquence du maintien d'un stock de silicium dans la partie supérieure du profil par les processus biochimiques (Lucas *et al.*, 1996). En effet les éléments constitutifs des minéraux secondaires des sols ferrallitiques, tels que Al, Si et Fe, régulent les interactions minéraux-solution du sol en sommet de profil, au cours de la minéralisation de la litière par l'activité microbiologique (Luizão *et al.*, 1992). Cet apport d'éléments par la matière organique permet de maintenir la stabilité de la kaolinite dans les horizons de surface. Ces phénomènes peuvent en partie expliquer l'abondance de la kaolinite dans les horizons de surface des profils anormaux mais ne peuvent expliquer la coexistence des paragenèses hydratées/anhydres au sein d'un même horizon.

Les paragenèses « inverses » peuvent également s'expliquer thermodynamiquement par une baisse de l'activité de l'eau (voir § 2.4.1) (Tardy et Nahon, 1985 ; Tardy et Novikoff, 1988 ; Trolard et Tardy, 1987, 1989) et plus récemment par une diminution de la pression interne de la solution capillaire (voir § 2.4.2) (Mercury et Tardy, 1997 ; Mercury et Tardy, 2001 ; 2004, Mercury *et al.*, 2003, Lassin *et al.*, 2005) favorisant la stabilité des phases anhydres par

rapport aux phases hydratées telles que la kaolinite par rapport à la gibbsite. Le mécanisme naturel requis pour abaisser l'activité de l'eau ou la pression interne de l'eau, est la diminution de l'HR au contact de l'eau considérée. Le potentiel chimique de l'eau varie uniquement en fonction de ces conditions. Ainsi à l'échelle du terrain, il s'agit de considérer la possibilité de diminution ou de variation de l'HR dans la ZNS pour des environnements climatiques bien spécifiques. Ces paragenèses peuvent donc être observées pour différentes séquences de minéraux anhydres/hydratés tels que les équilibres hématite/goethite, anhydrite/gypse. Une fois que la quantité de silice et d'aluminium dissoute est exportée dans le profil d'altération granitique pour la paragenèse gibbsite/kaolinite, la diminution de l'HR agit en modifiant le domaine de stabilité des minéraux ce qui conduit à la création de ces profils anormaux. En effet, la modification des propriétés thermodynamiques dans les petits pores à faible HR entraîne une modification des conditions d'équilibre et donc une modification de la concentration en espèces dissoutes associées. Le renouvellement en eau assuré dans la macroporosité est responsable de l'export de matière et influence la succession de précipitation des minéraux (e. g. Fouillac *et al.*, 1977). En ZNS, si on considère la macroporosité comme moteur d'export et la microporosité comme expression de la géochimie capillaire, les transferts se font à l'échelle des processus de diffusion entre les deux zones (mobile/immobile) et on s'éloigne du modèle d'export de masse présenté dans les profils normaux. L'hétérogénéité du sol au niveau des conditions d'HR (c.f. 3.3.1) supporte donc le fait qu'on puisse observer, non seulement une paragenèse inverse de superposition horizontal de haut en bas du profil mais également des séquences anormales au sein d'un même horizon. La différence de paragenèses observée entre les séries normales et inverses peut donc être interprétée en terme de modification des propriétés thermodynamiques provoquées par la diminution de l'HR mais également en prenant en compte les processus hydrauliques de transferts de matière dissoute dans le système altéré.

5.2. Excrétions concrétions, efflorescence subflorescence : système fermé

Les différents terrains étudiés ci-dessus, présentent non seulement une séquence macroscopique inverse avec la présence de kaolinite au sommet des profils latéritiques, mais aussi la coexistence des phases anhydres/ hydratées au sein d'un même horizon. On peut ainsi avoir à un niveau plus localisé que les successions pédogénétiques, la coexistence de gibbsite et kaolinite au sein d'un même horizon (Figure 23, Figure 24 et Figure 25).

Par ailleurs, les cas de précipitations préférentielles des minéraux hydratés/anhydres en fonction de la taille des pores et des conditions de saturation en eau sont décrits par Tardy et

Nahon (1985) en ce qui concerne les mécanismes de concrétion d'oxydes et hydroxydes de fer riches en aluminium dans la partie supérieure des profils latéritiques des climats tropicaux à saisons contrastées. La première phase de concrétion est la formation de goethite dans les pores les plus larges dans les horizons mouillés de façon permanente puis la migration du fer dans les pores les plus fins au contact de la kaolinite. Cette migration de fer provoque la formation d'hématite à partir de la dissolution de kaolinite progressivement remplacée par des nodules d'hématite riche en aluminium tandis que la goethite va rester stable au contact du quartz dans les larges pores avec une très faible teneur en aluminium (Figure 26).

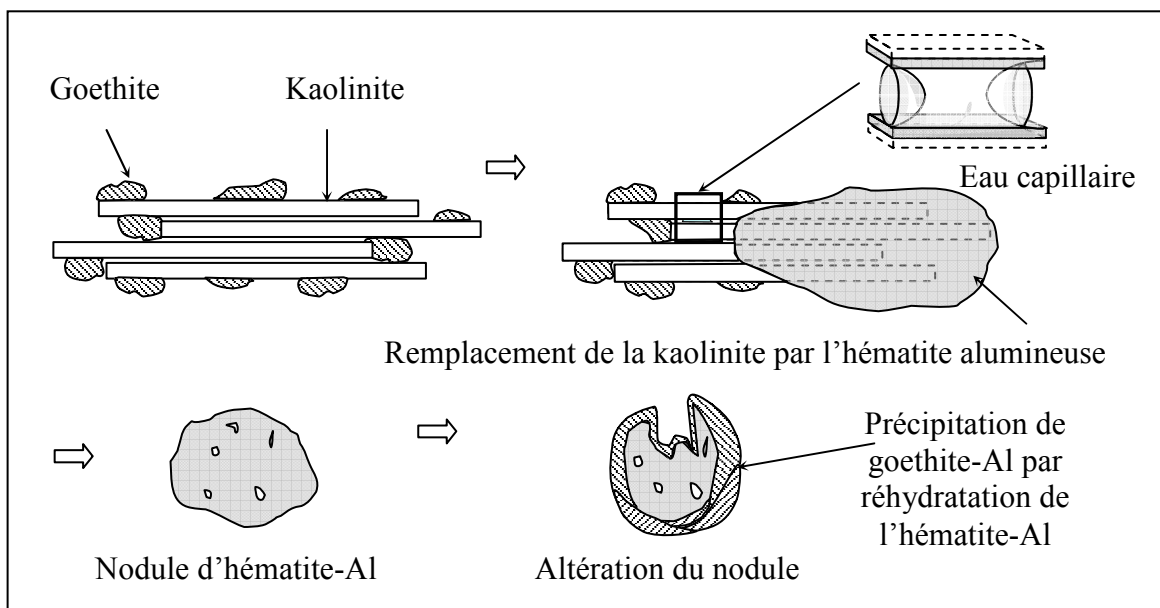


Figure 26. Formation des nodules d'hématite à partir de la diminution de l'activité de l'eau dans les pores de petite taille (d'après Tardy et Nahon, 1985).

La formation d'hématite est donc favorisée dans les pores fins pour des faibles activités de l'eau.

Mulyanto et Stoops (2003) mettent également en évidence une spatialisation des minéraux en fonction de la taille des pores, à partir d'une séquence d'altération d'un bloc de roche altéré sur un sol argileux de kaolinite développé sur une roche mère volcanique indifférenciée à Jakarta (Indonésie) sous climat tropical. La roche présente deux types de vides, d'une part des cavités formées pendant la solidification de la roche et d'autre part des vides de forme plane formés tardivement. La gibbsite est orientée perpendiculairement au mur des vides tapissant les parois des grands pores. La couche externe du pore est caractérisée par une diminution de la quantité de gibbsite et la présence d'argiles silicatées. Du mur vers le centre du pore l'activité en silice décroît progressivement. La gibbsite précipite vers le centre du pore entre les vides (conditions drainantes). Puis on passe de phases hydratées à anhydres avec des

recouvrements de kaolinite dans la fine porosité. En effet, généralement la gibbsite bien cristallisée tend à s'organiser en tapissant les parois des pores de grande taille et à laisser un vide central important. Ici la formation de gibbsite est associée à la macroporosité ($\Psi(\theta)$ élevé = succion faible), correspondant aux conditions de bon drainage du profil dans les macropores. La kaolinite quant à elle, tend à remplir l'espace offert et cristallise en regard des pores de petite taille ($\Psi(\theta)$ faible = succion forte) (Tardy et Novikoff, 1988). Les paragenèses de grands pores goethite-gibbsite sont les paragenèses « humides » distinctes de celles aménageant les pores fins à kaolinite-hématite dites paragenèses « sèches » (Figure 27).

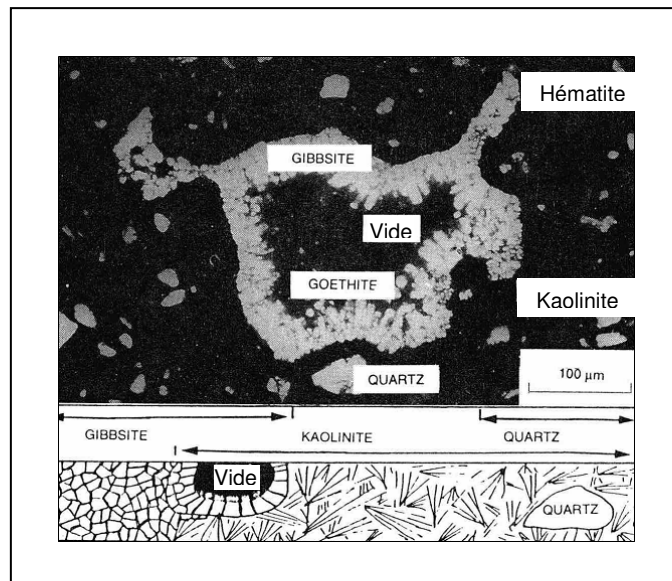


Figure 27. Cristallisation de la gibbsite en contact avec les pores de grande taille et cristallisation de la kaolinite dans la fine porosité (d'après Tardy and Novikoff, 1988)

De même, Benavente *et al.* (2004) ont réalisé des essais de cristallisation de sulfate de sodium et chlorure de sodium en laboratoire dans des capillaires fins. Ces expériences ont montré que la seule phase solide stable du chlorure de sodium (NaCl), l'halite, a tendance à précipiter à partir des processus d'efflorescence c'est à dire croître à la surface du matériau poreux (nucléation hétérogène), contrairement aux processus d'efflorescence, se produisant au cœur du matériau. La précipitation du sulfate de sodium sous la forme de mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) ou de thénardite (Na_2SO_4) dépend de la distribution de la taille des pores. La thénardite (phase anhydre) précipite préférentiellement dans les pores de petite taille à la surface des pores. La mirabilite quant à elle, cristallise préférentiellement loin de l'interface solution air, sans interaction avec les parois du capillaire (nucléation homogène).

Wang *et al.* (2003) ont également mis en évidence les effets capillaires sur les interactions solide-solution capillaire avec la diminution de la différence des constantes d'acidité de

surfaces dans les pores fins, conduisant à l'augmentation de la sorption des métaux lourds à la surface des minéraux par rapport à une interface minérale-eau non confinée. En effet, la désorption des ions métalliques des matériaux géologiques se déroule en deux phases. Une fraction est rapidement désorbée tandis que le reste est lentement désorbé, accroissant le temps de sorption. La fraction se désorbant lentement résulterait d'adsorption préférentielle de métaux et de précipitation dans les nanopores alors que la désorption rapide initiale résulterait de la désorption des surfaces externes des matériaux. Les espaces confinés créent des gradients de potentiels chimiques conduisant à la lente migration des éléments chimiques des larges pores vers les plus petits.

6. Conclusion

En conclusion de ce chapitre qui a rappelé les bases de l'approche capillaire de la zone non saturée des sols, il faut souligner quelques points plus essentiels qui seront re-utilisés dans ce mémoire.

Le moteur de la capillarité dans les pores du sol est créé par les conditions de sécheresse de l'air (climat). C'est le potentiel chimique de la vapeur qui fait changer le potentiel chimique de l'eau liquide et la rend capillaire si un pore adéquat est présent. En effet, une condition supplémentaire de la capillarité stable est d'avoir une granulométrie appropriée. La représentation classique de pores cylindriques permet difficilement de représenter la répartition hétérogène de l'eau capillaire à l'échelle d'un profil de sol. La représentation par la géométrie complexe de pores anguleux permet de mieux imaginer cette hétérogénéité. Il faut bien insister sur cette notion d'hétérogénéité, dont je reparlerai plus tard dans le mémoire, qui fait du milieu capillaire un système de micro-volumes discontinus plus ou moins indépendants.

D'autre part, la notion de potentiel (Ψ) permet de comparer la succion dans un pore donné en termes d'échelle commune : en science des sols, la référence (le potentiel nul) est située au niveau piézométrique et le potentiel capillaire a généralement une valeur négative.

On a rappelé également que l'influence de la capillarité sur la géochimie devient significative à partir d'une certaine valeur de succion, probablement spécifique à chaque système chimique, et notée Ψ_{\min} .

La difficulté du concept capillaire dans les sols réside surtout dans le changement d'échelle des propriétés capillaires entre le pore et le profil de sol. Les courbes de rétention sont le meilleur outil permettant d'intégrer la pression capillaire du pore au profil de sol. Surtout, elles permettent d'associer un volume d'eau (teneur en eau θ) à une succion donnée, ce qui est une information indispensable pour quantifier l'influence potentiel de la capillarité.

Les observables qui justifient la démarche entreprise ont été acquis et cités de longue date. Les paragenèses inverses en climats tropicaux et tempérés peuvent être interprétées en invoquant le rôle de la capillarité pour modifier l'extension des domaines de stabilité des minéraux anhydres par rapport aux minéraux hydratés. Cette interprétation suppose ainsi que l'humidité d'un sol n'est pas corrélée de façon simple avec l'éloignement/proximité de

l'atmosphère/du niveau piézométrique. Cette dernière conclusion est également supportée par les variations de minéralogie au sein d'un même horizon entre petits et grands pores.

L'expression de ces paragenèses « anormales » aussi bien à l'échelle du profil de sol qu'au sein d'un même horizon permet d'insister sur le caractère discontinu des niveaux capillaires.

Le chapitre suivant expose les méthodes de mesure et de modélisation de la valeur des paramètres Ψ_m et θ à l'échelle du profil de sol. Il nous permettra de faire le transfert d'échelle et de se donner des contraintes quantitatives aux volumes/succions potentiellement actives en ZNS.

Chapitre 2 :

Quantification des paramètres hydrauliques en ZNS : Mesures et Modélisation

Chapitre 2 : Quantification des paramètres hydrauliques en ZNS : Mesures et Modélisation

L'influence de la capillarité sur la thermodynamique des solutions du sol étant effective à des succions importantes (supérieure à 20 MPa pour l'anhydrite, par ex.), il faut tout d'abord examiner si de telles succions ont déjà été mesurées en milieu naturel. Si oui, les quantités d'eau qui existent à ces succions dans les sols doivent être mesurées/calculées pour évaluer leur influence potentielle sur les bilans de masse en ZNS. Autrement dit, la réactivité géochimique du système capillaire dépend de la fonction de rétention $\Psi(\theta)$ puisqu'en bilan c'est le fait d'avoir un volume (θ) suffisant qui permettra au signal capillaire (Ψ) d'avoir réellement des conséquences pratiques. Cette réactivité n'est appréciable qu'à partir d'une certaine valeur de potentiel matriciel Ψ_{\min} et dans le cas de l'exemple pris (anhydrite), Ψ_{\min} appartient au domaine des fortes succions. On voit ainsi que l'influence capillaire postule la présence de fortes succions (faibles potentiels matriciels) dans le milieu. Ce point est assez délicat et sujet à controverse. Je n'ai pas pu m'y arrêter suffisamment dans ce travail, mais c'est un des points-clé de la géochimie capillaire.

L'objet de ce chapitre est donc de présenter les outils de mesure disponibles pour la mesure du potentiel matriciel et de déterminer les gammes de succions observées dans les sols en fonction du climat considéré et de la texture du matériau. Pour aller plus loin que ces mesures de terrain, les résultats d'expériences en laboratoire effectuées avec un nouvel outil permettant de détecter la présence d'eau capillaire de façon indirecte dans le sol seront également présentés. Au-delà de ces mesures, difficiles d'interprétation à fortes succions, j'estimerai par calculs les quantités d'eau à l'aide des modèles de courbes de rétention appropriés aux gammes de succions élevées. Une fois ces volumes d'eau déterminés, les paramètres hydrauliques de transfert mis en jeu dans le continuum ZNS-ZS associés à ces volumes seront présentés en vue de les intégrer dans les modèles de calcul de transferts de masses en zone non saturée des sols.

1. Quantification du potentiel matriciel Ψ_m en milieu naturel

1.1. Appareils de mesures

1.1.1. Tensiomètres

Le tensiomètre est équipé d'une bougie poreuse insérée dans le sol au point de mesure désiré. Lorsqu'il est initialement placé dans le sol, l'eau contenue dans le tensiomètre est à la pression atmosphérique ($P_e=0,1$ MPa). L'eau du sol, étant généralement à une pression inférieure à la pression atmosphérique, exerce une succion sur l'eau contenue dans la bougie (Figure 1). La pression de l'eau dans le tensiomètre est alors inférieure à la pression atmosphérique. La solution contenue dans le tensiomètre, s'écoule alors en dehors de la bougie poreuse à travers les pores fins de la céramique jusqu'à ce que le potentiel de pression du liquide dans la bougie soit égal au potentiel de pression de l'eau du sol autour de la bougie. Cette pression est mesurée par le manomètre qui peut être un simple tube en U rempli d'eau ou de mercure, une jauge à vide ou un transmetteur électrique (Hillel *et al.*, 1998).

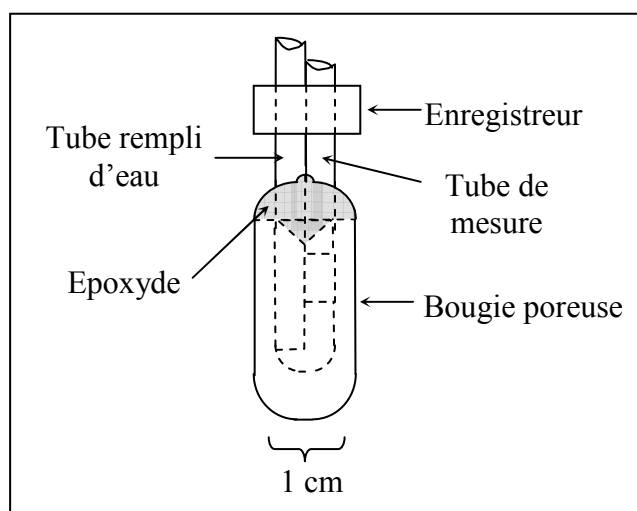


Figure 1. Schéma d'un tensiomètre à petit diamètre de bougie poreuse (d'après Tindall et Kunkell, 1999).

Les tensiomètres, sont classiquement utilisés en sciences du sol et permettent de mesurer le potentiel in situ mais leur capacité ne dépassent pas les 70-80 kPa (voire les 100 kPa) (Gardner, *et al.*, 1922 ; Richards, 1931 ; Richards *et al.*, 1936 ; Rassam et Williams, 2000). Cette limite de la mesure est due au fait que, la jauge à vide ou le manomètre, mesurent un vide partiel relatif par rapport à la pression atmosphérique extérieure. Même si les mesures sont indépendantes de la pression atmosphérique, le système de mesure ne permet pas d'atteindre des colonnes d'eau excédant des tensions supérieures à 0,1 MPa. Un autre

problème concerne l'entrée d'air dans le système perméable de la bougie poreuse à partir du sol. De telles entrées égalisent la pression interne du tensiomètre avec la pression atmosphérique. La mesure de la succion du sol devient alors impossible (Hillel *et al.*, 1998). La mise en place du tensiomètre dans le sol est très importante. En effet, la bougie poreuse doit être en contact étroit avec le sol afin de ne pas créer d'espaces favorisant les écoulements préférentiels entre la bougie et le sol, faussant ainsi la mesure de succion.

1.1.2. Psychromètres

Les psychromètres permettent de calculer la succion par une simple mesure de l'humidité relative (HR) du milieu. La pression interne de l'eau est reliée à sa pression de vapeur saturante par la loi de Kelvin (éq. 2.18). Le principe de l'appareil est basé sur l'effet Peltier, effet de déplacement de chaleur en présence d'un courant électrique dans des matériaux conducteurs de natures différentes liés par des jonctions (contacts). Le thermocouple est une double jonction de ces deux métaux différents (Figure 2). Si les jonctions présentent une différence de température, une différence de voltage est générée entre les jonctions. A l'inverse, une force électromotrice (FEM) appliquée entre les deux jonctions crée une différence de température. Dépendant de la façon avec laquelle la direction du courant est appliquée, une jonction sera chauffée alors que l'autre sera refroidie. Le psychromètre est un thermocouple. Une jonction de ce thermocouple est équilibrée avec l'atmosphère du sol en la plaçant dans une bougie poreuse en contact avec le sol. L'autre jonction est gardée dans un milieu confiné afin de l'isoler des changements de température ambiante. Pendant l'opération une FEM est appliquée afin que la jonction exposée à l'atmosphère du sol soit refroidie à une température inférieure au point de rosée de l'atmosphère. Une goutte d'eau condense alors à la jonction, la caractérisant ainsi comme étant la sonde humide. La sonde sèche indique la température d'une surface non évaporatoire en équilibre thermique avec l'atmosphère. La sonde humide indique généralement une température inférieure à celle d'une surface évaporatoire où la chaleur latente est généralement absorbée en proportion du taux d'évaporation.

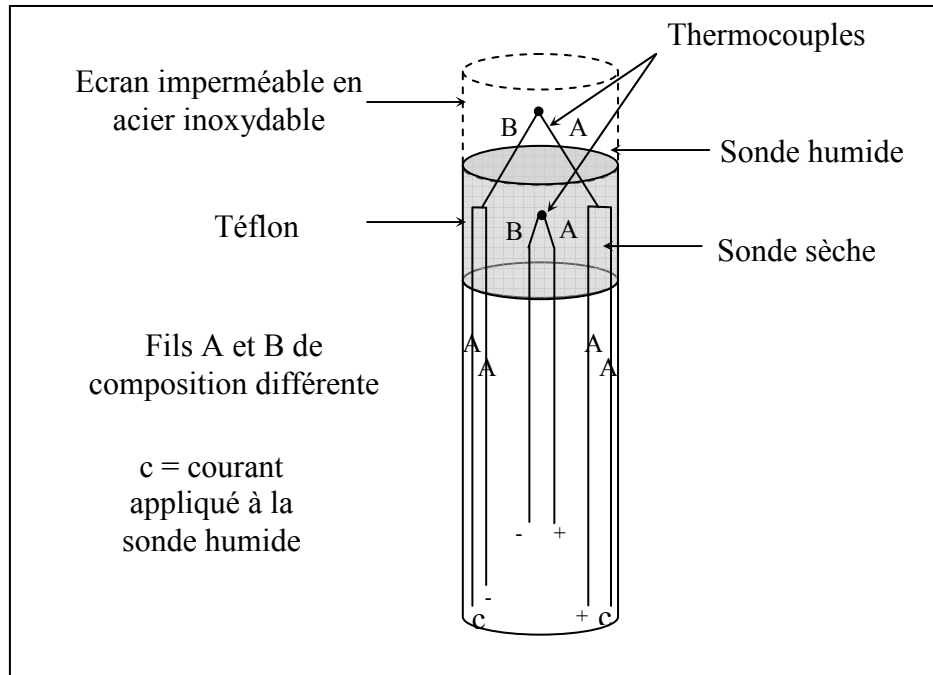


Figure 2. Schéma d'un psychromètre à thermocouples (d'après Tindall et Kunkel, 1999).

Si l'atmosphère a une faible HR, sa demande évaporatoire et le taux d'évaporation seront élevés conduisant à une diminution notable de la température de la sonde humide par rapport à celle de la sonde sèche. Lorsque le refroidissement est stoppé et que l'eau s'évapore de la sonde humide, la jonction atteint la température de la sonde. Cette température reste constante lors du séchage de la jonction puis retourne à une température ambiante. Lors de cette évaporation, la différence de température induit une FEM exprimant ainsi le potentiel de l'humidité du sol (Hillel *et al.*, 1998 ; Skierucha, 2005).

La méthode du psychromètre ne permet pas d'explorer les succions supérieures à 8,5 MPa. La plupart des erreurs de mesures par le psychromètre thermocouple sont dues à la condensation excessive de la vapeur d'eau dans le système de mesure et le déséquilibre thermal entre les espaces vapeur du sol et de l'appareil. Le temps d'équilibration du psychromètre thermocouple restreint également son utilisation sur le terrain, particulièrement dans les environnements où l'on observe des rapides changements de température et d'HR (Samigan et Schanz, 2005). Ce temps d'équilibration peut être de 2 à 24 h (Ridley et Vray, 1996), ce qui induit de nombreuses erreurs de mesures de la succion dans des régions à événements pluvieux fréquents et ponctuels suivis immédiatement d'une forte évaporation, tels que les environnements des climats tropicaux. Un autre facteur affectant les mesures est la qualité du contact entre l'appareil et le sol (Merrill et Rawlins, 1972). La valeur maximale de succion pouvant être mesurée en fonction du type d'appareil est de 10 MPa.

1.1.3. Sonde à dissipation thermique

Les sondes à dissipation thermique permettent de mesurer le potentiel matriciel de façon indirecte. L'appareil est composé d'une sonde chauffante et d'un thermocouple contenus dans un matériel poreux, s'équilibrant avec le sol environnant (Figure 3). Le taux de dissipation de chaleur est contrôlé par la teneur en eau de la matrice poreuse. La mesure de l'augmentation de température correspond à la chaleur qui ne s'est pas dissipée. L'appareil mesure dans un premier temps la conductivité thermique de la matrice de référence, qui est une fonction de sa teneur en eau. L'équilibre entre la sonde et le sol est une expression du potentiel matriciel et la mesure de la dissipation de chaleur est reliée à la valeur du potentiel matriciel par un calibrage effectué en laboratoire (Scanlon *et al.*, 2002). La teneur en eau de la matrice de céramique varie avec le potentiel matriciel causant une variation de la conductivité thermique de la matrice.

$$\Delta T = T_f - T_0 = (q' / 4\pi k) \ln(t_f - t_0) \quad (2.1)$$

T_f et T_0 sont les températures finales et initiales ($^{\circ}\text{C}$), q' est la chaleur imposée en ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}$), k est la conductivité thermique du milieu ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{C}^{\circ-1}$), t_f est le temps final et t_0 le temps de l'initiation du chauffage (s) à laquelle la température T_0 est prise. La différence de température ΔT entre T_0 et T_f , dépend des propriétés thermiques de la céramique, incluant la teneur en eau. Ainsi ΔT peut être calibré pour déterminer le potentiel matriciel.

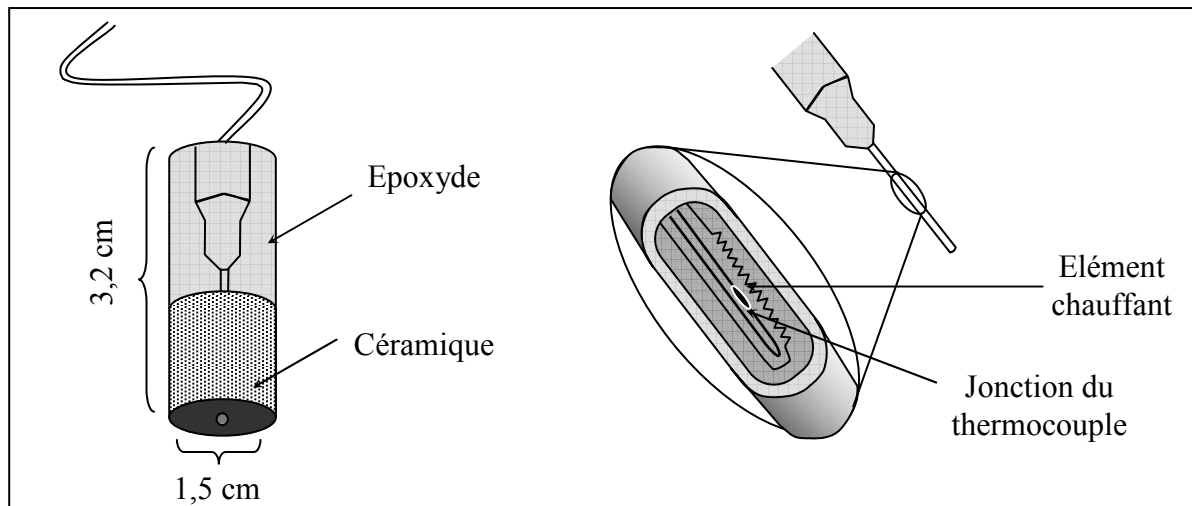


Figure 3. Schéma simplifié d'une sonde à dissipation thermique (d'après Scanlon *et al.*, 2002)

Le calibrage utilisé pour relier la température au potentiel matriciel de l'eau du sol est strictement empirique. L'expression de calibrage peut se présenter sous plusieurs formes en fonction des sondes utilisées. L'exemple suivant et donné par Scanlon *et al.* (2002) :

$$\ln(-\Psi) = \alpha(\Delta T) + \beta \quad (2.2)$$

α est la pente du logarithme népérien du potentiel matriciel en fonction de la différence de température ΔT et β est l'ordonnée à l'origine. Ces paramètres sont obtenus par régression linéaire pendant le calibrage. Pour les mesures dépassant $-0,5$ MPa, une fonction puissance permet de décrire la relation $\Psi(\Delta T)$:

$$-\Psi = \alpha(\Delta T)^\beta \quad (2.3)$$

Par ailleurs, normaliser l'augmentation de température ΔT à la température mesurée lorsque la céramique est sèche revient à réduire les équations de calibrage à une équation unique pour tous les appareils (Flint *et al.*, 2002).

$$T^* = (\Delta T_s - \Delta T) / (\Delta T_s - \Delta T_e) \quad (2.4)$$

T^* est l'augmentation de température normalisée et les indices s et e réfèrent respectivement à l'augmentation de température pour une céramique sèche et complètement saturée en eau. Le potentiel matriciel est exprimé alors par une équation représentant la courbe de calibrage, similaire à une courbe de rétention en eau d'un sol :

$$\Psi = \Psi_0 (T^{*\frac{1}{m}} - 1)^{\frac{1}{n}} \quad (2.5)$$

n , m sont des paramètres de calibrage et Ψ_0 est la pression d'entrée d'air de la céramique. La conductivité thermique des sondes est bien sûr dépendante de la température et ceci à cause de l'effet de température sur le transport de chaleur latente. L'équation permettant la correction de ces effets ne sera pas détaillée ici (voir Flint *et al.*, 2002).

Si la relation entre le potentiel matriciel et la température est connue, cette relation peut être utilisée à 20°C pour calibrer un potentiel matriciel à toute autre température.

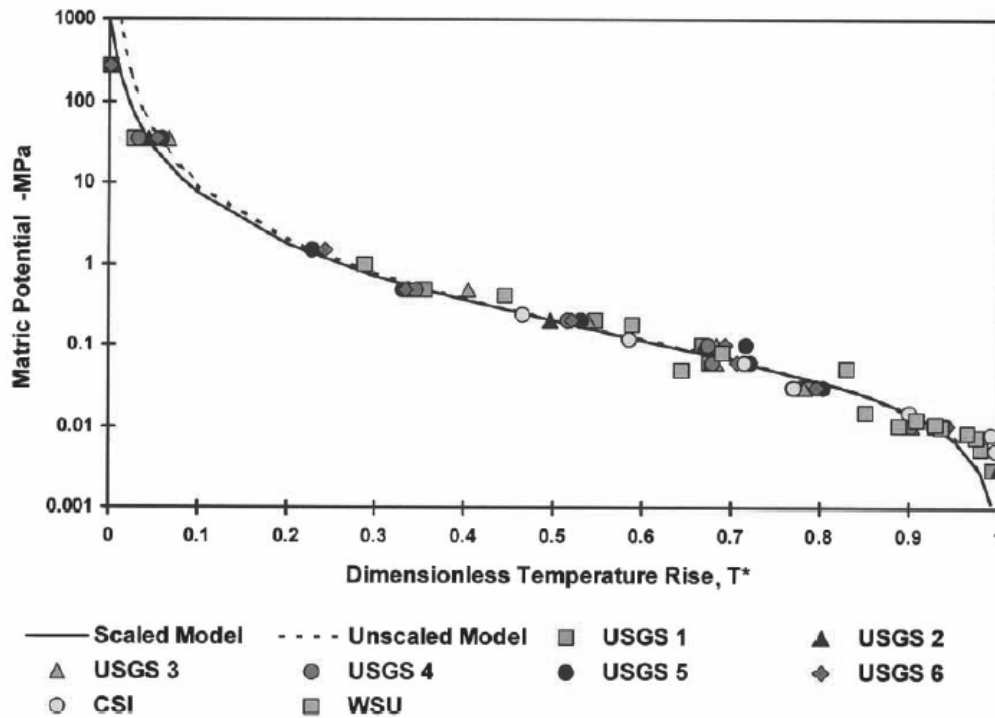


Figure 4. Valeurs du potentiel matriciel en fonction de T^* pour 7 sondes différentes. La courbe pointillée correspond aux données calées sur le modèle de courbe de rétention de van Genuchten (1980) et la courbe pleine au modèle calé pour $\Psi_m = -1000$ MPa pour $T^* = 0$ (d'après Flint et al., 2002).

Cette méthode de mesure peu coûteuse, permet d'obtenir une large gamme de valeurs de potentiels matriciels mesurables sur le terrain entre $-0,01$ à -1000 MPa.

1.2. Mesures du potentiel matriciel in situ

Nous venons de passer en revue les appareils de mesure de potentiel matriciel in situ. Un certain nombre de mesures de succion en fonction de la teneur en eau des sols non saturés est présenté ci-dessous en fonction du climat régnant dans la région étudiée. Ainsi, en gardant à l'esprit les méthodes de mesures et leurs limites, il s'agit d'obtenir un aperçu de la gamme de succions régnant dans les sols soumis à différentes contraintes climatiques et donc différents fonctionnements hydrauliques. Cette étude permet également de comprendre quels sont les différents paramètres dont dépend la valeur de la succion dans les milieux poreux, tels que la structure, la texture, l'hétérogénéité du sol et le régime climatique auquel il est soumis.

1.2.1. Mesures en climat tropical à tempéré humide

En climat tropical et climat tempéré humide, les précipitations sont importantes (750 à 4500 mm.an⁻¹, l'épaisseur de la ZNS faible (≈ 10 m) les valeurs de Ψ sont élevées. A Rio Icacos (Puerto Rico) par exemple, les potentiels mesurés par tensiométrie sont généralement supérieurs à $-0,03$ MPa (White *et al.*, 1998), à peu près équivalent aux $-0,05$ MPa mesurés en climat tempéré humide au Japon (Musiake *et al.*, 1988). Ces mesures sont en accord avec ce qu'on peut attendre comme situation non saturée dans le cadre de climats humides à tempérés (précipitations importantes et fréquentes). Cependant plusieurs autres mesures laissent planer une incertitude sur l'étendue effective de la gamme de potentiels matriciels mesurés dans ces climats. En climat tropical et tempéré méditerranéen supportant les même gammes de précipitations citées plus haut, les potentiels matriciels les plus faibles mesurés par tensiométrie en Chine (Li *et al.*, 2005) et en France (Doussan *et al.*, 2002) sont égaux à la valeur limite de détection de l'appareil ($\Psi = -0,08$ MPa). En mesurant les potentiels matriciels en climats humides avec des appareils à plus large gamme de mesures (psychromètres, sonde à dissipation thermique), on pourrait peut-être enregistrer des valeurs plus basses que $-0,08$ MPa. A l'heure actuelle nous ne disposons pas de telles données. Une autre incertitude sur la validité des données mesurées est liée au problème de spatialisation de la mesure. La méthode de mesure par tensiométrie est invasive et est basée sur le principe de l'équilibrage de potentiel entre l'eau contenue dans la bougie poreuse et l'eau des pores. Une bonne mesure suppose un étroit contact avec le milieu poreux (Hillel *et al.*, 1998). La Figure 5 représente une mesure effectuée en milieu poreux hétérogène.

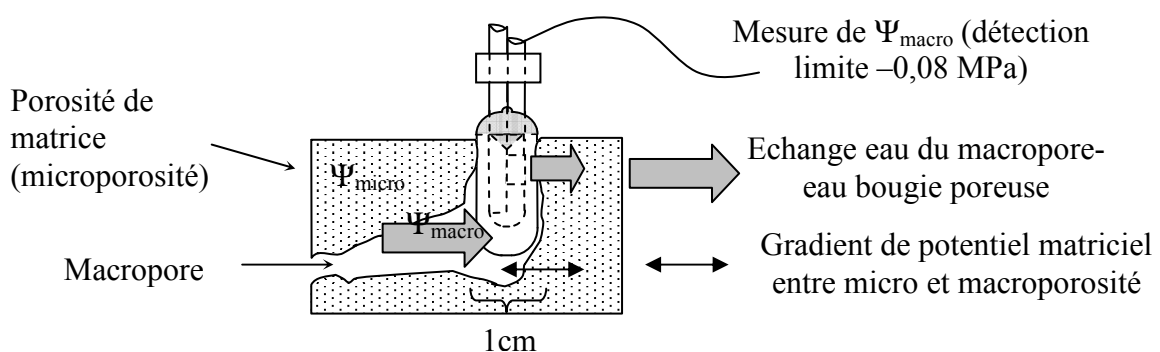


Figure 5. Représentation schématisée de la spatialisation de la mesure en milieu poreux hétérogène.

Cette figure extrêmement schématisée permet de constater que la mesure par tensiométrie reste ponctuelle et qu'elle est valable dans un volume de mesure qui n'est pas forcément représentatif du milieu poreux dans son ensemble. Ce schéma suppose bien entendu un temps

d'équilibration long des potentiels caractéristiques des différentes porosités Ψ_{micro} et Ψ_{macro} . Une étude plus détaillée sur la diffusion de vapeur dans les milieux poreux hétérogènes permettrait d'avoir une idée plus précise de ces temps de mise à l'équilibre des potentiels.

A ce sujet, Zhang *et al.* (2000) ont réalisé des essais d'infiltration en climat tropical. Les tests sont menés pendant la période sèche afin de contrôler l'infiltration par injection de pluie artificielle. Le niveau piézométrique se situe à environ 24 m de profondeur. La surface du profil de sol étudié est de 1 m² avec une installation de 12 tensiomètres dans (Zone A) et en dehors de la zone (zone B) afin de déterminer les hétérogénéités spatiales de Ψ . L'infiltration est réalisée dans la zone A. Les tensiomètres sont séparés d'une quinzaine de cm dans les puits d'installation de 3 cm de diamètre. La profondeur maximale d'enfouissement des tensiomètres est de 1,8 m. Les tensiomètres ont été placés une semaine avant la mesure afin d'atteindre l'équilibre avec la pression négative de l'eau des pores du sol. Entre 0 et 40 cm de profondeur les valeurs de Ψ varient ($-160 < \Psi < -40$ cm) et les mesures de succions ne dépassent pas les 160 cm ($\Psi = -0,016$ MPa) quel que soit l'endroit de la mesure. Une nette augmentation de succion en surface est attribuée à l'évaporation.

Les variations de Ψ sont étudiées par ces mêmes auteurs en fonction de la profondeur et des zones A et B afin de déterminer les effets de l'infiltration sur les caractéristiques hydrauliques du milieu. Pour le premier essai d'infiltration d'une durée totale de 64 h, dès 3 h d'infiltration, la succion diminue fortement au centre de la zone A alors que dans la zone B la succion ne varie pas. Ceci indique la dispersion latérale, après 3h d'infiltration, est faible. Au bout de 30 h, les succions mesurées jusqu'à une profondeur de 60 cm dans la zone A, montrent que le sol est totalement saturé ($\text{succion} < 0 = \Psi > 0$) pendant l'infiltration, alors que dans le profil de la zone B on observe encore des pressions négatives. Même après 64 h d'infiltration, la succion en profondeur (> 80 cm de prof.) ne varie pas. Les différences de variation de la succion dans les deux profils tensiométriques A et B, placés à quelques dizaines de centimètres d'intervalle seulement, montrent le caractère hétérogène du milieu poreux et l'intérêt de prendre en compte les discontinuités géométriques dans les modèles d'interprétation des profils de succions.

Il ne s'agit pas ici de postuler la présence de fortes succions partout, mais de souligner que l'hétérogénéité dans le temps et l'espace de l'état capillaire de solutions en ZNS est mal intégrée dans les protocoles de mesures.

1.2.2. Mesures en climat aride

Les mesures effectuées dans le désert d'Ejina en Chine (Zhou *et al.*, 2004) à l'aide de tensiomètres atteignent la valeur limite de mesure de $-0,08$ MPa. Cet appareil ne peut pas être utilisé pour mesurer les faibles potentiels matriciels régnant dans les sols des climats arides (Andraski, 1997). D'autres appareils tels que le psychromètre ou la sonde à dissipation thermique décrits plus haut, permettent d'explorer des gammes de mesures beaucoup plus larges. Ainsi Andraski (1997) mesure des potentiels correspondants à la limite de détection du psychromètre ($\Psi < -8$ MPa) dans le désert du Mojave (USA), avec des volumes d'eau associés oscillant entre $0,02$ et $0,19 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ pour des profondeurs oscillant entre $0,15$ et $1,25$ m. Ces valeurs sont une première indication de la présence de succions élevées associées à des quantités d'eau non négligeables. Pour donner un ordre de grandeur, on considère qu'un volume de 3-5 litres d'eau par m^3 de sol représente les films d'eau adsorbés sur les surfaces. Les quantités d'eau ici obtenues sont potentiellement 5 fois supérieures à cette teneur.

Une série de mesures effectuées par Scanlon *et al.* (2003) sur plusieurs sites de déserts américains rejoint cette observation avec des potentiels matriciels minimaux de -10 MPa. Egalement dans le désert du Mojave, Flint *et al.* (2002) mesurent des potentiels matriciels inférieurs à -100 MPa grâce à la sonde à dissipation thermique jusqu'à 20 cm de profondeur.

1.3. Synthèse des données

Les données de potentiels matriciels peuvent atteindre des valeurs très basses en milieu naturel. Toute la difficulté réside maintenant dans l'attribution des teneurs en eau capillaire associées à ces fortes succions. Les mesures passées en revue montrent qu'il est possible d'atteindre de très faibles valeurs de potentiel matriciel, et ce pour des teneurs en eau supérieures à la dizaine de litre par m^3 de sol (Andraski, 1997). L'utilisation de différents appareils de mesures montre qu'il est important de travailler sur une large gamme de potentiels matriciels dès l'instant où l'on s'intéresse aux climats arides, les succions atteintes dépassant parfois la limite de détection des appareils utilisés. Cependant nous pouvons songer à utiliser des appareils à plus large champ de mesure également pour les climats plus tempérés où l'utilisation du tensiomètre suffit rarement à explorer toute la gamme de succions régnant dans ces sols (Li *et al.*, 2005 ; Doussan *et al.*, 2002).

1.4. Conclusion

La plupart des mesures effectuées en sciences du sol trouvent rapidement leurs limites dès lors que l'on s'intéresse aux domaines des succions élevées. Les mesures de la succion ou potentiel matriciel (Ψ_m) dans le sol sont en effet principalement destinées à caractériser la capacité de rétention en eau du profil dans une gamme de faibles succions correspondant à la réserve en eau facilement utilisable (RFU) par les plantes qui ne peuvent prélever de l'eau soumise à une succion de plus de 1,5 MPa (point de flétrissement). Cela est dû au fait qu'à l'exception de sols très particuliers en milieux aride et semi-aride, l'humidité de l'air des sols est considérée ne jamais différer beaucoup de 100%. Les méthodes disponibles permettent des prises de mesures ponctuelles qui sont ensuite spatialisées. La possibilité que certaines zones ne soient pas en équilibre avec les parties les plus humides, notamment les zones à texture fine que les mesures n'atteignent pas, n'est pas prise en compte. Or, le comportement thermodynamique et la réactivité chimique de ce système non saturé en eau ne se distinguent en général de celui d'un système saturé en eau qu'à des succions supérieures à Ψ_{min} . Toute la question est donc de disposer d'un outil permettant d'évaluer l'état d'un sol donné vis-à-vis d'un environnement plus ou moins humide/sec et de voir dans quelle mesure l'hétérogénéité de l'air du sol ne peut pas conduire à des phénomènes d'isolement capillaire (condensation localisée des lentilles d'eau capillaire), propre à modifier notre perception de la ZNS, même en climat tempéré. Il est évident que le spectre potentiel d'utilisation de l'approche THERMO-ZNS sera plus ou moins étendu en fonction des résultats.

2. Un outil de détermination de l'hétérogénéité de l'HR en milieu poreux : La mesure des émissions acoustiques ultrasoniques

L'amplitude de la variation des propriétés chimiques des systèmes réactionnels solutions capillaires-minéraux dépend de l'amplitude de la succion subie par ces solutions. Plus la succion est importante, et plus la réactivité chimique des systèmes solution capillaire – minéraux va s'éloigner du comportement chimique d'un système eau libre – minéraux. Mais aussi, plus la succion est importante et plus l'eau est piégée les petits pores. Si la taille des pores capillaires est trop importante par rapport à la sécheresse de l'air, l'eau capillaire est alors métastable et peut caviter à tout instant. Or cette cavitation émet des ultra-sons qui peuvent être enregistrés. On a ainsi un moyen indirect pour savoir dans quel état se trouve la solution à l'intérieur d'un milieu poreux donné. Tant qu'il y a des ultra-sons émis, l'échantillon est en train de caviter, c'est-à-dire contenait de l'eau capillaire métastable. Le

principe de base de l'expérience consiste à enregistrer passivement les ondes sonores émises par un échantillon poreux préalablement humecté puis soumis à une déshydratation forcée par une humidité de l'air extérieure basse et contrôlée. La transition de phase cavitante provoque une rupture des ponts capillaires, dont l'onde acoustique peut être enregistrée par un sonomètre (Cruziat *et al.*, 2001). Plusieurs études faisant appel à la sonométrie développées en biologie végétale (Cochard, 1991 ; Kikuta *et al.*, 1997, Höltta *et al.*, 2005), ont permis d'étudier le comportement de la sève dans les capillaires fins des plantes (xylèmes) soumises à la déshydratation. Les pics d'émissions acoustiques (EA) correspondent à la cavitation de la sève dans les veines de la plante. Le but de cette étude est d'appliquer la sonométrie aux sciences du sol afin de comprendre la dynamique de rupture des ponts capillaires en milieu poreux. Ainsi un protocole expérimental simple a été réalisé au BRGM afin d'enregistrer les EA produites par un milieu poreux (papier filtre ou sol) soumis à la dessiccation.

2.1. Matériels et Méthodes

2.1.1. *Echantillons*

Les expériences ont été réalisées sur plusieurs sortes de milieux poreux. Les ruptures capillaires ont tout d'abord été testées sur un milieu poreux homogène en utilisant des papiers filtres de cellulose Whatman n°42 d'un diamètre de pore de 2,5 μm , ainsi que des papiers filtres de nitrate de cellulose Sartorius de diamètre de pore de 8 μm et de 0,8 μm . Les expériences ont été réalisées ensuite sur des échantillons de sol reconstitués en laboratoire, de type limon silteux. Les échantillons de sol sont de forme cylindrique, d'une hauteur de 5 cm et d'un rayon de 2,5 cm.

2.1.2. *Contrôle de l'humidité relative*

Les échantillons sont placés dans un dessiccateur au fond duquel est disposée une solution saturée en sel de LiCl anhydre (Flucka Chemika 62480), d'une solubilité de 832 g.l^{-1} . Cette solution saline permet d'imposer une humidité relative d'environ 11,3 % dans le dessiccateur à une température de 25°C (Cuisinier, 2002). Des essais préliminaires ont permis de déterminer le temps d'équilibration de l'HR du dessiccateur avec l'HR imposée par le sel à l'aide d'un hygromètre placé dans le dessiccateur. L'HR dans le dessiccateur atteint la valeur de 11,3 % au bout d'environ 2 heures. Tous les échantillons sont pesés à l'aide d'une balance de précision ($\pm 0,001$ g) avant et après l'expérience afin de déterminer quelle est la quantité d'eau perdue dans chaque échantillon. Les échanges d'eau dans le système se font par

transfert de vapeur entre la solution et l'échantillon et la succion est appliquée jusqu'à ce que l'équilibre de la vapeur soit atteint. La pression interne de la solution de l'échantillon de sol est déterminée grâce à la loi de Kelvin en fonction de l'HR (éq.1.18). De très hautes succions peuvent être atteintes grâce à cette technique.

Les conditions de température et de pression influencent fortement l'amplitude des variations de l'HR. Il est indispensable de procéder à une température constante variant au maximum de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Le choix des sels doit être effectué en fonction de la sensibilité de la solubilité des sels aux fluctuations de température. La chambre doit être thermostatée afin de limiter les erreurs sur l'HR (Cuisinier, 2002). Le dessiccateur est donc placé dans une armoire climatisée à une température constante de $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$.

La méthode de contrôle de l'humidité relative contrôlée en chambre hermétique est limitée à des succions supérieures à 10 MPa. En dessous de cette valeur, l'incertitude sur la valeur de l'HR est trop importante pour obtenir une valeur de succion correcte.

La méthode d'équilibre de l'HR peut donc être utilisée à partir de valeurs de succions supérieures à 10 MPa (pF 5) jusqu'à des valeurs proches de 262 MPa (pF 6,42)(Figure 6).

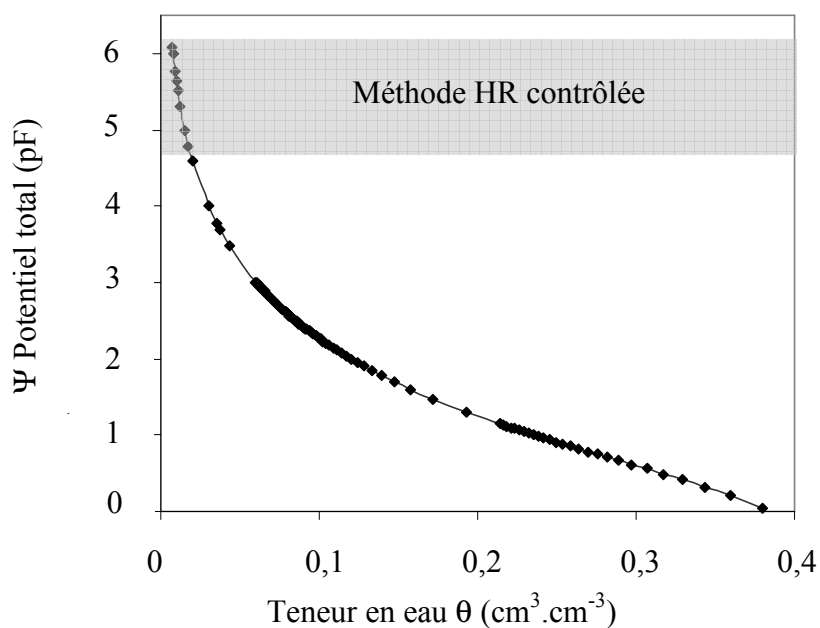


Figure 6. Exemple de courbe de rétention en eau et domaine d'exploration calculée à l'aide du modèle de Rossi et Nimmo (1994) pour un limon.

Le sel $\text{LiCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, permet d'imposer un potentiel matriciel $\Psi_m \approx -298 \text{ MPa} \approx 6,46 \text{ pF}$ (unité $\text{pF} = \log(\Psi_m \text{ en cm})$), c'est-à-dire une succion inférieure à la pression spinodale (Figure 15,

Chapitre I), dans des conditions où l'eau volumique, capillaire ou non ne peut plus persister. Seule l'eau d'adsorption peut être (méta)stable.

2.2. Mesure des ruptures de ponts capillaires

La rupture des ponts capillaires entraînée par la sécheresse imposée à l'échantillon a été étudiée grâce au sonomètre modèle 4615 (Physical Acoustic Corp., Lawrenceville, NJ) qui détecte les EA ultrasoniques.

Le micro du sonomètre est mis en contact étroit avec l'échantillon (papier filtre ou sol). L'échantillon est disposé à l'intérieur du dessiccateur pendant une période dépendant du volume de l'échantillon. Plus le volume de l'échantillon est important, plus le temps d'équilibration avec l'HR du dessiccateur est important. Ainsi pour le papier filtre plusieurs jours à une semaine de mise à l'équilibre avec l'HR nous ont semblé suffisants alors que 30 à 40 jours d'équilibration seront choisis pour l'échantillon de sol en raison de son volume important. Les EA sont amplifiées à 74 dB et sont enregistrées par pas de temps de 60 secondes par la centrale d'acquisition. En effet, l'amplification du signal nécessaire pour compter une émission est convertie en échelle décibel ($dB_v = 20 \times \log_{10} V_1/V_2$, V_1 l'amplification nécessaire, V_2 la référence 1 μV au capteur). Ainsi au dessous de 74 dB aucune émission n'est détectée, et au dessus l'appareil enregistre des émissions hors cavitation (Cochard, 1991).

Une pesée finale est effectuée pour l'échantillon de sol après séchage au four pendant 48 heures à 105°C afin de déterminer la masse sèche du solide (Figure 7).

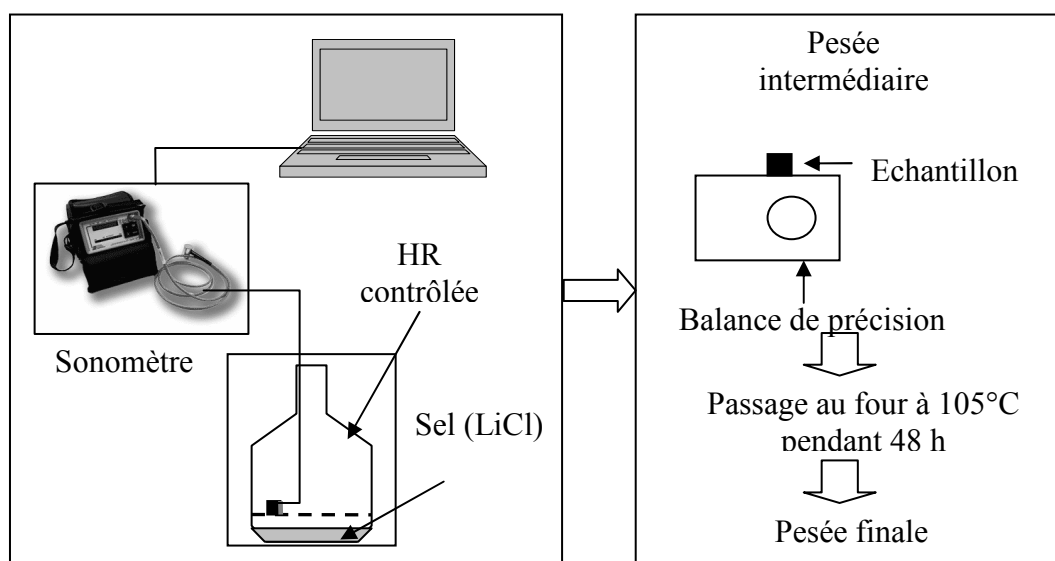


Figure 7. Protocole expérimental.

2.2.1. Mesures effectuées sur les papiers filtres

Plusieurs expériences ont été réalisées sur papiers filtres afin d'étudier les EA produites par un milieu poreux de distribution porale homogène et de diamètre de pore connu. Ainsi 5 expériences ont été réalisées selon le protocole expérimental précédemment décrit, en suivant différents agencements de papiers filtres :

- ✓ Papier filtre Whatman n°42 d'un diamètre de pore de 2,5 μm seul
- ✓ Superposition de 3 papiers filtres Whatman n°42 d'un diamètre de pore de 2,5 μm
- ✓ Superposition de 5 papiers filtres Whatman n°42 d'un diamètre de pore de 2,5 μm
- ✓ Superposition de 3 papiers filtres dont un papier Sartorius d'un diamètre de pore de 8 μm compris entre deux papiers Whatman n°42 d'un diamètre de pore de 2,5 μm
- ✓ Superposition de 3 papiers filtres dont un papier Sartorius d'un diamètre de pore de 0,8 μm compris entre deux papiers Sartorius d'un diamètre de pore de 8 μm .

Pour les mesures d'EA sur les superpositions de papiers filtres, les papiers filtres sont imbibés d'eau avant d'être placés dans le dessiccateur.

2.2.2. Mesures effectuées sur les limons silteux

Deux expériences ont été réalisées sur les limons silteux humides. Dans un premier cas, les mesures d'EA ont été effectuées sur un échantillon préalablement humide mis à l'équilibre plusieurs semaines avec l'HR du laboratoire. Dans un deuxième cas, le limon silteux humide est réhumidifié juste avant d'être placé directement dans le dessiccateur.

2.3. Résultats et discussion

2.3.1. Expériences menées sur les papiers filtres de taille de pore identique

Selon la loi de Kelvin, l'eau capillaire comprise dans les pores d'un diamètre de 2,5 μm ne peut « résister » à une HR inférieure à 99,9%. L'HR de l'atmosphère du dessiccateur atteint une valeur de 11,3% au bout de 2 h après que l'échantillon y soit placé. La plupart des ruptures de ponts capillaires, donc d'EA, sont produites à partir du moment où la baisse de l'HR est telle que la taille du pore devient trop large pour supporter le nouveau ménisque à l'équilibre avec la nouvelle HR. Le papier filtre Whatman étant supposé être constitué de pores de taille unique de 2,5 μm de diamètre, la plupart des ruptures de ponts capillaires et donc d'EA devraient se produire dès les premières minutes passées dans le dessiccateur. Or les EA enregistrées au cours de 170 h d'enregistrement pour le papier seul et 50 h pour la

superposition des 3 papiers filtres (Figure 8 A et B), présentent plusieurs paliers de valeurs correspondant à une rupture progressive des ponts capillaires au cours de la déshydratation.

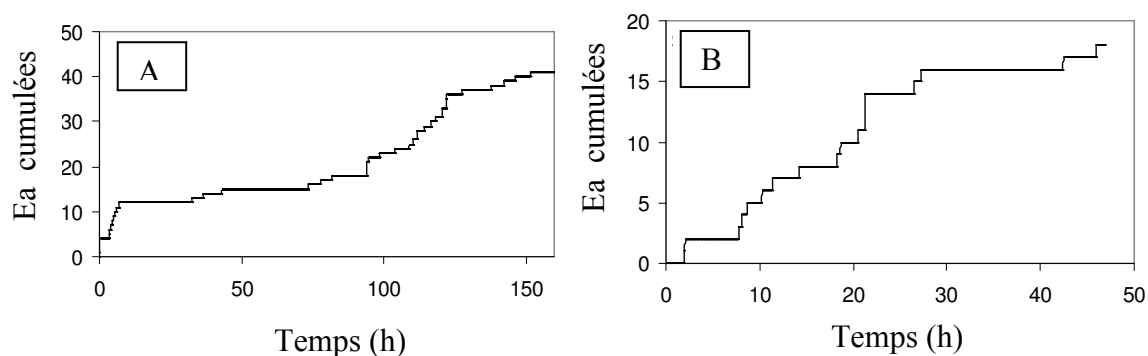


Figure 8. A : EA cumulée sur 170 h enregistrées sur papier Whatman n°42 d'une taille de pore de 2,5 μm. B : EA cumulée sur 50 h enregistrées sur 3 papiers filtres Whatman n°42 d'une taille de pore de 2,5 μm.

Plusieurs interprétations peuvent être ainsi formulées en considérant que les EA correspondent bien aux ruptures des ponts capillaires :

- ✓ Le papier filtre Whatman est également composé de pores de diamètres inférieurs à 2,5 μm. Concrètement, des pores de forme non pas cylindrique mais présentant des coins permettent d'envisager ce cas, alors que la taille de pores « mercure » est homométrique. Les ruptures des ponts capillaires se produisent au fur et à mesure de la mise à l'équilibre avec l'HR décroissante. Cette hypothèse reste à valider par une meilleure connaissance de la structure porale du filtre.
- ✓ Les ponts capillaires n'obéissent pas forcément à l'équation de Kelvin : ils peuvent persister à l'état métastable. Dans ce cas, l'étalement des EA donnerait une image des fluctuations de l'état métastable dans les pores concrets.

Le nombre total d'EA produites en fin d'expérience pour la superposition de 5 papiers filtres Whatman est de 111000 EA. La plupart des EA sont enregistrées à partir de 7 h passées dans le dessiccateur et atteignent la valeur maximale de 111000 EA au bout de 11 h de déshydratation (Figure 9).

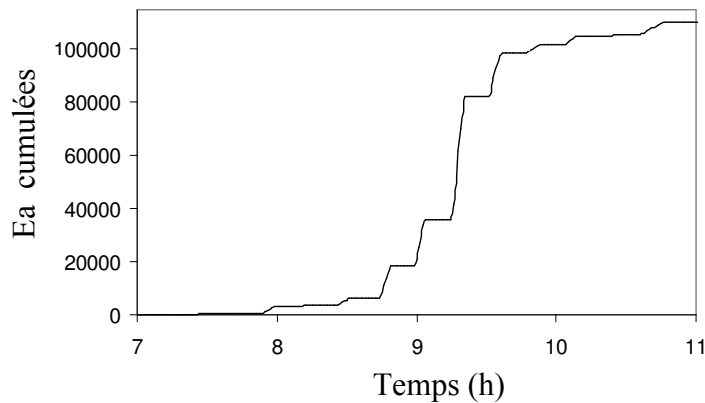


Figure 9. EA cumulées sur 11 h (pour une durée d'expérience totale de 170 h) enregistrées sur 5 papiers filtres Whatman n°42 d'une taille de pore de 2,5 μm .

En se basant toujours sur la loi de Kelvin reliant le rayon du ménisque ou pont capillaire à l'HR, ces EA devraient être enregistrées dès les premiers instants passés dans le dessiccateur pour une HR bien inférieure à 11,3%. Il existe plusieurs interprétations possibles pour expliquer ce décalage de réactivité du système par rapport à la prédiction de la loi de Kelvin :

- ✓ Comme nous l'avons proposé pour les deux expériences précédentes sur papiers filtres, le papier filtre Whatman n°42 peut être également composé de pores de diamètres inférieurs à 2,5 μm de forme non cylindrique. Cette hypothèse peut expliquer les paliers d'EA observés entre 8 h et 11 h de déshydratation mais ne rend pas compte de la brusque augmentation des EA, observée à partir de 8 h dans une chambre hermétique à 11,3% d'HR.
- ✓ Les pores constitutifs du papier filtre sont de diamètres identiques. Bien que l'HR nécessaire à la vidange des pores d'un tel diamètre est proche de 99,9%, l'énergie d'activation nécessaire à la vidange des capillaires nécessite d'atteindre des valeurs d'HR très faibles avant que l'eau capillaire retenue dans les pores de façon métastable dans ce cas, cavite. Toutefois, cette différence d'HR semble trop importante pour considérer cette hypothèse totalement juste.

2.3.2. Expériences menées sur les papiers filtres de tailles de pore différentes

Pour le papier filtre Sartorius 0,8 μm compris entre deux papiers Sartorius 8 μm , le diamètre des pores étant de 0,8 μm dans le papier humidifié contre 8 μm dans les autres papiers non imbibés, l'eau reste piégée dans le papier filtre dont les diamètres de pores sont les plus fins et ne migre pas vers les autres papiers filtres. Les EA produites lors de la déshydratation avec ce montage sont donc caractéristiques des phénomènes se produisant dans le filtre 0,8 μm . Les EA se produisent dans un laps de temps extrêmement court. En effet le nombre d'EA cumulées passe de 10 à 1000 en 4 minutes à partir d'environ 2 h passées dans le dessiccateur (Figure 10 A). L'HR critique à laquelle les pores de 0,8 μm ne peuvent plus retenir l'eau capillaire est donc atteinte au bout de 2 h de déshydratation et tous les pores sont vidés en même temps (Figure 10 B).

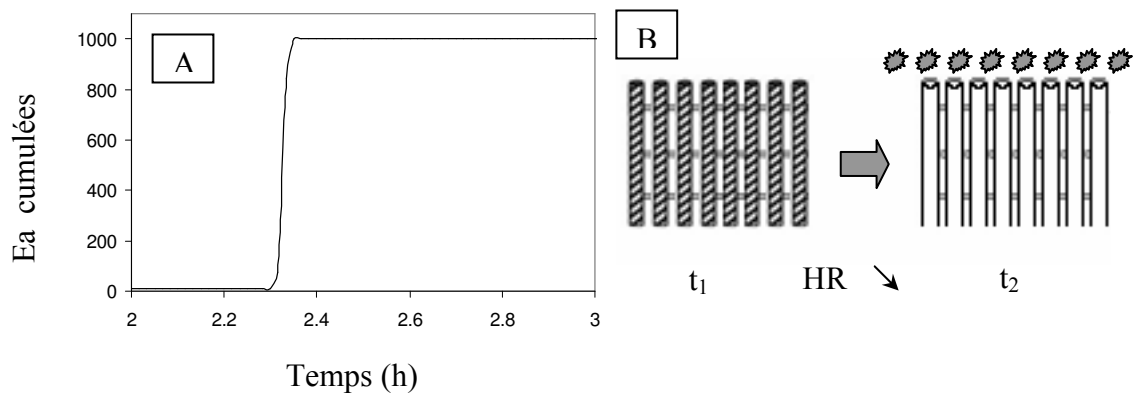


Figure 10. A : EA cumulées sur 3 h enregistrées (pour une durée d'expérience totale de 50 h) sur une superposition de 3 papiers filtres (Sartorius d'une taille de pore de 0,8 μm compris entre 2 Sartorius d'une taille de pore de 8 μm). B : Vidange subite d'une catégorie de pore de taille donnée pour une HR critique atteinte au temps t2.

Au bout de 2 h, l'HR du dessiccateur devrait atteindre la valeur de 11,3%. Or les pores de 0,8 μm sont vides à une HR bien supérieure à celle-ci. Comme précédemment, nous pouvons supposer que :

- ✓ L'HR de l'atmosphère du dessiccateur est supérieure à 11,3% après 2 h d'expérience et correspond, selon la loi de Kelvin à l'HR nécessaire pour vider tous les pores d'un diamètre de 0,8 μm
- ✓ L'HR de l'atmosphère du dessiccateur est inférieure à l'HR nécessaire pour vider tous les pores d'un diamètre de 0,8 μm selon la loi de Kelvin. Ce « retard » relatif à

l'équilibre de Kelvin peut être expliqué par l'énergie d'activation nécessaire à amorcer la vidange des pores.

Pour le papier filtre Sartorius 8 μm entre deux papiers Whatman n°42, 2,5 μm , la production d'EA issue de la superposition de 3 papiers filtres de diamètres de pore de 8 μm et 2,5 μm est quasiment linéaire au cours du temps (Figure 11).

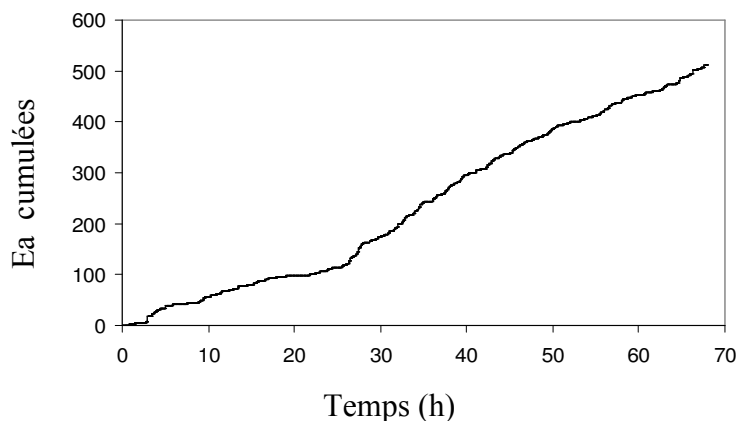


Figure 11. EA cumulée sur 70 h enregistrées (pour une durée d'expérience totale de 170 h) sur 3 papiers filtres Whatman n°42 d'une taille de pore de 2,5 μm et 2 Sartorius de 8 μm .

Le papier filtre de diamètre de pore le plus grand (Sartorius 8 μm) est placé entre les deux papiers filtres de diamètre de pore inférieur (Whatman 2,5 μm). Plusieurs mécanismes (Figure 12) peuvent expliquer cette production continue d'EA au cours du temps :

- ✓ L'eau contenue dans le papier filtre de pores de 8 μm migre par gradient de pression ou succion vers le papier filtre à pores plus petits
- ✓ L'eau contenue dans le papier filtre de pores de 8 μm s'évacue à une HR supérieure à l'HR nécessaire pour extraire l'eau des pores d'un diamètre de 2,5 μm . A cette HR critique, l'eau des pores d'un diamètre de 8 μm s'évapore.

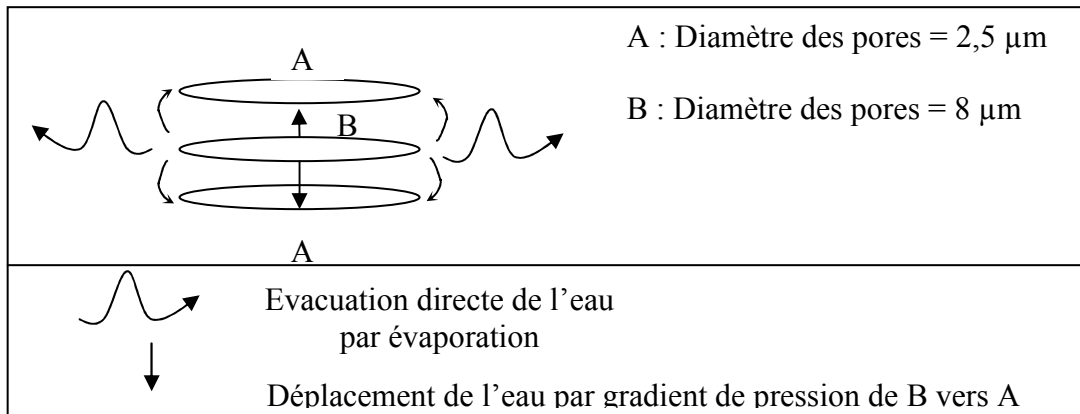


Figure 12. Mécanismes de migration de l'eau porale dans le système de superposition de 3 papiers filtres de diamètres de pores différents.

Le système est en quelque sorte entretenu et les ruptures des ponts capillaires des pores de diamètre de 8 μm puis de 2,5 μm sont responsables du nombre d'EA produit en continu au cours de l'expérience. L'enregistrement a été effectuée sur 70 h et il serait intéressant maintenant pour ce type de système de superposition de papiers filtres, d'allonger le temps d'enregistrement afin de savoir au bout de combien de temps le système est « tamponné », c'est-à-dire, déterminer le temps nécessaire pour que le système soit épuisé et que les EA cumulées atteignent une valeur plateau.

2.3.3. Etude des émissions acoustiques sur un milieu poreux hétérogène : le limon silteux

Les mesures effectuées sur les limons silteux permettent d'étudier les EA produites lors de la déshydratation d'un milieu poreux hétérogène. Deux cas de figures ont été envisagés avec dans un premier temps, l'étude d'un échantillon de sol quasi saturé en eau et dans un deuxième temps, l'étude d'un échantillon de sol préalablement mis à l'équilibre avec l'HR du laboratoire. Cette différence de préparation s'observe immédiatement sur les courbes d'émission, avec un premier pic pour l'échantillon réhumidifié (Figure 13), qui ne se produit pas avec l'échantillon séché à l'air (Figure 14), et qu'on interprète donc comme l'évaporation de l'eau d'imbibition. Cela traduit bien la capacité du sonomètre à enregistrer des transitions de 1er ordre et pas seulement des ruptures de ponts. Cela signifie également que l'eau « pleinement » volumique s'évapore bien dans un échantillon donné dès que la sous-saturation est effective dans l'enceinte. Les échantillons sont pesés avant et après la déshydratation, nous permettant ainsi de déterminer les quantités d'eau retenues dans les limons silteux.

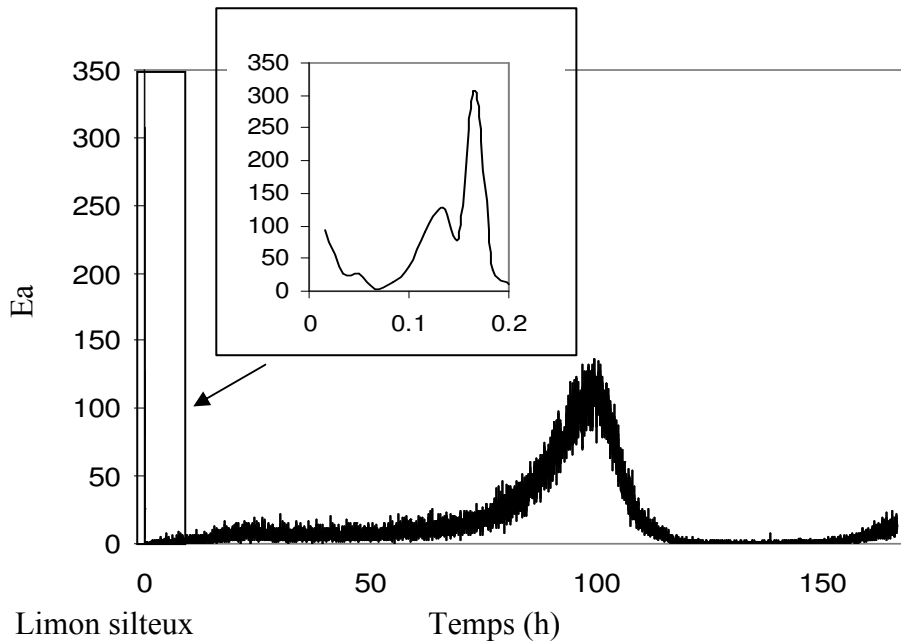


Figure 13. Emissions acoustiques sur 170 h enregistrées sur un limon silteux réhumidifié

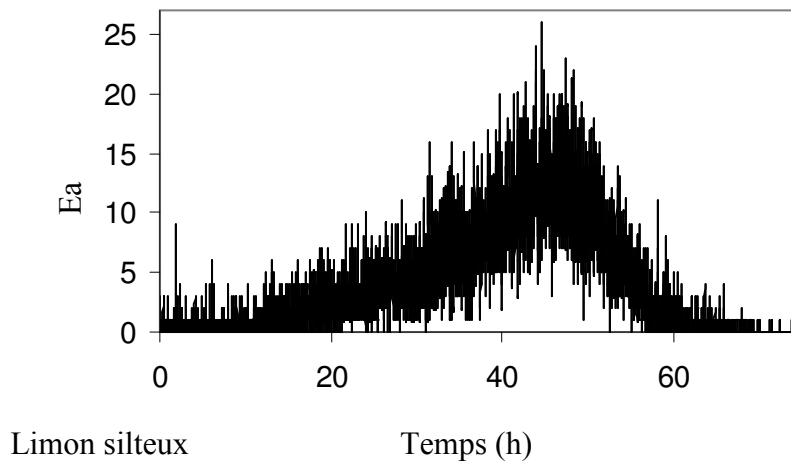


Figure 14. Emissions acoustiques sur 80 h enregistrées sur un limon silteux non réhumidifié.

Ainsi plusieurs succions ont été déterminées :

- ✓ La succion régnant dans le limon silteux quasi saturé en eau avant d'être placé dans le dessiccateur est arbitrairement fixée à $\Psi_{ini} = pF 2,70 = -0,05$ MPa.
- ✓ La succion régnant dans le limon silteux non saturé en eau avant d'être placé dans le dessiccateur est arbitrairement fixée à $\Psi_{ini} = pF 3 = -0,1$ MPa.

- ✓ En fin d'expérience, l'HR régnant dans l'échantillon est supposée être égale à l'HR régnant dans le dessiccateur donc, $\Psi_{fin} = pF 6,46 = -290 \text{ MPa}$, les EA cumulées présentent un plateau de valeur constante à partir de $t=65 \text{ h}$ (Figure 15).
- ✓ Les échantillons sont ensuite placés dans un four à une température de 105°C pendant 48 h, afin d'atteindre le point de sécheresse du four correspondant à une succion de $\Psi_D = pF 7 = -1000 \text{ MPa}$.

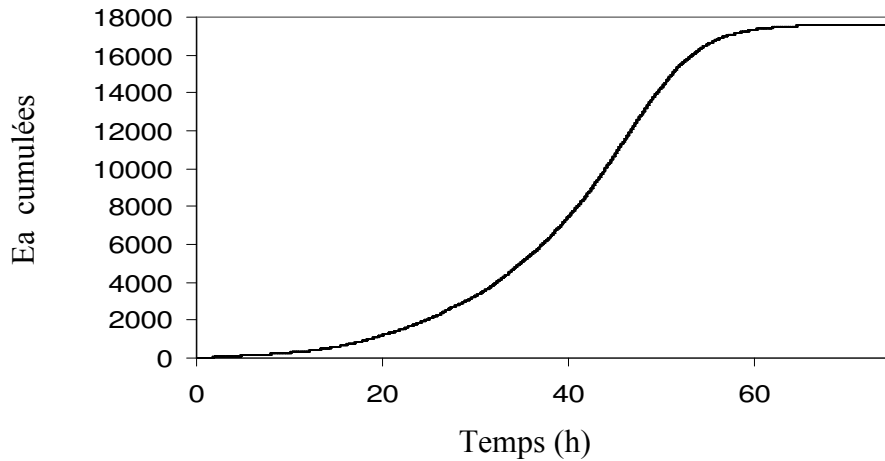


Figure 15. Emissions acoustiques cumulées sur 80 h enregistrées sur un limon silteux non réhumidifié.

Les quantités d'eau correspondant aux succions déterminées ou mesurées ci dessus sont représentées dans le Tableau 1.

Limons silteux	$\theta(\Psi_{ini})$ Litres.m ⁻³	$\theta(\Psi_{fin} = pF 6.46)$ Litres.m ⁻³
Saturé en eau	$\theta(\Psi_{ini} = pF 2.70)$ 352,05	0,11
Non saturé en eau	$\theta(\Psi_{ini} = pF 3)$ 225,0	2,30

Tableau 1. Volumes d'eau mesurés pour une succion correspondant à Ψ_{ini} et Ψ_{fin} à partir des masses d'eau mesurées en prenant une masse volumique de limon silteux de $2,65 \text{ g.cm}^{-3}$; teneur en eau capillaire θ .

A partir de ces données et du modèle de courbe de rétention en eau de Rossi et Nimmo (1994), dont les caractéristiques seront détaillées dans la section 3, les courbes de rétention en eau des deux limons silteux ont été réalisées par ajustement itératif (Figure 16).

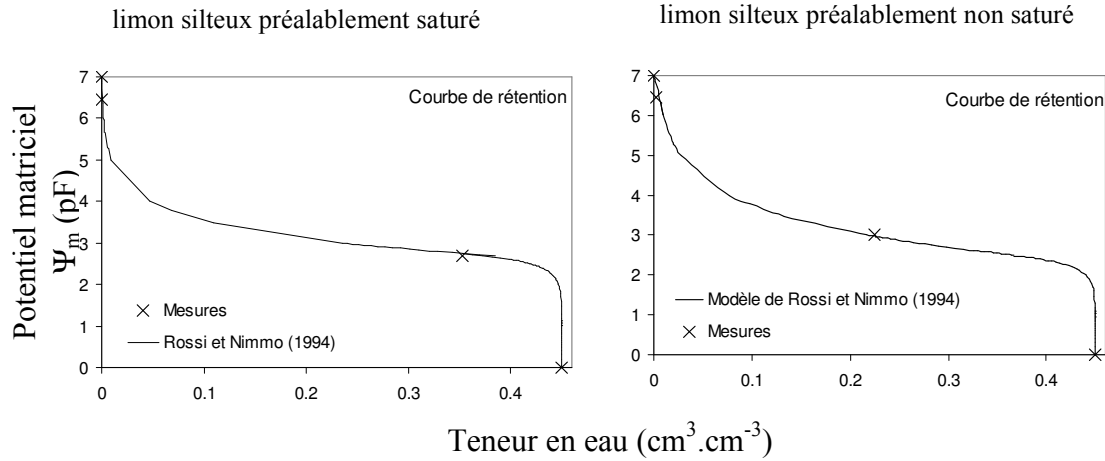


Figure 16. Courbes de rétention en eau des limons silteux à partir des données de teneurs en eau mesurées et du modèle de Rossi et Nimmo (1994).

La loi de Laplace (éq. 1.7) permet de relier le potentiel matriciel ou succion Ψ_m au rayon du pore en fonction de la tension de surface γ . La tension de surface a été calculée en fonction de la différence de pression entre l'eau et l'atmosphère (Lassin et Azaroual, 2001) :

$$\gamma(T, P) = \gamma(T_0, P_0) + \delta(P_e - P_a) = \gamma(T_0, P_0) + \delta \cdot \Psi_m \quad (2.6)$$

δ correspond à l'épaisseur de l'interface liquide gaz et est égal à 1\AA (Lassin et Azaroual, 2001). La différence de pression entre la pression de référence du liquide P_e et la pression du gaz P_a est égale au potentiel matriciel Ψ_m (m). γ est exprimé en J.m^2 . Le rayon du pore peut donc être déterminé d'après les équations 1.7 et 2.6 :

$$r = \frac{2\gamma}{\Psi_m} \quad (2.7)$$

Le pourcentage de pores participant à la rétention capillaire est ensuite déterminé grâce au rapport de la teneur en eau θ correspondant à un potentiel matriciel donné et à la teneur en eau à saturation θ_s pour le diamètre de pore correspondant. La courbe de distribution porale des limons silteux est ainsi obtenue (Figure 17).

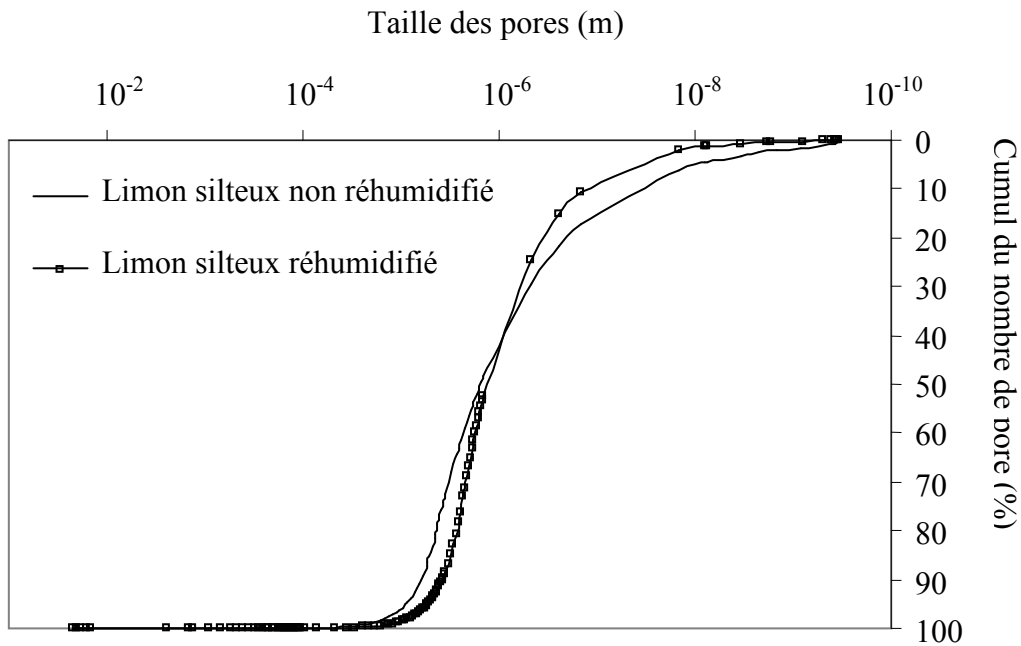


Figure 17. Courbes de distribution porale des limons silteux.

D'après la loi de Kelvin, le potentiel matriciel peut être directement obtenu par mesure de l'humidité relative. Selon la loi de Laplace, le potentiel matriciel est inversement proportionnel au rayon du pore sec. Ainsi en combinant les lois de Kelvin et de Laplace, le rayon du pore sec est inversement proportionnel à l'HR. Lors de la déshydratation, les pics d'EA correspondent donc à la vidange des pores de rayons de plus en plus petits. Le graphique des EA cumulées au cours du temps pour le limon silteux (Figure 15) peut donc être comparé à la courbe de distribution de la taille des pores (Figure 17), chaque pic d'EA correspondant à une gamme de pore d'une taille donnée. L'échelle de temps est proportionnelle à la diminution de l'HR et au fur et à mesure de l'équilibration de l'HR du dessiccateur avec l'HR du sol, la succion est de plus en plus importante au sein du milieu poreux. Les pics d'EA illustrent donc la vidange en masse d'une gamme de pore de taille donnée lorsqu'une certaine HR critique est atteinte. Même si l'HR effective régnant dans le dessiccateur n'est pas connue, le deuxième événement observé pour l'échantillon réhumidifié, correspond à une HR plus faible que le 1er événement car le temps d'équilibration avec le sel est plus long.

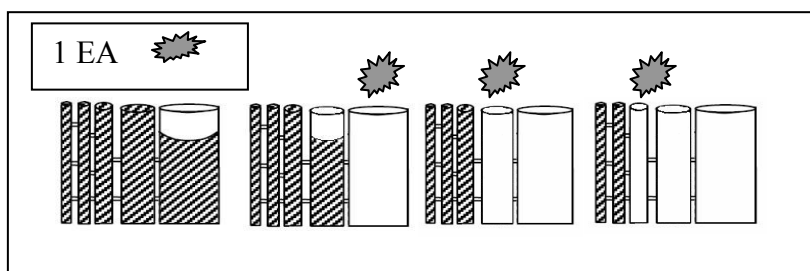


Figure 18. Vidange des pores de plus en plus petits et EA correspondantes.

2.4. Conclusion

L'utilisation du sonomètre se révèle être un nouvel outil permettant de déterminer la fréquence de cavitation de l'eau métastable dans le milieu poreux. Nous disposons donc d'une sonde non pénétrative qualifiant l'état du liquide à l'intérieur du milieu poreux : tant que le sonomètre enregistre des EA, de l'eau métastable existe dans le milieu. C'est donc une sonde qualitative démontrant l'existence et ou la persistance d'eau (capillaire) métastable dans les milieux poreux. Le but de la sonométrie dans le contexte de la ZNS est :

- Evaluer la métastabilité possible des ponts capillaires, et donc :
 - 1/ le décalage entre le potentiel de l'eau et l'HR réellement présente dans l'air
 - 2/ le décalage entre la taille du pore (donc la quantité d'eau) à un potentiel donné par rapport à la taille prédite.
- Evaluer l'hétérogénéité d'EA dans un sol à un instant donné pour imager l'hétérogénéité des conditions d'HR, et donc des conditions de potentiel.

Cet outil permettrait d'explorer de manière un peu plus « physique » l'état de l'eau dans un échantillon, et de tester l'hétérogénéité potentielle dans un seul échantillon.

3. Les modèle de courbe de rétention en eau $\Psi(\theta)$

3.1. Modèles $\Psi(\theta)$ classiques

Comme nous l'avons vu précédemment, la quantité d'eau retenue dans le sol dépend de la taille et du volume des pores remplis d'eau (eau libre, eau capillaire) mais également de l'eau adsorbée à la surface des particules (eau d'adsorption)(Hillel *et al.*, 1998). Il n'existe pas de relation universelle entre la teneur en eau et le potentiel matriciel mais il est possible d'établir des relations empiriques entre ces deux grandeurs à partir de résultats expérimentaux obtenus après désorption d'un échantillon représentatif d'un sol.

Brooks et Corey, 1966 (éq. 2.7), van Genuchten, 1980 (éq. 2.8), ont établi des relations entre la teneur en eau et le potentiel matriciel pour des gammes de fortes teneurs en eau et de faibles potentiels matriciels.

$$\frac{\theta - \theta_r}{\theta_m - \theta_r} = \left(\frac{\Psi_e}{\Psi_m} \right)^\lambda \quad (2.7)$$

θ_r est l'humidité résiduelle dans les petits pores qui ne forment pas un réseau continu (ex : intra agrégats), θ_m est le maximum d'humidité à saturation ou proche de la saturation, θ est le volume d'eau en fonction de la succion ; Ψ_e pression d'entrée d'air, Ψ_m potentiel matriciel, λ indice de la distribution porale.

$$\theta^* = \left[1 + (\alpha |\psi|)^n \right]^{-m} \quad (2.8)$$

Les paramètres empiriques respectent les conditions suivantes :

$$\alpha > 0 ; n > 1 ; |\psi_m| > 0 ; 0 < m < 1$$

Les courbes de saturation des sols en fonction du potentiel matriciel sont généralement peu représentées dans le domaine des très faibles quantités d'eau. Les fonctions analytiques classiques de rétention d'eau à haute saturation sont utilisées le plus souvent (van Genuchten, 1980). Les résultats obtenus pour des faibles quantités d'eau à l'aide du modèle classique de van Genuchten sont cependant insuffisants (Rossi et Nimmo, 1994 ; Figure 19 et Figure 20).

Les mesures de succions s'arrêtent le plus souvent à une valeur de potentiel matriciel correspondant au point de flétrissement (-1,5 MPa). Au-delà de cette limite, l'eau n'est plus disponible pour les plantes mais le sol n'est pas complètement sec. Il s'agit d'établir un modèle de rétention d'eau dans le sol jusqu'à ce qu'il soit complètement sec : ce point de sécheresse est défini par la sécheresse de four (105°C) qui correspond à une succion finie Ψ_D (état de sécheresse du sol : $\theta = 0$). La valeur de cette succion dépend de la température, de la pression et de l'humidité, à laquelle le sol est séché (Ross *et al.*, 1991).

L'analyse des courbes de rétention est un outil de base pour explorer de nouvelles gammes de potentiels matriciels (succions) jusque là négligées dans le domaine des sciences du sol. Le caractère réactif particulier à l'eau sous tension et les récents développements théoriques (Mercury et Tardy, 2001; Mercury *et al.*, 2003) justifient cette extension du domaine d'exploration.

3.2. Modèles $\Psi(\theta)$ adaptés aux fortes succions

Les différents modèles de représentation de la relation Ψ - θ sont composés de plusieurs équations dont le domaine de validité est délimité par des valeurs caractéristiques du potentiel matriciel Ψ_m (Ψ_e , Ψ_i , Ψ_j et Ψ_D). La pression d'entrée d'air Ψ_e peut être aisément mesurée sur le sol étudié, Ψ_i et Ψ_j sont des valeurs de potentiel estimées par calage des données analytiques sur les données expérimentales.

Le potentiel de sécheresse du four Ψ_D ($\theta = 0$) correspond au potentiel relié à l'HR régnant autour d'un échantillon de sol dans un four à 105°C. Rappelons que le potentiel de l'eau est relié à l'HR par la loi de Kelvin (1.18). Ainsi lorsque le sol est séché dans un four pour obtenir un contenu en eau nul, il est mis à l'équilibre avec l'air d'une humidité relative h_D donnée par :

$$h_D = h_a \frac{p_{sa}}{p_{sD}} \quad (2.9)$$

où h_a est l'HR de l'air à l'extérieur du four, et p_{sD} et p_{sa} sont les pressions de vapeur saturantes de l'eau respectivement aux températures du four et de l'air extérieur. En combinant les équations 1.18 et 2.9 on obtient le potentiel matriciel pour une teneur en eau nulle :

$$\Psi_m(\theta = 0) = \Psi_D RT \ln \left(h_a \frac{p_{sa}}{p_{sD}} \right) \quad (2.10)$$

Dans une chambre hermétique pour un air oscillant entre 0°C et 40°C et h_a entre 5 % et 95%, Ψ_D varie de 1400 MPa à 470 MPa (Ross *et al.*, 1991). La valeur moyenne de Ψ_D classiquement utilisée est de 1000 MPa soit 10 kbars. Il est donc bien clair que l'eau capillaire est « depuis longtemps » évaporée ($\Psi_{crit} = -200$ MPa).

3.2.1. Modèle par sommation

Ce modèle établi par Rossi et Nimmo (1994) à partir du modèle de Brooks et Corey (1966), est composé de la fonction puissance (θ_I) additionnée à la fonction logarithmique (θ_{II}). Les conditions assurant la continuité de ces équations décrites dans le tableau 2 sont :

$$\theta_I(\Psi_i) = \theta_{II}(\Psi_i) \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial \theta_I}{\partial \Psi}(\Psi_i) = \frac{\partial \theta_{II}}{\partial \Psi}(\Psi_i) \quad (2.12)$$

La résolution des équations de continuité (2.11) et (2.12), en remplaçant θ_I et θ_{II} par les équations I et II du Tableau 2, nous permet d'exprimer les fonctions analytiques α_{RN} et c en fonction des paramètres libres Ψ_e , Ψ_i et λ (équations 2.13 et 2.14).

$$\alpha_{RN} = \frac{\left[\left(-\frac{1}{2} \lambda \Psi_e^\lambda \Psi_i^{-\lambda} \right) - \left[\left(\frac{\Psi_e}{\Psi_i} \right)^\lambda - \left(\frac{\Psi_e}{\Psi_D} \right)^\lambda \right] \right] + 1}{\left[\ln \left(\frac{\Psi_D}{\Psi_i} \right) + \frac{\Psi_i}{2} \right]} \quad (2.13)$$

$$c = \frac{- \left[\left[\left(\frac{\Psi_e}{\Psi_i} \right)^\lambda - \left(\frac{\Psi_e}{\Psi_D} \right)^\lambda \right] + \alpha \ln \left(\frac{\Psi_D}{\Psi_i} \right) - 1 \right]}{\left(\frac{\Psi_i}{\Psi_e} \right)^2} \quad (2.14)$$

Le modèle par sommation comprend donc 5 paramètres dont 2 fonctions analytiques (α_{RN} et c) et 3 paramètres empiriques (Ψ_e , Ψ_i et λ). Les expressions des équations 2.13 et 2.14, ont été vérifiées en utilisant les données de Rossi et Nimmo (1994) sur le jeu de données de trois limons silteux. La Figure 19 représente la courbe de rétention du limon silteux Salkum calculée à l'aide des expressions 2.13 et 2.14. Cette courbe est identique à la courbe de rétention de ce limon silteux obtenue par Rossi et Nimmo (1994), ce qui confirme la validité des expressions 2.13 et 2.14.

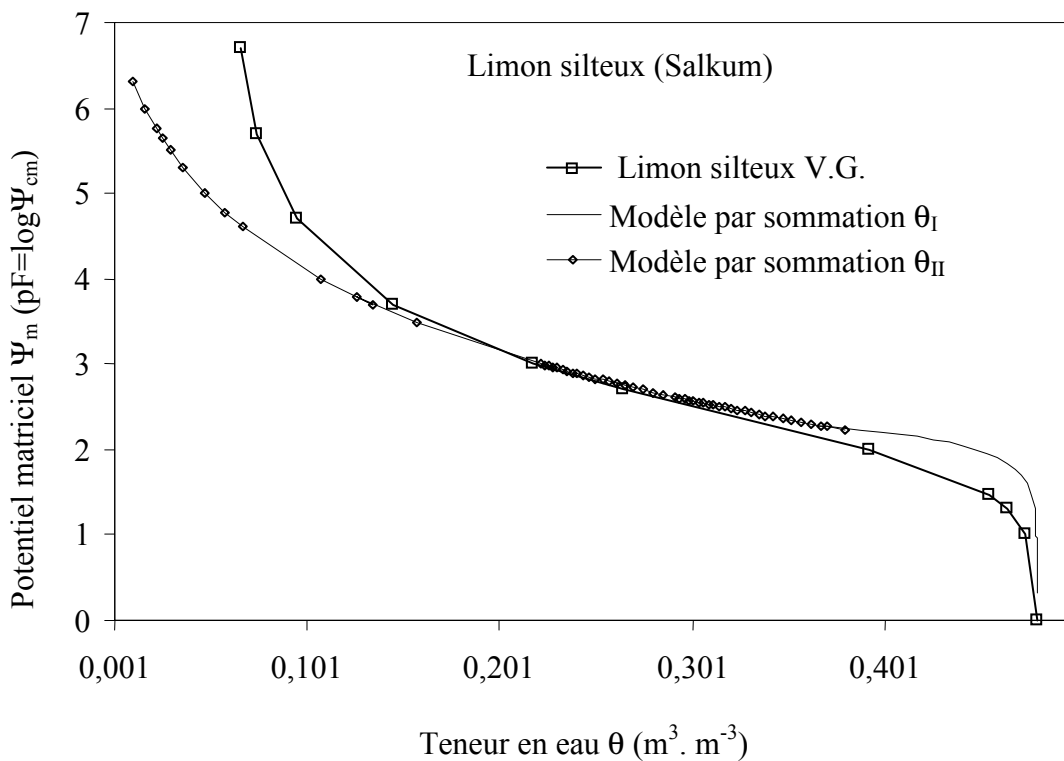


Figure 19. Courbe de rétention en eau calculée pour le limon silteux Salkum à l'aide du modèle de van Genuchten (1980) et de Rossi et Nimmo (1994).

Paramètres	Modèle par sommation	Modèle par jonction
Ψ_e	Pression d'entrée d'air (cm)	
Ψ_m	Potentiel matriciel (cm)	
Ψ_D	Potentiel total au point de "sécheresse du four"	
θ	Teneur en eau ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$)	
θ_s	Teneur en eau à saturation ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$)	
λ	Indice de distribution porale	
$\theta_I = \theta / \theta_s$	Teneur en eau relative à $0 < \Psi_m < \Psi_i$	Teneur en eau relative à $0 < \Psi_m < \Psi_i$
	$\theta_I = 1 - c \left(\frac{\Psi_t}{\Psi_e} \right)^2 \quad (\text{I})$	
$\theta_{II} = \theta / \theta_s$	Teneur en eau relative à $\Psi_i < \Psi_m < \Psi_D$	Teneur en eau relative à $\Psi_i < \Psi_m < \Psi_j$
	$\theta_{II} = \left[\left(\frac{\Psi_e}{\Psi_m} \right)^\lambda - \left(\frac{\Psi_e}{\Psi_D} \right)^\lambda \right] + \alpha \ln \left(\frac{\Psi_D}{\Psi_m} \right) \quad (\text{II})$	$\theta_{II} = \left(\frac{\Psi_e}{\Psi_m} \right)^\lambda \quad (\text{III})$
$\theta_{III} = \theta / \theta_s$	-	Teneur en eau relative à $\Psi_j < \Psi_m < \Psi_D$
		$\theta_{III} = \alpha \ln \left(\frac{\Psi_D}{\Psi_m} \right) \quad (\text{IV})$
Paramètres α, c	Fonctions analytiques de Ψ_e, Ψ_i et λ	Fonctions analytiques de Ψ_e, Ψ_i, Ψ_j et λ

Tableau 2. Récapitulatif des grandeurs caractéristiques et des paramètres utilisés pour la modélisation des courbes de rétention en eau selon la méthode de Rossi et Nimmo (1994).

3.2.2. Modèle par jonction

Ce modèle, également établi par Rossi et Nimmo (1994) à partir du modèle de Brooks et Corey (1966), est composé de la fonction puissance (θ_I) jointe à la fonction logarithmique (θ_{II}). Les conditions assurant la continuité de ces équations décrites dans le tableau 2 sont :

$$\theta_I(\Psi_i) = \theta_{II}(\Psi_i) \quad (2.15) \quad \text{et} \quad \frac{\partial \theta_I}{\partial \Psi}(\Psi_i) = \frac{\partial \theta_{II}}{\partial \Psi}(\Psi_i) \quad (2.16)$$

$$\theta_{II}(\Psi_j) = \theta_{III}(\Psi_j) \quad (2.17) \quad \text{et} \quad \frac{\partial \theta_{II}}{\partial \Psi}(\Psi_j) = \frac{\partial \theta_{III}}{\partial \Psi}(\Psi_j) \quad (2.18)$$

Comme pour le modèle par sommation, la résolution des équations de continuité 2.15 à 2.18, en remplaçant les expressions de θ_I , θ_{II} et θ_{III} par les équations I, III et IV du tableau 2, nous permet d'exprimer les fonctions analytiques α_{RN} , c , Ψ_i et Ψ_j en fonction des paramètres mesurables Ψ_e et λ (équations 2.19 à 2.22).

$$\Psi_i = \Psi_e \left(\frac{\lambda}{2} + 1 \right)^{\frac{1}{\lambda}} \quad (2.19)$$

$$\Psi_j = \exp \left(\ln \Psi_D - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (2.20)$$

$$c = \frac{1 - \left(\frac{\Psi_e}{\Psi_i} \right)^\lambda}{\left(\frac{\Psi_i}{\Psi_e} \right)^2} \quad (2.21)$$

$$\alpha_{RN} = \lambda \Psi_e^\lambda \Psi_j^{-\lambda} \quad (2.22)$$

Cette méthode permet de réduire à 2 les paramètres libres qui sont ici la pression d'entrée d'air Ψ_e et l'indice de distribution porale λ . Les expressions des équations 2.19 à 2.22 ont été vérifiées en utilisant les données de Rossi et Nimmo (1994) sur le jeu de données de trois limons silteux, un limon sableux et un sable. La Figure 20 représente la courbe de rétention du limon silteux Palouse calculée à l'aide des expressions 2.19 à 2.22.

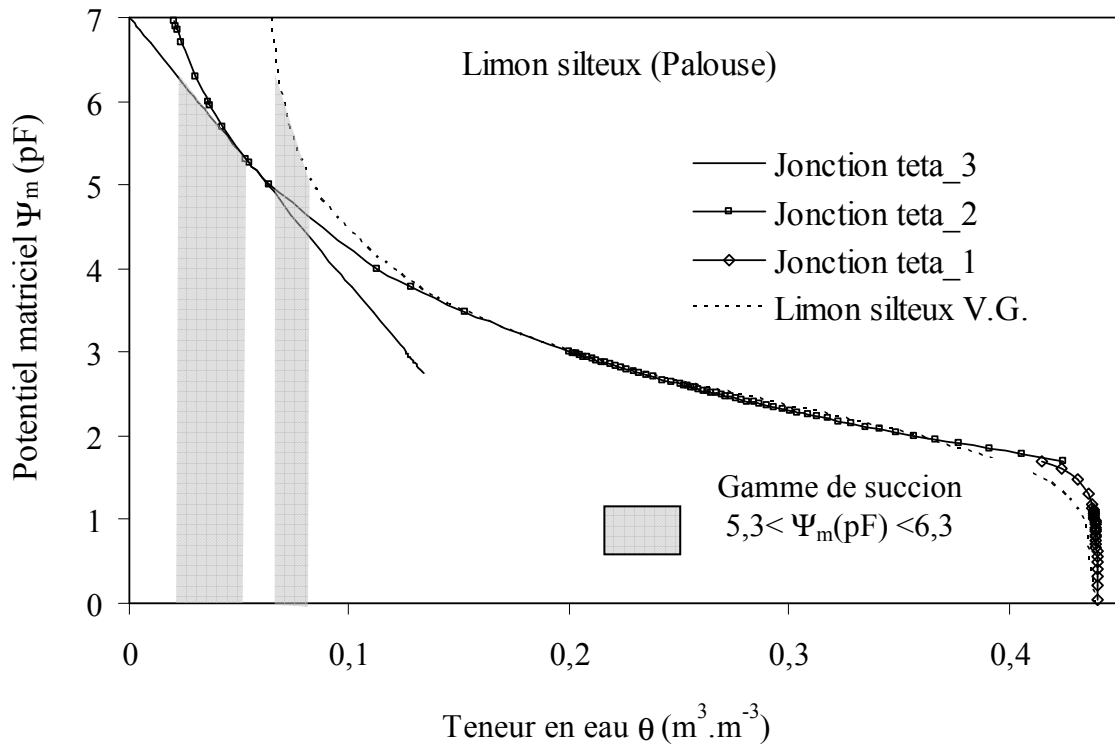


Figure 20. Courbe de rétention en eau du limon silteux Palouse calculée à l'aide des modèles de van Genuchten (1980) et de Rossi et Nimmo (1994).

Cette courbe est identique à la courbe de rétention calculée par Rossi et Nimmo (1994) pour ce même limon silteux ce qui confirme la validité des expressions 2.19 à 2.22. On notera également que les quantités d'eau calculées aux fortes succions sont bien plus importantes dans le cas du modèle de Rossi et Nimmo que dans le cas de calcul à l'aide du modèle de van Genuchten dans la gamme de fortes succions. La comparaison des modèles sera développée au paragraphe 3.

Les modèles par sommation et par jonction ont été testés par Rossi et Nimmo (1994) en utilisant les données de 7 sols de différentes textures, avec une gamme de succions couvrant au moins 6 ordres de grandeurs. Les modèles sont cohérents avec les données mesurées, particulièrement dans la gamme des fortes succions. Cela justifie pleinement l'emploi d'une fonction logarithmique et d'une valeur de succion finie ($\Psi_D = -1000$ MPa) pour une teneur en eau nulle.

D'autre part, Rossi et Nimmo (1994) ont également montré que le modèle par jonction rend mieux compte des données mesurées. Pour cela, les deux approches ont été calées sur un lot de données plus restreint que le jeu expérimental, puis elles ont été extrapolées, les prédictions pouvant être comparées aux données mesurées qui n'avaient pas été utilisées pour le calage.

3.3. Écoulement en ZNS : les modèle de conductivité hydraulique $K(\theta)$

L'écoulement en zone non saturée est modélisé par la loi de Darcy étendue par l'équation de Richards (1931). La variation de la teneur en eau en fonction du temps ($\delta\theta/\delta t$), est exprimée en fonction de la conductivité hydraulique en zone non saturée par le gradient de potentiel matriciel en fonction de la direction d'écoulement (Divergence).

$$q = -K(\theta) \frac{\delta\psi}{\partial x} = -\frac{K(\theta)\delta\theta}{C(\theta)\partial x} \quad (2.23)$$

La diffusivité hydraulique est exprimée par l'équation de Childs et Collis-George (1950) (cités par Hillel *et al.*, 1998).

$$D(\theta) = K(\theta) / C(\theta) = K(\theta) \frac{d\psi}{d\theta} \quad (2.24)$$

La capacité spécifique de rétention s'écrit : $C(\theta) = d\theta / d\psi$ (2.25)

$q = -D\theta \cdot \text{div}\theta$ identique à la première loi de diffusion de Fick

$$\delta\theta / \delta t = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(\theta) \frac{\partial\theta}{\partial x} \right] \quad (2.26)$$

Dans les cas spéciaux où la diffusivité hydraulique est constante on obtient la deuxième loi de diffusion de Fick :

$$\delta\theta / \delta t = D \partial^2\theta / \partial x^2 \quad (2.27)$$

Il faut garder à l'esprit que le concept d'écoulement de l'eau en zone non saturée n'est pas de la diffusion mais un écoulement de masse également appelé convection.

Cette expression est inapplicable lorsque l'effet d'hystérésis devient important ou que le sol présente des couches ou encore que les gradients thermiques sont très prononcés.

La valeur maximale de D est de 10 m² par jour et diminue jusqu'à 10⁻³ – 10⁻⁴ m² par jour, valeurs rencontrées en limite inférieure d'humidité le plus souvent en zone racinaire.

Une équation empirique établie par Gardner et Mayhugh, (1958) (cités par Hillel *et al.*, 1998) décrit la diffusivité hydraulique :

$$D(\theta) = ae^{b\theta} \quad (2.28)$$

Lorsque les teneurs en eau deviennent infimes, la diffusivité de l'eau dans le sol est dominée par la diffusivité de vapeur (Figure 21).

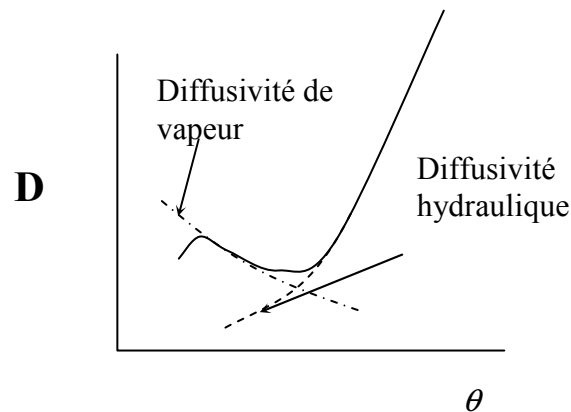


Figure 21. Comportement général de la diffusivité hydraulique en fonction de la teneur en eau (d'après Hillel et al., 1998).

Afin de résoudre les équations de diffusivité en négligeant la part gravitationnelle et en considérant un écoulement monotone sans effets d'hystérésis, on utilise les transformations de Boltzmann afin de résoudre les équations aux dérivées partielles (Hillel et al., 1998).

Ces équations sont appliquées à la capillarité et ne sont donc pas appropriées aux sols où domine l'adsorption.

La conductivité hydraulique est la mesure de la capacité d'un sol à transmettre l'eau (Klute, 1986). L'écoulement dans le sol est contrôlé par les gradients de potentiels hydrauliques et se produit en direction des potentiels hydrauliques décroissants. Le taux d'écoulement est proportionnel au gradient de potentiel. Ce taux est affecté par les géométries de pores à travers lesquels l'eau s'écoule. Lorsque la succion est uniforme à travers une colonne horizontale de sol, l'équilibre est atteint et il n'y a plus de gradient initiateur du mouvement. La différence principale entre les écoulements de la zone saturée et ceux de la zone non saturée, réside dans les conductivités hydrauliques. En zone saturée, la quasi-totalité des pores sont remplis et conducteurs, la phase liquide est continue et la conductivité est maximale. En zone non saturée, tous les pores ne sont pas remplis et la conductivité hydraulique est minimale (Toledo et al., 1990; Van der Hoven et al., 2003).

Si la succion varie le long d'un échantillon, l'humidité et la conductivité vont également varier. La conductivité hydraulique n'est donc qu'une moyenne puisque celle-ci varie en tout point de l'échantillon en écoulement stable avec le potentiel matriciel et la quantité d'eau.

Comme pour les courbes de rétention, plusieurs relations empiriques ont été proposées (Tableau 3) pour les conductivités hydrauliques K en fonction du potentiel matriciel $K(\Psi_m)$ ou de la teneur en eau $K(\theta)$.

Références	Equations
<i>Gardner (1960)</i> <i>(cité par Hillel et al., 1998)</i>	$K(\psi) = a / \psi^n$ (2.29)
	$K(\psi) = a / (b + \psi^n)$ (2.30)
	$K(\psi) = K_s / [1 + (\psi + \psi_c)^n]$ (2.31)
	$K(\theta) = a \theta^n$ (2.32)
	$K(\theta) = K_s S^n = K_s (\theta / f)^n$ (2.33)
<i>Mualem (1976)</i>	$\frac{K(\Psi)}{K_s} = \frac{\{1 - (\alpha \Psi)^{n-1} [1 + (\alpha \Psi)^n]^m\}^2}{[1 + \alpha \Psi ^n]^{m/2}}$ (2.34)
<i>Van Genuchten (1980)</i>	$K(\theta) = K_s \theta_*^{1/2} [1 - (1 - \theta_*^{1/m})^m]^2$ (2.35)
<i>Ross et Smettem, (1993) cités par Coppola, 2000</i>	où $\theta_* = (\theta - \theta_r) / (\theta_s - \theta_r)$ et $m = 1 - 1/n$ $\theta_* = (1 + \alpha \Psi_m) \exp(-\alpha \Psi_m)$ (2.36)

Tableau 3. Expressions empiriques $K(\psi)$ et $K(\theta)$.

K est la conductivité hydraulique quelle que soit la saturation, K_s est la conductivité hydraulique à saturation, a , α , b , m et n sont des constantes empiriques évaluées ou estimées pour chaque type de sol, Ψ_m est le potentiel matriciel, θ est la teneur en eau volumique, S est le degré de saturation et Ψ_c est le potentiel où $K = K_s/2$. $S = \theta/f$ (f est la porosité).

La conductivité hydraulique dépend fortement de la tortuosité τ exprimée par Corey (1977) (cité par Hillel *et al.*, 1998) qui développe cette expression (éq. 2.37) en fonction de la teneur en eau.

$$\tau_s / \tau(\theta) = [(\theta - \theta_r) / (f - \theta_r)]^2 \tag{2.37}$$

La relation conductivité hydraulique-succion dépend fortement des phénomènes d'hystérésis. La relation est différente selon le chemin de drainage ou d'humidification. La relation conductivité hydraulique-teneur en eau est beaucoup moins sensible à l'hystérésis.

La conductivité hydraulique est une propriété très importante du sol car elle permet de déterminer la capacité de transfert du sol vis-à-vis d'un polluant. La détermination de la conductivité hydraulique est donc indispensable dans l'étude des propriétés hydrauliques d'un sol.

Les mesures de conductivités à saturation sont courantes mais les mesures de conductivité hydrauliques pour les sols non saturés en eau sont longues et laborieuses (van Genuchten, 1980 ; van Genuchten et Nielsen, 1985 ; Puckett *et al.*, 1985).

Ainsi, une fois la quantité d'eau capillaire θ associée à la gamme de fortes succions déterminée, il s'agit de calculer les valeurs des conductivités hydrauliques K associées à ces teneurs en eau. En fonction des valeurs de $K(\theta)$ obtenues, les mécanismes de transport prédominants pour le transfert des solutions capillaires dans le milieu poreux pourront être déterminés.

La plupart des modèles permettant de calculer la conductivité hydraulique relative ($K(\theta)/K_{sat}$) consiste à exprimer la conductivité hydraulique en fonction des données $\Psi(\theta)$ mesurées (Mualem, 1976) :

$$K_r(\theta) = S_e^n \left[\frac{\int_0^\theta \frac{d\theta}{\Psi}}{\int_0^{\theta_{sat}} \frac{d\theta}{\Psi}} \right]^2 \quad (2.38)$$

La théorie de Mualem (1976) repose sur deux postulats qui simplifient les processus d'écoulement en milieu poreux :

- le milieu poreux est homogène, à pores interconnectés représenté par des paires de pores dont les longueurs sont proportionnelles aux rayons ($l_1/l_2=r_1/r_2$)
- il n'y a pas d'écoulement latéral entre les pores non connectés.

Les différents modèles de courbes de rétention $\Psi-\theta$ peuvent être ainsi intégrés dans l'équation 2.38.

Le modèle le plus couramment utilisé est le modèle de van Genuchten (1980) :

$$K_r(\theta) = S_e^{0.5} \left[1 - (1 - S_e^{1/m})^m \right]^2 \quad (2.39)$$

Avec m paramètre empirique (rappelons que $m = 1-1/n$; éq. 2.8).

Le modèle par jonction de Rossi et Nimmo (1994) peut également être intégré dans un modèle de conductivité hydraulique tel que celui de Mualem (1976), ce qui s'exprime sous la forme :

$$K_r(\theta) = \sqrt{\frac{\theta}{\theta_s} \frac{I^2(\theta)}{I^2(\theta_s)}} \quad (2.40)$$

Où :

$$I(\theta) = I_{III}(\theta) \quad 0 \leq \theta \leq \theta_j$$

$$I(\theta) = I_{II}(\theta) \quad \theta_j \leq \theta \leq \theta_i \quad (2.41)$$

$$I(\theta) = I_I(\theta) \quad \theta_i \leq \theta \leq \theta_s$$

Et

$$I_{III}(\theta) = \frac{\alpha}{\psi_D} \left[\exp\left(\frac{1}{\alpha} \frac{\theta}{\theta_s}\right) - 1 \right]$$

$$I_{II}(\theta) = I_{III}(\theta_j) + \frac{1}{\psi_0} \frac{\lambda}{\lambda + 1} \left[\left(\frac{\theta}{\theta_s}\right)^{(\lambda+1)/\lambda} - \left(\frac{\theta_j}{\theta_s}\right)^{(\lambda+1)/\lambda} \right] \quad (2.42)$$

$$I_I(\theta) = I_{II}(\theta_i) + \frac{2c^{\frac{1}{2}}}{\psi_0} \left[\left(1 - \frac{\theta_i}{\theta_s}\right)^{1/2} - \left(1 - \frac{\theta}{\theta_s}\right)^{1/2} \right]$$

Avec $\theta_i = \theta(\psi_i)$ et $\theta_j = \theta(\psi_j)$

Ce modèle est semi-empirique puisqu'il repose sur la détermination de paramètres obtenus par régression linéaire et sur l'utilisation de paramètres physiques mesurables.

L'utilisation de tels modèles basés sur la simple dérivation de l'expression Ψ - θ , en utilisant des paramètres sans dimension physique, est controversée car la conductivité est fortement dépendante de la structure du sol qui varie dans le temps et l'espace (Fuentes *et al.*, 2004). D'autres modèles reposent sur le modèle de van Genuchten-Mualem et intègrent la variation de la conductivité hydraulique au sein d'un même profil de sol hétérogène (Mallants, 1997 ; Pruess, 2004). Une nouvelle approche a été également développée par Zand Parsa et Sepaskhah (2004) qui considèrent l'expression de la conductivité hydraulique comme l'expression directe des paramètres physiques tels que la tortuosité et l'épaisseur de la couche d'eau à la surface du solide.

Toutefois le choix du modèle de Rossi et Nimmo (1994) est justifié comme pour la modélisation des courbes de rétention, car il permet d'envisager un comportement différent de la conductivité hydraulique en fonction de l'état de saturation du sol. Le choix d'une valeur de succion finie Ψ_D pour une teneur en eau nulle, permet d'estimer des conductivités hydrauliques pour des teneurs en eau très faibles ce qui n'est pas le cas lorsque les modèles Ψ - θ sans succion finie, sont intégrés dans l'équation de Mualem (1976).

4. Application des modèles $\Psi(\theta)$, $K(\theta)$

4.1. Description des données $\Psi(\theta)$ utilisées.

Afin d'apprécier l'écart entre les modèles classiques et les modèles adaptés aux gammes de fortes succions, la courbe obtenue par la méthode van Genuchten (1980) sera rappelée pour toute modélisation. Les valeurs des paramètres, α_v , n et m de l'équation de van Genuchten (éq. 2.7), ont été obtenues d'après les données hydrauliques mesurées sur 101 échantillons de sols types limon silteux (Tuller et Or, 2004 d'après la base de données UNSODA).

Les valeurs des paramètres λ , c , Ψ_0 , α , Ψ_i et Ψ_j sont estimées à partir des calculs par régression linéaire afin de caler les courbes théoriques sur les valeurs de θ mesurées sur une large gamme de potentiels matriciels (6 ordres de grandeur) sur les limons silteux Palouse et Salkum, le limon sableux Royal et le sable L-soil (Rossi et Nimmo, 1994 d'après Campbell et Shiozawa, 1992). Ψ_D et θ_s sont des valeurs mesurées.

Les paramètres des différents modèles sont rappelés dans le Tableau 4.

Van Genuchten*	α (cm^{-1})	n	m	θ_s ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$)	θ_r ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$)				
Limon silteux	0,012	1,39	0,28	0,44	0,061				
Limon silteux de Palouse	λ^{**}	c^{***}	α^{***} (cm^{-1})	θ_s^{**} ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$)	Ψ_i cm	Ψ_D^{**} cm	Ψ_0^{**} cm	Ψ_j^{**} cm	
Modèle par sommation	0,47	0,026	0,006	0,44	89,3**	1×10^7	22,8	-	
Modèle par jonction	0,25	0,043	0,031	0,44	69,5***	1×10^7	43,4	183156,4	

Tableau 4. Paramètres des équations nécessaires à la modélisation des courbes de rétention en eau des sols non saturés (*d'après les données UNSODA dans Tuller et Or (2005) ; ** d'après Rossi et Nimmo (1994), ***données déterminées dans ce travail).

4.2. Modélisation des courbes de rétention en eau.

Les Figure 19 et Figure 20 représentent les courbes de rétention des limons silteux Salkum et Palouse, obtenues respectivement à l'aide des modèles par sommation et par jonction (Rossi et Nimmo, 1994).

En comparant les volumes d'eau calculés par ces deux modèles à celui obtenu avec le modèle de van Genuchten dans la gamme de succion $5,3 < \Psi(\text{pF}) < 6,3$ ($\Psi_{\min} < \Psi(\text{pF}) < \Psi_{c(\text{spi})}$), on constate qu'ils aboutissent à des volumes d'eau plus importants. Pour le limon silteux Salkum

(Figure 19), entre pF 5,3 et pF 6,3 $\Delta\theta \approx 0,011 \text{ m}^3.\text{m}^{-3}$ soit 11 l.m^{-3} pour le modèle de van Genuchten et $\Delta\theta \approx 0,026 \text{ m}^3.\text{m}^{-3}$ soit 26 l.m^{-3} pour le modèle par sommation.

Les trois équations composant le modèle par jonction (éq. I, III et IV, Tableau 2) permettent de distinguer 3 comportements de la capacité de rétention d'un sol délimités par les paramètres analytiques Ψ_i et Ψ_j . L'équation I décrit le domaine de la saturation en eau, l'équation III, le domaine de vidange progressive des pores dans la gamme de succions moyennes et l'équation IV le domaine de succions d'un échantillon proche du point de sécheresse correspondant à la succion extrême Ψ_D (Figure 20). Pour le limon silteux Palouse, entre pF 5,3 et pF 6,3, $\Delta\theta = 0,011 \text{ m}^3.\text{m}^{-3}$ d'après le modèle de van Genuchten et $\Delta\theta = 0,0314 \text{ m}^3.\text{m}^{-3}$ d'après le modèle par jonction.

Les résultats des deux modèles proposés par Rossi et Nimmo (1994) sont comparés sur la Figure 22 pour la gamme de fortes succions du limon silteux Palouse. Le tableau 4 présente les écarts entre les valeurs de θ pour ces deux modèles.

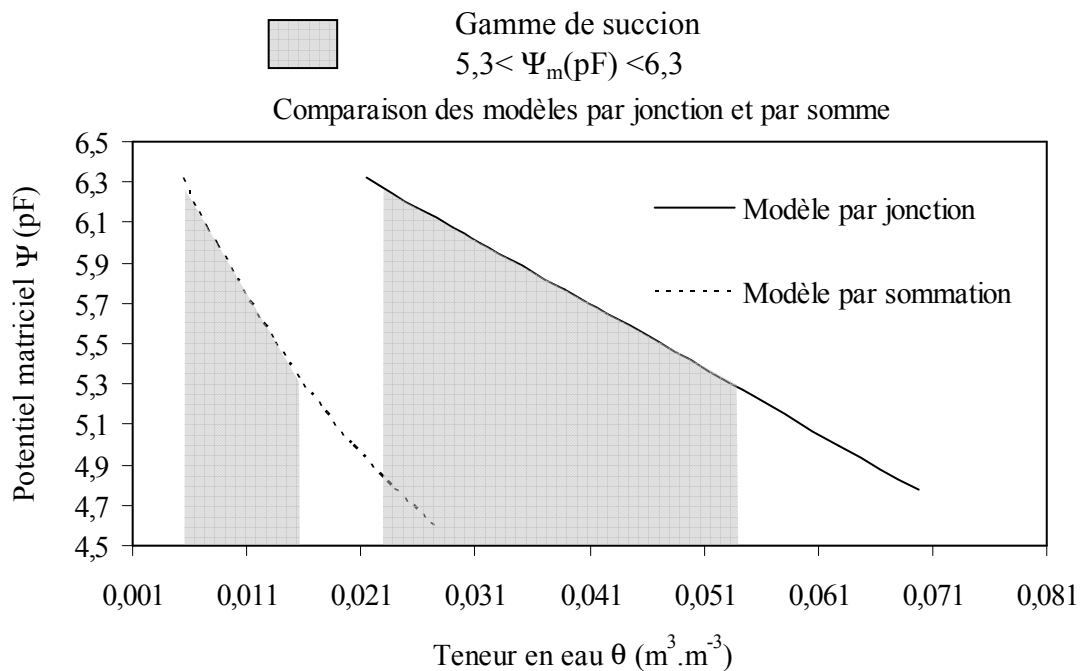


Figure 22. Teneurs en eau pour les fortes succions (limon silteux Palouse). Comparaison des modèles par sommation et par jonction à partir du calage des modèles sur les mesures de Campbell et Shiozawa (1992).

Ψ_m (pF)	θ joint ($m^3.m^{-3}$)	θ somme ($m^3.m^{-3}$)	$\Delta\theta$ ($m^3.m^{-3}$)
6,08	0,0290	0,0075	0,0215
6,00	0,0388	0,0083	0,0305
5,76	0,0388	0,0106	0,0282
5,65	0,0425	0,0118	0,0306
5,51	0,0470	0,0134	0,0335
5,30	0,0534	0,0160	0,0374
5,00	0,0629	0,0202	0,0426
4,78	0,0698	0,0240	0,0459

Tableau 5. Tableau comparatif des teneurs en eau dans la saprolite de Rio Icacos selon les différents modèles proposés par Rossi et Nimmo (1994).

Les méthodes de modélisation de Rossi et Nimmo (1994) appliquées à l'exemple d'un sol type limon silteux ont montré que tous les modèles sous estiment la teneur en eau du sol disponible pour le transfert des solutés dans la gamme de fortes succions par rapport au modèle par jonction (Tableau 5), qui est le plus adapté aux fortes succions (cf. supra et Rossi et Nimmo, 1994). En appliquant ce modèle, le volume d'eau susceptible d'être soumis à des succions supérieures à pF 5,3 ($P_{\text{eau}} = -20$ MPa) jusqu'à des potentiels matriciels de pF 6,3 ($P_{\text{eau}} = -200$ MPa), est de 31,4 litres par mètre cube de limon silteux (sol Palouse).

4.3. Volumes d'eau capillaire dans la gamme de fortes succions

Rappelons que le potentiel matriciel ou succion, est composé de la somme des forces de rétention capillaire et des forces d'adsorption (éq. 2.24). L'eau retenue aux fortes succions est donc l'expression des processus de rétention par adsorption et par capillarité. Dans le présent travail, l'eau capillaire "géochimiquement active" correspond au volume d'eau calculé entre les potentiels matriciels critique $\Psi_{c(\text{spi})}$ et minimal Ψ_{min} . On rappelle que l'eau retenue à des succions comprises entre $\Psi_{c(\text{spi})}$ et Ψ_D ne peut correspondre qu'à des films d'adsorption. Les volumes d'eau obtenus pour une succion correspondant à $\Psi_{c(\text{spi})}$ sont rassemblés dans le Tableau 6 ainsi que la quantité d'eau capillaire retenue entre les succions limites $\Psi_{c(\text{spi})}$ et Ψ_{min} pour différents types de sol.

Type de sol	$\theta(\Psi_{\min})$ Litres.m ⁻³	$\theta(\Psi_{c(spi)})$ Litres.m ⁻³	$\theta_{\text{capillaire}}$ Litres.m ⁻³	$K_r(\Psi_{\min})$
Limon silteux salkum	57,3	23,4	33,9	$1,74 \times 10^{-9}$
Limon silteux palouse	53,3	21,9	31,4	$2,43 \times 10^{-10}$
Limon sableux royal	12	4,3	7,7	$1,05 \times 10^{-11}$
Sable Lsoil	7,5	2,9	4,6	$1,17 \times 10^{-12}$

Tableau 6. Volumes d'eau obtenus pour une succion correspondant à $\Psi_{c(spi)}$ et Ψ_{\min} ; teneur en eau capillaire $\theta_{\text{capillaire}}$ dans la gamme de fortes succions et conductivité hydraulique relative $K_r(\Psi_{\min})$.

Les volumes d'eau retenus aux fortes succions peuvent être de l'ordre de quelques litres à plusieurs dizaines de litres par mètres cube de sol. Plus la fraction fine est importante dans le sol, plus le volume d'eau retenu entre $\Psi_{c(spi)}$ et Ψ_{\min} est conséquent. Ainsi pour le sable L-soil, ce volume est seulement de 4,6 litres par m³ alors qu'il est de 34 litres par m³ pour le limon silteux Salkum.

4.4. Conductivité hydraulique

La conductivité hydraulique relative K_r , quel que soit le modèle utilisé pour les limons silteux Salkum et Touchet (van Genuchten, 1980), est inférieure à 0,1 à partir d'une valeur de potentiel matriciel $\Psi_m \approx -0,032 \text{ MPa} = \text{pF } 2,5$ (Tableau 6 et Tableau 7; Figure 23).

Paramètres de modélisation (van Genuchten, 1980)	
$K_s \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	$3,50 \times 10^{-5}$
$\theta_r \text{ (m}^3 \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$	0,19
$\theta_s \text{ (m}^3 \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$	0,47
$\alpha \text{ (m}^{-1}\text{)}$	0,005
n	7,09
m	0,86

Tableau 7. Paramètres de modélisation de la conductivité hydraulique par la méthode de van Genuchten (1980) pour un limon silteux (Touchet silt loam).

Seul le limon silteux Salkum présente des valeurs de conductivité hydraulique relative non nulles pour des potentiels matriciels supérieurs à $\Psi_m \approx -10 \text{ MPa} = \text{pF } 5$. Ce comportement de K_r dans la gamme des fortes succions est supporté par le choix d'une valeur de teneur en eau nulle pour une valeur de potentiel matriciel fini Ψ_D . Le modèle de van Genuchten utilise la teneur en eau résiduelle θ_r pour une valeur de potentiel matriciel tendant vers l'infini. La conductivité hydraulique relative étant inversement proportionnelle au potentiel matriciel (Tableau 3), celle-ci tend nécessairement vers une très faible valeur lorsque la teneur en eau tend vers θ_r , rendant impossible toute estimation de la conductivité hydraulique dans la gamme de forte succion.

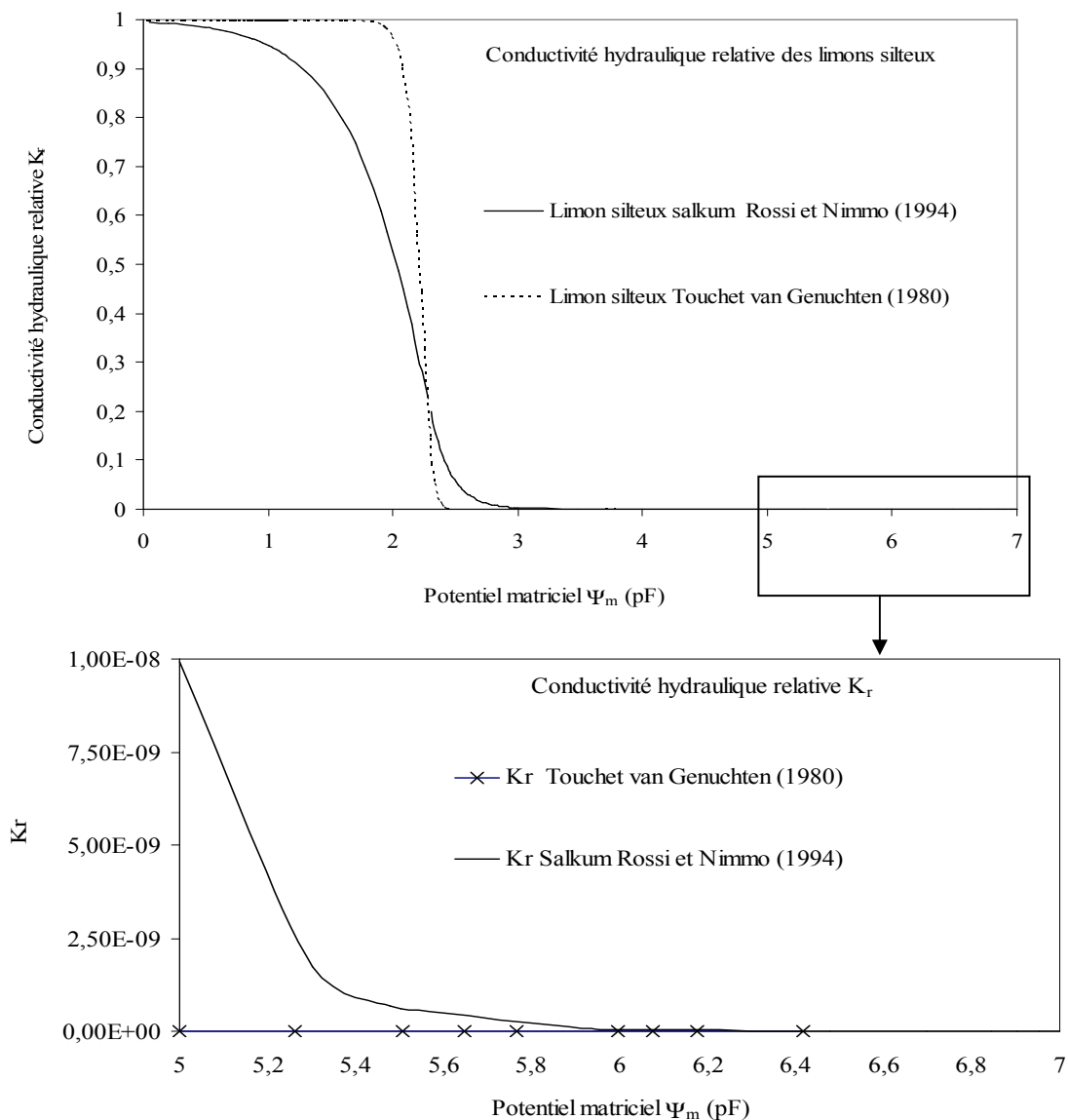


Figure 23. Logarithme de la conductivité hydraulique du limon silteux Salkum d'après le modèle par jonction de Rossi et Nimmo (1994).

Les calculs proposés ici restent des extrapolations car nous ne disposons d'aucunes données mesurées permettant le calage du modèle $K_r(\Psi)$ dans la gamme de fortes succions. Toutefois, le modèle par jonction s'étant révélé très apte à représenter les teneurs en eau à forte succion même par extrapolation (Rossi et Nimmo, 1994), nous pensons que les valeurs calculées des conductivités hydrauliques représentent des ordres de grandeur réalistes. Nous les comparerons donc aux vitesses de diffusion des solutés (vitesse de Fick), pour évaluer le mode de transport dominant en milieu capillaire.

La diffusivité de l'eau en fonction de la teneur en eau $D(\theta)$ est reliée à la conductivité hydraulique par l'expression suivante (van Genuchten, 1980) :

$$D(\theta) = K(\theta) / C(\theta) \quad (2.43)$$

$D(\theta)$ en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$; $K(\theta) = K_r \times K_s$: conductivité hydraulique sous saturée en $\text{m}.\text{s}^{-1}$; $C(\theta) = d\theta/d\Psi$: capacité capillaire, qui correspond à la pente de la courbe de rétention.

Il s'agit d'identifier maintenant les valeurs de la diffusivité de l'eau dans la gamme de succion délimitée par les potentiels $\Psi_{c(\text{spi})}$ et Ψ_{min} soit l'intervalle $\{-200 \text{ MPa} ; -20 \text{ MPa}\}$, en utilisant la relation $\Psi(\theta)$ établie par Rossi et Nimmo (1994) pour calculer $D(\theta) = [K_r \times K_s / (d\theta/d\Psi)]$.

$|\Psi_{\text{min}}|$ étant supérieur à $|\Psi_j|$, la relation IV (Tableau 2) du modèle par jonction sera dérivée pour calculer la diffusivité de l'eau.

$$D(\theta) = \frac{K_r \cdot K_s}{d\theta_{\text{III}} / d\Psi} = \frac{K_r \cdot K_s}{\alpha / \psi} \quad (2.44)$$

La Figure 24 représente la diffusivité de l'eau $D(\theta)_{\text{eau}}$ dans la gamme des fortes succions pour le limon silteux Palouse en choisissant arbitrairement une conductivité hydraulique à saturation $K_s = 1,25 \times 10^{-6} \text{ m}.\text{s}^{-1}$, valeur moyenne pour un sol de type limon silteux (Carsel et Parrish, 1988). Les valeurs de diffusivité de l'eau dans l'intervalle $\{-200 \text{ MPa} ; -20 \text{ MPa}\}$ sont $\{8,4 \times 10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1} ; 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}\}$. La diffusion de la molécule NaCl dans une solution infiniment diluée est de $1,6 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ (Sato *et al.*, 1997). Le transport de la molécule NaCl est assuré, dans ce cas particulier, par les mécanismes d'advection pour des potentiels matriciels inférieurs à $|\Psi_{\text{min}}|$ et par les processus dominants de diffusion pour les succions supérieures à $|\Psi_{\text{min}}|$ car $D_{(\theta\Psi_{\text{min}})_{\text{eau}}} \approx D_{\text{NaCl}}$.

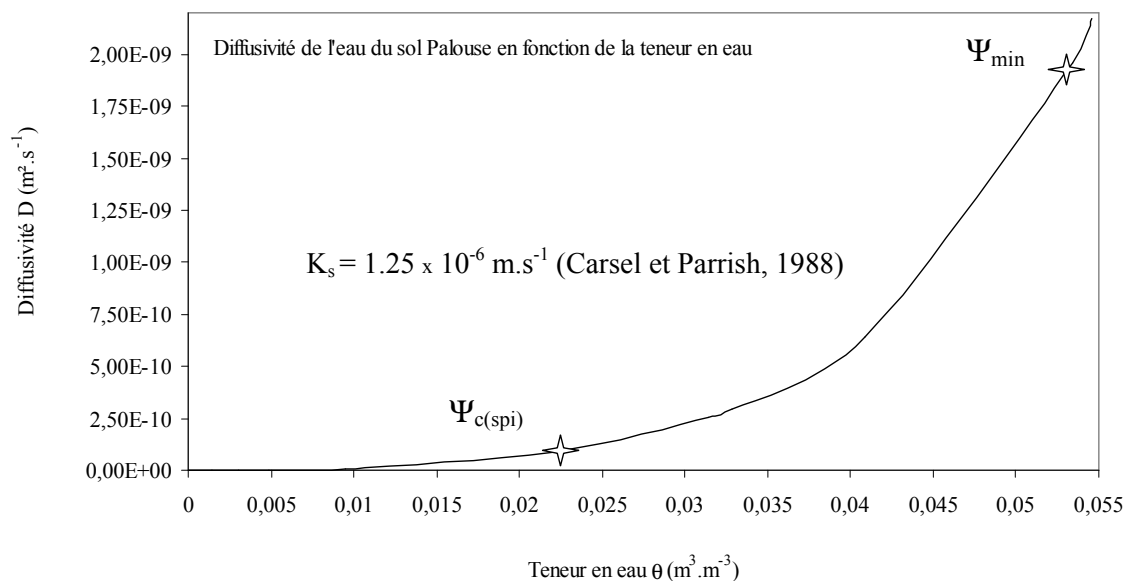


Figure 24. Diffusivité D de l'eau du limon silteux Palouse en fonction de la teneur en eau θ à partir de la courbe de rétention de la Figure 20 et de la conductivité hydraulique à saturation K_s .

Cependant la diffusion des solutés en milieux poreux même saturé dépend fortement de sa tortuosité et de plus la valeur de D_{NaCl} prise ici correspond à une solution libre infiniment diluée (Boving et Grathwohl, 2001). La diffusion de Na^+ est également affectée par le confinement, puisque dans les argiles synthétiques sa diffusivité peut varier de $3,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $6 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Lorenzetti *et al.* 2005).

On voit donc bien que la diffusivité peut être plus faible que la conductivité hydraulique, même sous saturée, et les processus de transfert des solutés peuvent donc potentiellement s'effectuer par couplage des mécanismes advection/diffusion jusqu'à des succions très élevées.

5. Conclusion

Le passage en revue des mesures du potentiel matriciel en milieu naturel, montre que des valeurs très basses de potentiel peuvent être enregistrées ($\Psi_m < -100$ MPa, Flint *et al.*, 2002) pour des volumes d'eau non négligeables (dizaine de litres par m^3 de sol). Les limites de détection des appareils sont rapidement atteintes en climats arides à semi-arides mais aussi en climats plus tempérés. Ceci montre combien il est important de disposer d'un outil à large gamme de mesure afin de détecter les plus fortes succions quel que soit le climat. Un deuxième problème réside dans la spatialisation de la mesure. Les outils actuels permettent uniquement une mesure ponctuelle ne permettant pas toujours de prendre en compte l'influence des textures fines sur la valeur du potentiel matriciel et de déterminer ainsi les zones à fortes hétérogénéités d'HR. Cette hétérogénéité peut d'ailleurs être évaluée par un nouvel outil appelé sonomètre. L'utilisation du sonomètre permet de caractériser l'existence de l'eau (capillaire) métastable dans le milieu et permettrait d'explorer de manière un peu plus « physique » l'état de l'eau dans le milieu poreux.

En terme de bilan de masse, nous avons vu que la quantité d'eau capillaire peut être importante en fonction de la nature du sol. La modélisation des courbes de rétention en eau est le meilleur outil pour accéder à ces quantités d'eau en zone non saturée. Le modèle $\Psi(\theta)$ et $K(\theta)$ de Rossi et Nimmo (1994) permet actuellement de calculer ces teneurs en eau capillaire et d'estimer les valeurs des conductivités hydrauliques dans la gamme de fortes succions (cf. supra). Le potentiel matriciel dépendant des forces capillaires et des forces d'adsorption, les potentiels $\Psi_{c(spi)}$ (-200 MPa) et Ψ_{min} (-20 MPa ; pris comme exemple pour l'anhydrite dans cette étude) permettent de borner le domaine strictement capillaire pour lequel la thermodynamique particulière de l'eau capillaire développée précédemment (*e.g.* Mercury et Tardy, 2001) s'applique pleinement. La variation géochimique liée à l'état de succion en fonction des deux contextes ici examinés s'applique donc à des volumes suffisants pour qu'on puisse supposer raisonnablement une participation de l'effet capillaire dans la dynamique générale du profil.

En terme de bilan de transfert, les conductivités hydrauliques sont très faibles dans les conditions de fortes succions comme nous l'avons vu avec la modélisation des propriétés hydrauliques des sols Palouse, Salkum, L- Soil et Royal. Le transfert des solutions ne s'effectue donc pas par les mécanismes de convection, les valeurs des constantes de diffusion

des solutés étant supérieures aux conductivités hydrauliques non saturées des solutions capillaires. Trois processus peuvent alors concourir à transmettre le signal géochimique capillaire à la solution du milieu non saturé en général. Le premier est un couplage diffusif entre solution capillaire et solution percolante suivant l'approche développée depuis Van Genuchten et Wierenga (1976, 1977). Le deuxième processus consiste à vider tous les pores soit par cavitation (Or et Tuller, 2002) lorsque l'aridité augmente, soit par effet piston lors de la saturation du profil (Mercury *et al.*, 2004). Le troisième consiste à regarder les transferts de masse par dispersion hydrodynamique (couplage diffusion-advection) sur des échelles de temps importantes, et pour des solutés qui seraient polluants à faible teneur.

Au final, dans les sols se prêtant à la rétention capillaire (spectre de taille de pores étendu : silt, limon), la capillarité est un acteur potentiel de l'altération, car ses caractéristiques géochimiques peuvent s'appliquer, au moins localement, à des volumes d'eau conséquents. La capacité de ce signal capillaire à se transmettre dans le milieu est plus difficile à qualifier, à cause de la lenteur des déplacements advectifs de ce type d'eau et de notre méconnaissance globale des processus de transferts en ZNS (effet piston, vidange par cavitation, diffusion/advection, échange eau mobile-eau immobile). Dans un profil non saturé, l'altération « capillaire » peut ainsi être visible tout en restant localisé dans certaines portions. Selon le type de sol considéré, la conductivité hydraulique attribuée au volume d'eau capillaire peut être supérieure à la vitesse de diffusion des solutés et les transferts peuvent s'effectuer par couplage des mécanismes advection/diffusion. Toutefois pour de nombreux types de sols, une faible conductivité hydraulique est attribuée à ces volumes et est souvent inférieure aux vitesses de diffusion des solutés dans le milieu poreux. Ainsi les solutions capillaires sont à juste titre considérées en général comme immobiles et seront considérées comme telles dans la suite de ce travail afin de d'intégrer les propriétés thermodynamiques et hydrauliques de l'eau capillaire dans le modèle développé par van Genuchten et Wierenga (1976, 1977).

Le chapitre suivant propose d'étudier le comportement géochimique des solutions en ZNS en prenant en compte les conditions de fortes succions influençant les propriétés thermodynamiques des eaux du sol.

Chapitre 3 :

Influence de la capillarité sur le comportement géochimique des solutions en ZNS

Chapitre 3 : Influence de la capillarité sur le comportement géochimique des solutions en ZNS

Les teneurs en eau dans les sols non saturés ont été déterminées grâce aux modèles de courbes de rétention appliqués à la gamme de fortes succions jusqu'à $\Psi_{c(spi)}$. Ces volumes peuvent être conséquents (de l'ordre de la dizaine de litre par m^3 de sol), en tout cas pour certains types de sols, et permettent d'envisager une influence significative (c'est-à-dire mesurable/observable) sur le comportement géochimique de l'eau capillaire à l'échelle du profil de sol. Avant d'intégrer ces propriétés capillaires dans une simulation de transport réactif des solutions à l'échelle du profil, il s'agit ici de déterminer l'influence de la capillarité sur quelques réactions chimiques typiques de l'altération des sols, en système fermé. On s'efforcera de montrer que les tendances calculées sont compatibles avec un certain nombre de faits observés, ce qui, sans être une preuve de l'influence capillaire, en défend l'intérêt et l'utilité potentielle.

Concrètement, le calcul des propriétés thermodynamiques des produits et réactifs impliqués dans les réactions choisies sera effectué à l'aide de THERMO-ZNS, qui donne aussi les constantes d'équilibre ($\log K$) de ces réactions à différents potentiels matriciels. Les bases de données de $\log K$ ainsi générées seront ensuite intégrées dans le logiciel de modélisation géochimique PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999) pour des calculs de spéciation, d'indice de saturation ou de bilan d'altération d'un cortège minéralogique, à partir de données de terrain. Deux séries de données très différentes ont été choisies, pour montrer les capacités d'interprétation thermodynamique de l'approche capillaire. Le premier exemple concerne des observations minéralogiques recueillies sur des « roses des sables », minéraux gypseux de milieux arides et qui contiennent parfois des grains de sables hérités du sédiment ambiant, piégés dans la structure minéralogique. La deuxième série de données permet de tester l'influence de la capillarité, en système ouvert renouvelé, sur l'altération d'un profil de type granitoïde conduisant à la formation d'un sol ferrallitique. La solution porale utilisée est prélevée dans un régolite formé à partir d'un substratum cristallin (White *et al.*, 1998). La spéciation de cette solution sous contrainte de succion permettra ainsi d'estimer dans quelle mesure les effets capillaires influent sur le processus d'altération et sur la naissance d'un profil « anormal » (cf. Chapitre 1).

1. Conservation des grains de sables dans les feuillets des roses de sables

Shearman (1981) rapporte que des grains de sable s'incluent dans des cristaux de gypse ("roses des sables") croissant dans des sebkhas mais pas dans ceux précipitant dans les vases carbonatées saturées, situées à proximité. Son interprétation s'appuie à la fois sur la vitesse de croissance du gypse et sur l'absence de cohérence des grains de sable dans les sebkhas par rapport aux vases. En fait, dans les sebkhas, l'évaporation concentrant rapidement les solutions, la vitesse de croissance du gypse serait plus importante car la solution serait largement sursaturée. D'autre part, une matrice sableuse non cohérente faciliterait le piégeage d'un grain donné dans le cristal en croissance.

Voyons comment l'approche capillaire pourrait être ici exploitée. Dans les sebkhas, l'humidité plus basse va se traduire par la persistance d'eau liquide sous forme de ponts capillaires entre les grains de sable. Ces ponts rendent donc les grains cohérents tout en les séparant géométriquement. En fait, on peut aisément imaginer que chaque grain est entouré de ponts capillaires. Si cette solution devient sursaturée, la précipitation peut englober les grains où elle est ancrée. Encore faut-il sur-saturer la solution capillaire, alors que par définition elle ne s'évapore pas puisqu'elle est à l'équilibre avec la faible HR de l'air. Bien sûr, la solution capillaire a une constante d'équilibre qui varie avec l'humidité de l'air (Figure 1) et on peut calculer sa variation en supposant le gypse qui va se former en contexte de pression soit isobare, soit anisobare (éq. 3.1).

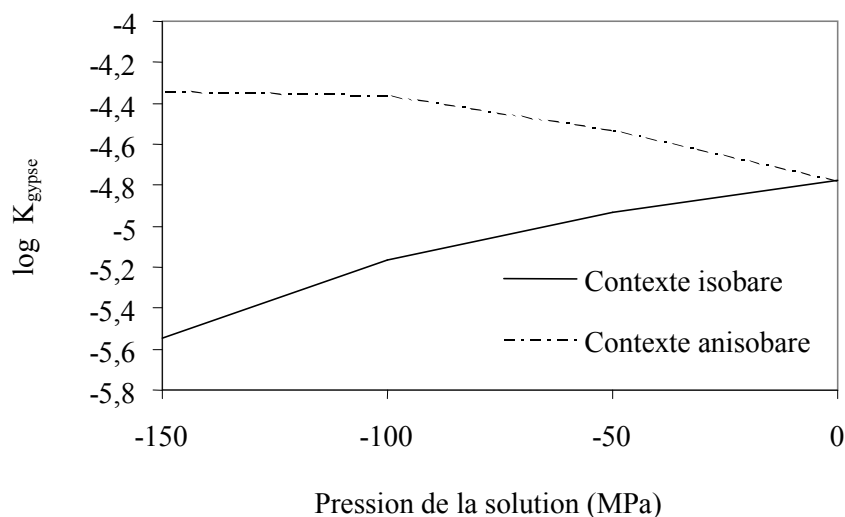


Figure 1. Constante thermodynamique d'équilibre du gypse à 25°C en fonction de la pression de la solution et du contexte de pression.

On constate donc que la constante d'équilibre augmente si le gypse formé est à la pression atmosphérique alors que la solution est capillaire, tandis que la solubilité diminue s'il est à la même pression que la solution (contexte isobare). Le fait que les faces cristallines externes des roses des sables sont étendues et globalement planes semble être en accord avec ce dernier scénario, même si cette question d'isobarie-anisobarie et ses relations avec les formes minérales n'est pas encore bien claire (cf. Chapitre 1). Quoiqu'il en soit, en supposant un scénario isobare (faces planes), on crée une sur-saturation à salinité de solution constante par diminution de K. En effet si on considère l'expression de l'indice de saturation (IS) de la solution vis-à-vis d'un minéral, $IS = \log(Q/K)$, avec Q le produit d'activité ionique, lorsque K diminue, le $\log(Q/K)$ augmente et l'IS augmente ($IS < 0$: sous saturation ; $IS = 0$: équilibre ; $IS > 0$: sursaturation). Cette sursaturation favorise une précipitation rapide et donc l'"absorption" du grain de sable.

Pour tenter d'aller un peu plus loin, une simulation de la réaction de précipitation du gypse est réalisée sur PHREEQC, en tenant compte des aspects cinétiques contrôlant la réaction.

Une solution $1 \text{ mol.kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ de sulfate de calcium est soumise à un potentiel matriciel de -100 MPa , potentiel mesuré dans le désert du Mojave (USA)(Flint *et al.*, 2002), d'une part et à un potentiel matriciel nul, correspondant à une pression de solution standard de $0,1 \text{ MPa}$ d'autre part.

Le taux de dissolution du gypse (mol.s^{-1}) est exprimé en fonction de la surface réactive totale (SA) du minéral considérée ici comme égale à $100 \text{ cm}^2.\text{mol}^{-1}$, ainsi qu'en fonction de la constante cinétique de dissolution $k_{25^\circ\text{C}}$ de $1,62 \times 10^{-7} \text{ mol.cm}^2.\text{s}^{-1}$ (Palandri et Kharaka, 2004).

$$\text{taux}_{\text{dissolution}} = SA \times \left(\frac{m}{m_0} \right)^p \times k_{25^\circ\text{C}} \times (1 - \Omega) \quad (3.2)$$

Ω est le rapport de saturation (Q/K) du minéral, p est le facteur permettant de prendre en compte la variation de la surface réactive pendant la réaction ($p = 0,67$), m_0 est le nombre de moles initial du minéral considéré et m, le nombre de moles à l'instant t. L'équation 3.2 est une loi cinétique simplifiée d'après Lasaga *et al.* (1984 ; 1995 ; 1998). Ainsi par convention, les taux de précipitation diffèrent des taux de dissolution d'un facteur 100, le mécanisme de précipitation étant le processus inverse de la dissolution, l'expression pour la précipitation des minéraux est précédée d'un signe négatif (cf. Chapitre 4) :

$$\text{taux}_{\text{précipitation}} = -SA \times \left(\frac{m}{m_0} \right)^p \times k_{25^\circ\text{C}} \times 100 \times (1 - \Omega) \quad (3.3)$$

Le terme $\Omega = Q/K_{\text{gypse}}$, comprend les corrections apportées à la constante d'équilibre du gypse à -100 MPa calculées avec THERMO-ZNS ce qui permet de prendre en compte ainsi la variation du taux de la réaction en fonction de la pression de la solution. La Figure 2 représente le taux de la réaction de précipitation du gypse par rapport au temps écoulé depuis le début de la réaction.

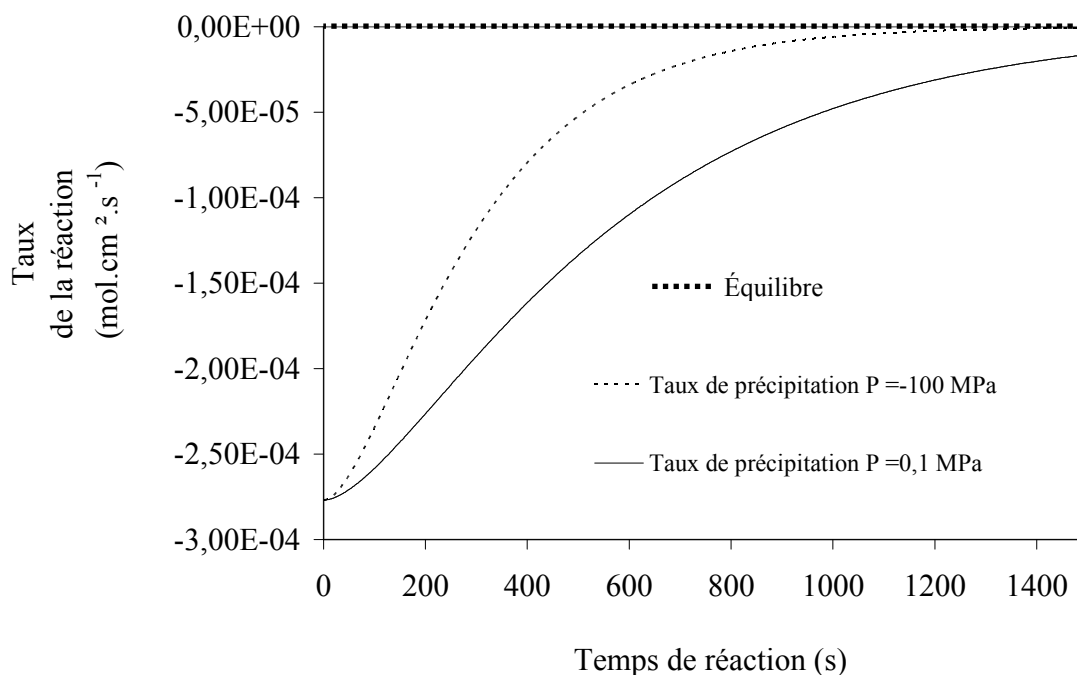


Figure 2. Taux de la réaction de précipitation du gypse à 25°C pour une solution à une pression de -100 MPa en contexte isobare et une pression standard de 0,1MPa.

En contexte capillaire, la vitesse de précipitation augmente beaucoup plus rapidement qu'en contexte d'eau libre et la saturation est donc atteinte beaucoup plus rapidement. La diminution de la constante d'équilibre K_{gypse} associée à la loi cinétique de précipitation du gypse (éq. 3.3) pour une pression de solution de -100 MPa en contexte isobare conduit bien à la cristallisation plus rapide du gypse, permettant d'englober les grains de quartz dans la matrice de la rose des sables.

La précipitation préférentielle du gypse a déjà été mise en évidence dans un milieu semi aride par l'augmentation des conditions d'évaporation. Ainsi dans le milieu karstique des cavernes Torgac (Nouveau Mexique), les valeurs d'HR minimales mesurées dans la grotte correspondent au développement maximal des cristaux de gypse (Forbes, 1998). Il semble

donc que la capillarité pourrait jouer un rôle dans ce phénomène, en plus du rôle de l'évaporation qui est déjà très usuellement considéré.

L'étude du système de sebkhas côtières d'Abu Dhabi (Wood *et al.*, 2005), révèle que les forces capillaires permettent les remontées de solutés et d'eau à la surface du sol où l'eau s'évapore. Ceci entraîne la diminution de la solubilité des minéraux tels que l'anhydrite, la calcite, la dolomite et le gypse. La solubilité relativement faible des minéraux précipitant juste en dessous de la surface permet de préserver ces minéraux de l'érosion physique causée par les événements pluvieux intenses mais peu fréquents. La stabilité de ces minéraux est favorisée par l'augmentation de la température entre les mois d'hiver et d'été mais peut aussi être causée par l'augmentation des succions régnant dans le sol pendant les mois d'été et favorisant la précipitation des sels en contexte isobare comme nous l'avons vu pour le gypse. Les processus géochimiques associés à ces phénomènes de fluctuations de nappes et de remontées capillaires conduisent à des changements importants et à long terme de la géomorphologie des sebkhas (Tyler *et al.*, 2005). Tenir compte des pressions capillaires pour étudier la genèse et la stabilité de ces édifices évaporitiques pourrait s'avérer singulièrement novateur et renouvelerait notre compréhension de ces milieux particuliers et surtout fragiles car très sensibles aux effets climatiques.

2. Stabilité des minéraux dans les profils latéritiques : simulation

d'application de contraintes capillaires à une solution porale de régolite

Afin de tester l'influence de la capillarité sur le comportement géochimique des solutions en ZNS, on a choisi d'utiliser une série de données de terrain relativement complète (White *et al.*, 1998) afin de reconstituer le scénario de l'altération d'une roche cristalline sous contrainte capillaire et d'analyser le rôle possible de la non-saturation du milieu sur la stabilité des minéraux. Les propriétés thermodynamiques des espèces aqueuses, des gaz, des minéraux et des réactions du milieu concerné (cf infra), dans les conditions de pression et de température de la zone non saturée en eau, ont été calculées grâce au logiciel THERMO-ZNS (Lassin *et al.*, 2005). Les constantes d'équilibres des réactions ainsi calculées ont été ensuite introduites dans la base de données du logiciel PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999) pour chaque valeur de potentiel matriciel Ψ_m choisi.

L'approche est appliquée à l'évolution de l'altération conduisant à la formation d'un sol de type ferralitique. Ceci sera réalisé à partir du calcul de la spéciation d'une solution porale de

la ZNS dans un profil d'altération latéritique conduisant à la néoformation du cortège minéralogique oxydes de fer-kaolinite-gibbsite (White *et al.* 1998 ; Stonestrom *et al.*, 1998).

2.1. Données géochimiques utilisées et hypothèses de travail

Le système géochimique considéré (Na-K-Ca-Mg-Al-CO₂-Cl-Fe-Si-SO₄-H₂O) permet de décrire l'altération chimique d'un régolite et de la roche mère associée, riches en minéraux silicatés (quartz, plagioclases, feldspath potassique, biotite, hornblende, kaolinite) et oxydes et hydroxydes de fer (goethite). Le régolite situé à l'ouest du bassin de Rio Icacos, Puerto Rico, USA, est composé d'un ultisol très altéré sur les deux premiers mètres de profondeur puis d'une saprolite oxydée de trois mètres d'épaisseur reposant sur un socle granodioritique. Les concentrations des principaux éléments chimiques ainsi que le pH de la solution des pores de la ZNS, prélevée dans la partie la plus altérée du régolite à 0,9 m et dans la saprolite à 8,5 m, sont répertoriés dans le Tableau 1 (Stonestrom *et al.*, 1998 ; White *et al.*, 1998). Le pe des solutions porales n'a pas été mesuré. L'hypothèse de l'équilibre thermodynamique de l'eau porale avec les oxydes et hydroxydes de fer, minéraux secondaires stables dans les conditions oxydantes des profils ferralitiques, est adoptée. La solution porale est donc dans un premier temps, mise à l'équilibre avec la pression partielle atmosphérique de l'oxygène ($pO_2 = 10^{-0.67}$ atm) pour une pression totale de 0,1 MPa. Les indices de saturation (IS) des nombreux polymorphes de l'hydroxyde de fer amorphe Fe(OH)₃ (Criaud et Fouillac, 1986 ; Grenthe *et al.*, 1992) sont ainsi obtenus et sont proches des conditions d'équilibre ($SI_{Fe(OH)_3 \text{ type1}} = 2,75$ à une profondeur de 0,9m et 3,11 à 8,5m et $SI_{Fe(OH)_3 \text{ type2}} = -1,1$ à 0,9 m et $-0,7$ à 8,5m).

Ceci montre que la solution aqueuse, sous conditions oxydantes, est en équilibre avec les hydroxydes de fer qui contrôlent la concentration en Fe³⁺ de la solution.

Disons tout de suite que Rio Icacos n'est pas dans un climat où les potentiels matriciels sont susceptibles d'être très élevés. Ce terrain nous a permis d'obtenir la composition chimique « potentielle » d'une solution porale caractéristiques des environnements d'altération de roches granitoïdes ainsi qu'un cortège minéralogique afin d'étudier les influences de l'aridité sur le système d'interaction eau capillaire-minéraux-gaz.

Concentrations	Saprolite	
	-0,9 m	-8,5 m
pH	4,9	5,1
pe	15,7	15,5
Na	204,0	156,0
K	6,0	39,0
Ca	12,1	27,0
Mg	24,4	59,0
Al	3,4	15,6
SiO ₂	61,1	216,0
Alcalinité (HCO ₃ ⁻)	16,4	68,0
Cl	246,0	171,0
SO ₄	11,0	8,0
Fe	0,2	0,3

Tableau 1. Analyses chimiques de l'eau porale en μM excepté le pH (White *et al.*, 1998) et valeur du pe fixée afin d'assurer les conditions de stabilité des oxydes et hydroxydes de fer.

Les calculs des propriétés thermodynamiques des espèces aqueuses et minérales du profil d'altération ont été effectués sur une gamme de potentiel matriciel Ψ_m correspondant aux HR atmosphériques moyennes annuelles mesurées à Puerto Rico : $65\% < \text{HR} < 100\%$, correspondant à $-58 \text{ MPa} < \Psi_m < 0$ et des valeurs extrêmes annuelles comprises entre $41\% < \text{HR} < 65\%$, soit donc $-120 \text{ MPa} < \Psi_m < -58 \text{ MPa}$ et (source NOAA : National Oceanographic and Atmospheric Administration).

Afin d'examiner les effets des variations de la pression de la solution sur l'altération du régolite, tous les calculs sont initialement effectués à une température constante de 25°C .

Deux solutions porales prélevées par bougies poreuses (White *et al.*, 1998) ont été utilisées : une solution de surface, prélevée à 0,9 m de profondeur, et une solution plus profonde prélevée à 8,5 m, à l'interface entre saprolite et socle (White *et al.*, 1998). Du point de vue des contraintes capillaires, l'humidité de l'air au contact de la solution de surface est considérée identique ou proche de celle de l'air extérieur. Cette hypothèse explicite n'est pas basée sur

des mesures de type micro-psychrométrie, mais correspond à l'idée que l'humidité relative du sol est rarement homogène, et qu'elle varie lentement, au moins dans les fractions les plus fines du sol où la dynamique de la vapeur d'eau doit être lente comparées aux grands pores, où l'infiltration est principalement contrôlée par les forces gravitationnelles (cf. chapitre 2). L'expérience de modélisation réalisée ci-dessous n'est donc pas directement applicable par manque de mesures in situ, mais permet de comprendre les effets de la capillarité sur les interactions solutions porales-minéraux dans un profil d'altération.

Concrètement, nous avons choisi six HR de l'air du sol de surface : 41% ($\Psi_m = -120$ MPa), 48% ($\Psi_m = -100$ MPa), 65% ($\Psi_m = -58,2$ MPa), 72% ($\Psi_m = -44,5$ MPa), 79% ($\Psi_m = -32$ MPa) et 100% ($\Psi_m = 0$ MPa). L'air de la solution profonde est quand à lui considérée saturée en vapeur d'eau (HR = 100%, $\Psi_m = 0$ MPa), du fait à la fois de l'éloignement de la surface et de la proximité de la nappe.

Plusieurs cas de figures ont été envisagés pour le calcul de la stabilité des minéraux dans le domaine des pressions négatives : le système eau -minéral est isobare, anisobare, ou mixte (e.g. Mercury *et al.*, 2003 ; Lassin *et al.*, 2005). On a déjà dit que chacun de ces scénarios correspond en fait à des relations minéralogiques différentes entre solides actifs dans le système réactionnel et milieu poral environnant (épitaxie, nucléation homogène, ...). Ces aspects étant présentement secondaires par rapport à l'objectif de cet exercice, les contextes isobare et anisobare sont systématiquement indiqués et discutés.

2.2. Stabilité des minéraux en contexte capillaire

Les réactions de dissolution des différents minéraux étudiés sont présentées dans le Tableau 2. Les minéraux silicatés primaires du cortège minéralogique de la roche mère granitique sont déstabilisés dans les conditions de surfaces (faibles températures).

Minéraux	Réactions de dissolution
Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + \text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{SiO}_{2(\text{aq})}$
Anhydrite	$\text{CaSO}_4 = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
Annite	$\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 10\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + \text{K}^+ + 3\text{Fe}^{2+} + 3\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 6\text{H}_2\text{O}$
Calcite	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$
Calcédoine	$\text{SiO}_2 = \text{SiO}_{2(\text{aq})}$
Fe(OH) ₃	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$
Gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$
Goethite	$\text{FeOOH} + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$
Hematite	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O}$
K-Feldspar	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + \text{K}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{SiO}_{2(\text{aq})}$
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_4 + 6\text{H}^+ = 2\text{Al}^{3+} + 2\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 5\text{H}_2\text{O}$
Phlogopite	$\text{KAlMg}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 10\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + \text{K}^+ + 3\text{Mg}^{2+} + 3\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 6\text{H}_2\text{O}$
Quartz	$\text{SiO}_2 = \text{SiO}_{2(\text{aq})}$
SiO _{2(am)}	$\text{SiO}_2 = \text{SiO}_{2(\text{aq})}$

Tableau 2. Réactions de dissolution des minéraux présents dans le régolite.

Ainsi la solution porale est sous saturée vis-à-vis de l'albite et de la phlogopite qui se dissolvent et sont responsables des concentrations en Mg et Na de la solution (Figure 3).

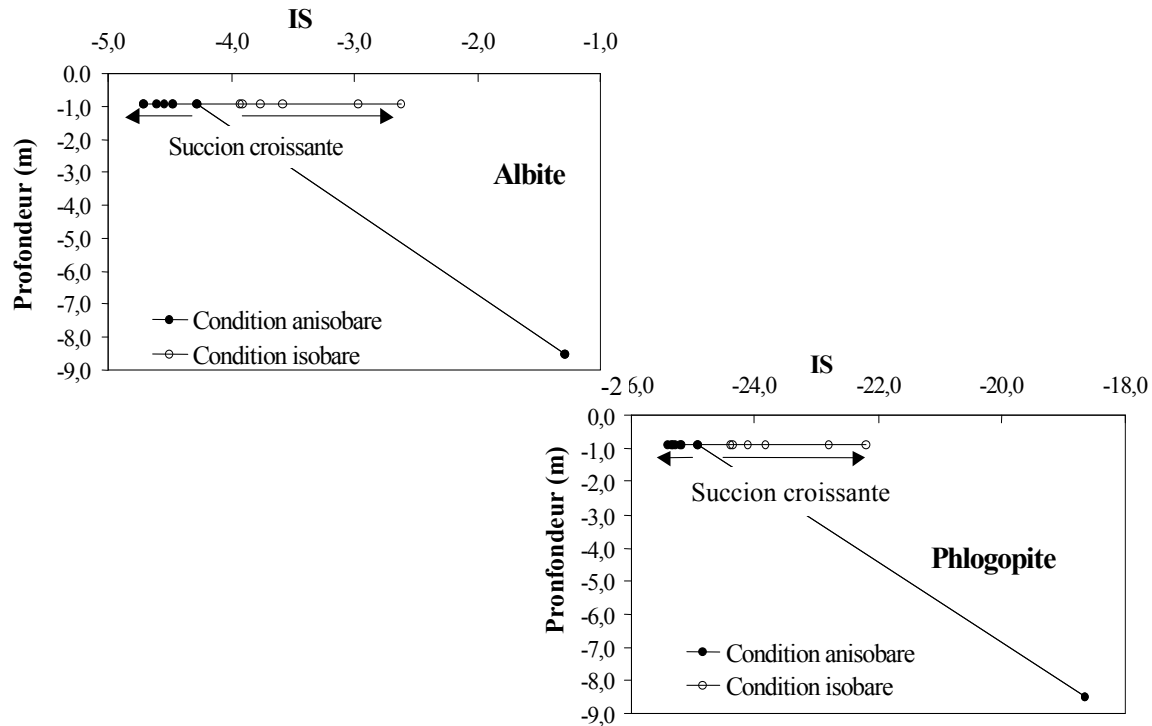


Figure 3. Indices de saturation de l'albite et de la phlogopite calculés à l'aide de PHREEQC et THERMO-ZNS pour différentes succions imposées à la solution porale à différentes profondeurs.

Plus largement, l'IS des minéraux varie en fonction du potentiel matriciel imposé à la solution porale en surface (Figure 3 à Figure 7). Ainsi plus la succion est importante et plus l'IS du minéral augmente, en contexte isobare, diminuant ainsi l'éloignement à l'équilibre et donc la mise en solution. L'effet capillaire joue donc ici en diminuant l'intensité de l'altération, et le gradient géochimique de la surface à la profondeur. Elle serait donc un acteur de stabilisation. Cette tendance est systématique pour ce jeu de minéraux. Lorsque l'IS des minéraux silicatés est calculé en contexte anisobare, l'effet capillaire est plus contrasté. Les minéraux silicatés (Figure 3, Figure 4 et Figure 5) présentent la tendance opposée à celle du contexte isobare, avec une augmentation de l'éloignement de l'équilibre avec la succion. Ces minéraux tendent à être plus altérés lorsque l'aridité du sol augmente.

Ainsi pour les minéraux capables de contrôler les activités de (Al^{3+}) et de (SiO_2) (Figure 5), il apparaît que les minéraux silicatés se comportent comme prévu, c'est-à-dire une déstabilisation préférentielle en mode anisobare. La gibbsite présente d'abord cette même tendance, puis se comporte de manière inverse aux succions les plus hautes. Lorsque la succion dépasse les 65 MPa, la variation opposée de l'énergie libre de Gibbs pour le soluté Al^{3+} et l'eau sous succion comparée à la l'énergie constante de la gibbsite (contexte anisobare) sont tels que l'énergie libre de Gibbs de la réaction commence à s'inverser.

Clairement, la tendance à l'altération de la gibbsite a un comportement inversé lorsque la succion augmente. De plus, le rapport des constantes d'équilibre pour une pression capillaire donnée et la pression de référence (0,1 MPa) K_p/K_1 est faible pour la gibbsite (0,97 à -65 MPa) comparé à celui du quartz (1,8 à -65 MPa, plus de 2,4 à -119,2 MPa). La conséquence de ce comportement est l'altération plus importante du quartz par rapport à celle de la gibbsite dans le même environnement soumis aux conditions capillaires.

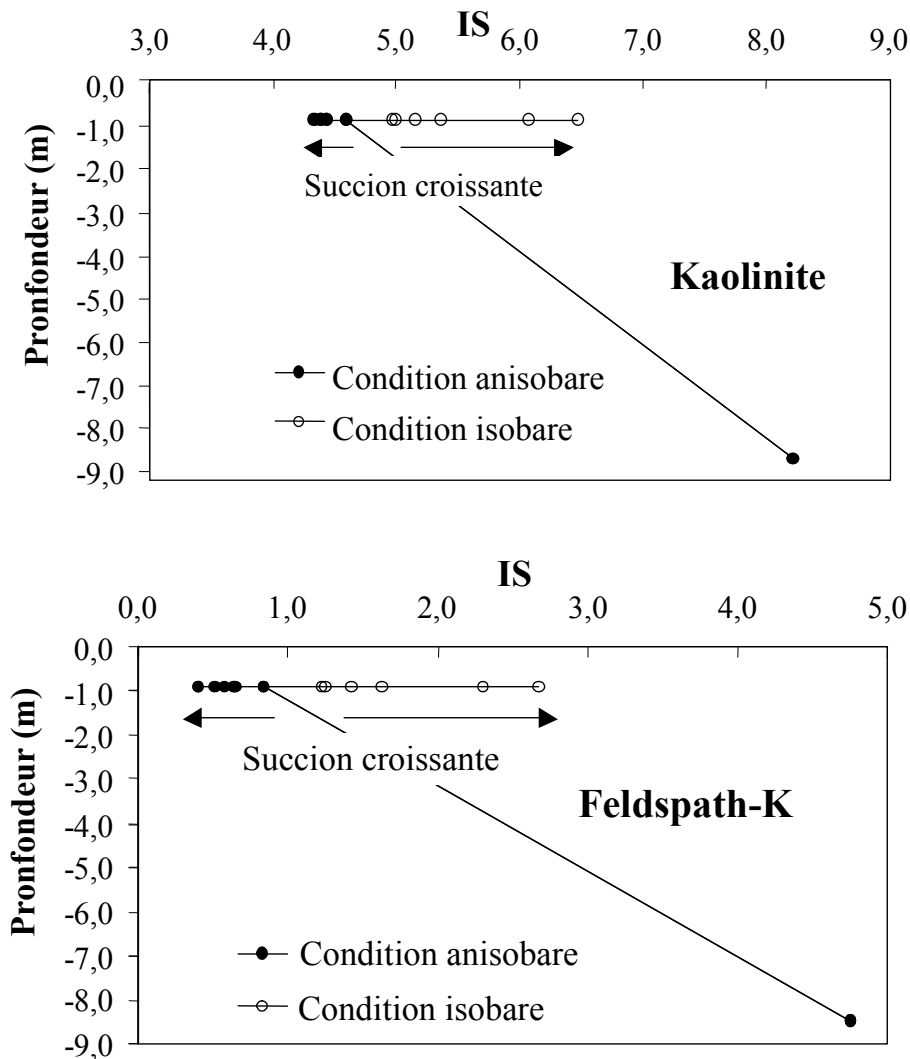


Figure 4. Indices de saturation de la kaolinite et du feldspath potassique en fonction de la succion et de la profondeur.

En dehors d'un point de vue de transfert strictement hydraulique, l'effet capillaire sur la stabilité des minéraux capables de contrôler les activités de (Al^{3+}) et de (SiO_2) , en fonction du contexte de pression, permet de modifier la mobilité et la mise à disposition de ces espèces. Par exemple, en conditions anisobares, la kaolinite est préférentiellement déstabilisée comme

le montre la diminution de l'IS avec l'augmentation de la succion (Figure 4). En fonction du système géochimique considéré, cette déstabilisation peut conduire à la dissolution préférentielle de la kaolinite par rapport aux conditions de référence ($P_{\text{solution}} = 0,1 \text{ MPa}$) et donc à une plus grande mobilité de l'aluminium et de silice dans le profil. La tendance inverse est observée en contexte isobare. L'immobilisation de ces espèces par précipitation de la kaolinite en contexte isobare sera par ailleurs plus marquée que leur mobilisation en contexte anisobare car l'écart d'IS par rapport à une pression de 0,1 MPa avec l'augmentation de la succion est beaucoup plus important dans ce contexte qu'en contexte anisobare (Figure 4). L'export de matière dissoute va donc dépendre du contexte de pression et de l'importance de la succion. La succession paragenétique des minéraux secondaires dépendant des conditions de transfert de masse en profondeur (c.f. Chapitre 1), on voit ici l'importance de l'influence capillaire, en plus de l'influence du régime hydrique, sur le contrôle de la mobilité des espèces chimiques, responsable de l'inversion possible des paragenèses dans le profil d'altération.

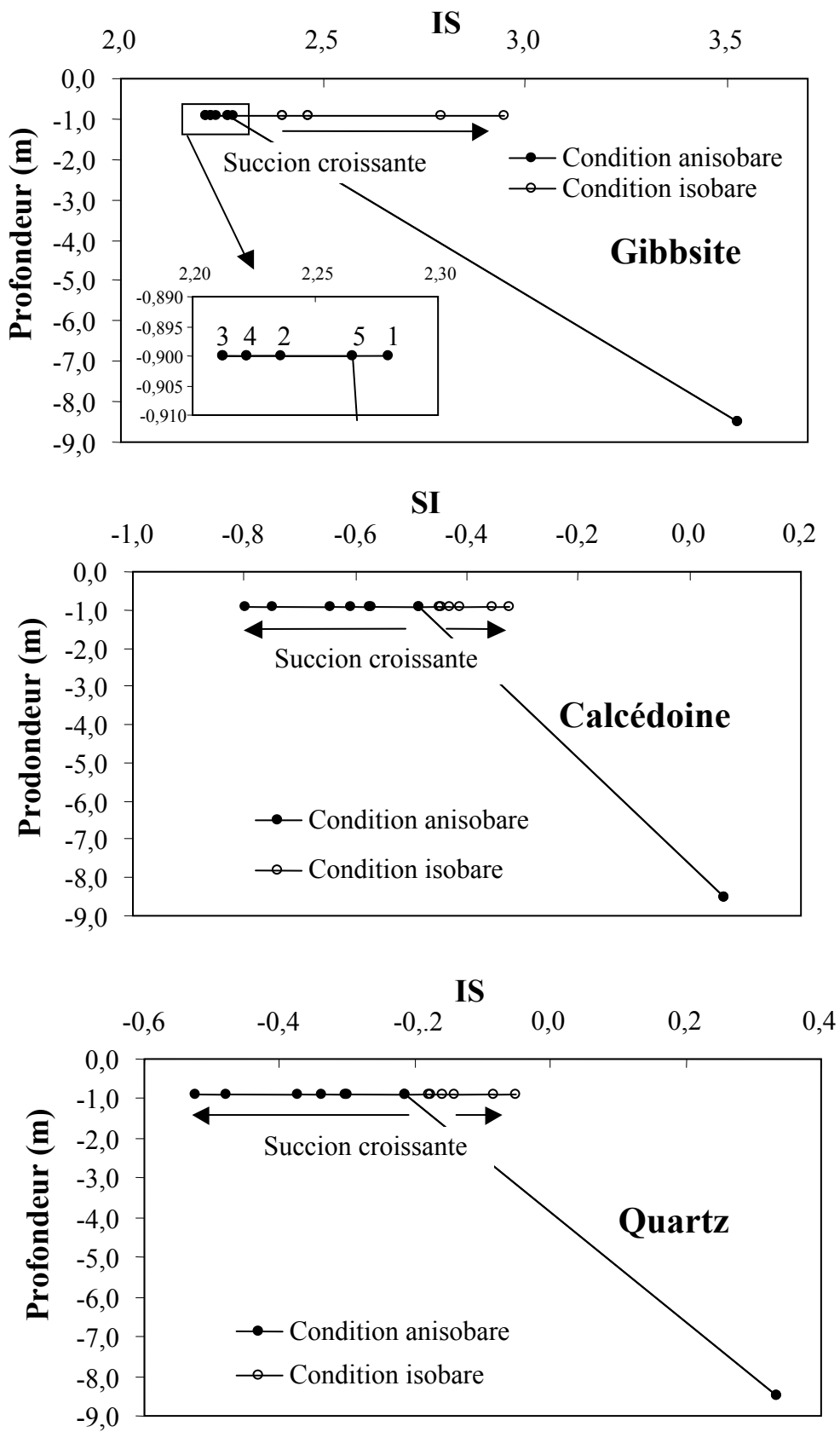


Figure 5. Indices de saturation de la gibbsite de la calcédoine et du quartz en fonction de la succion et de la profondeur. Les indices 1 à 5 correspondent à la gamme de succions imposées de 120 MPa à 32 MPa.

La Figure 6 représente le comportement des minéraux ferriques vis-à-vis de l'effet capillaire.

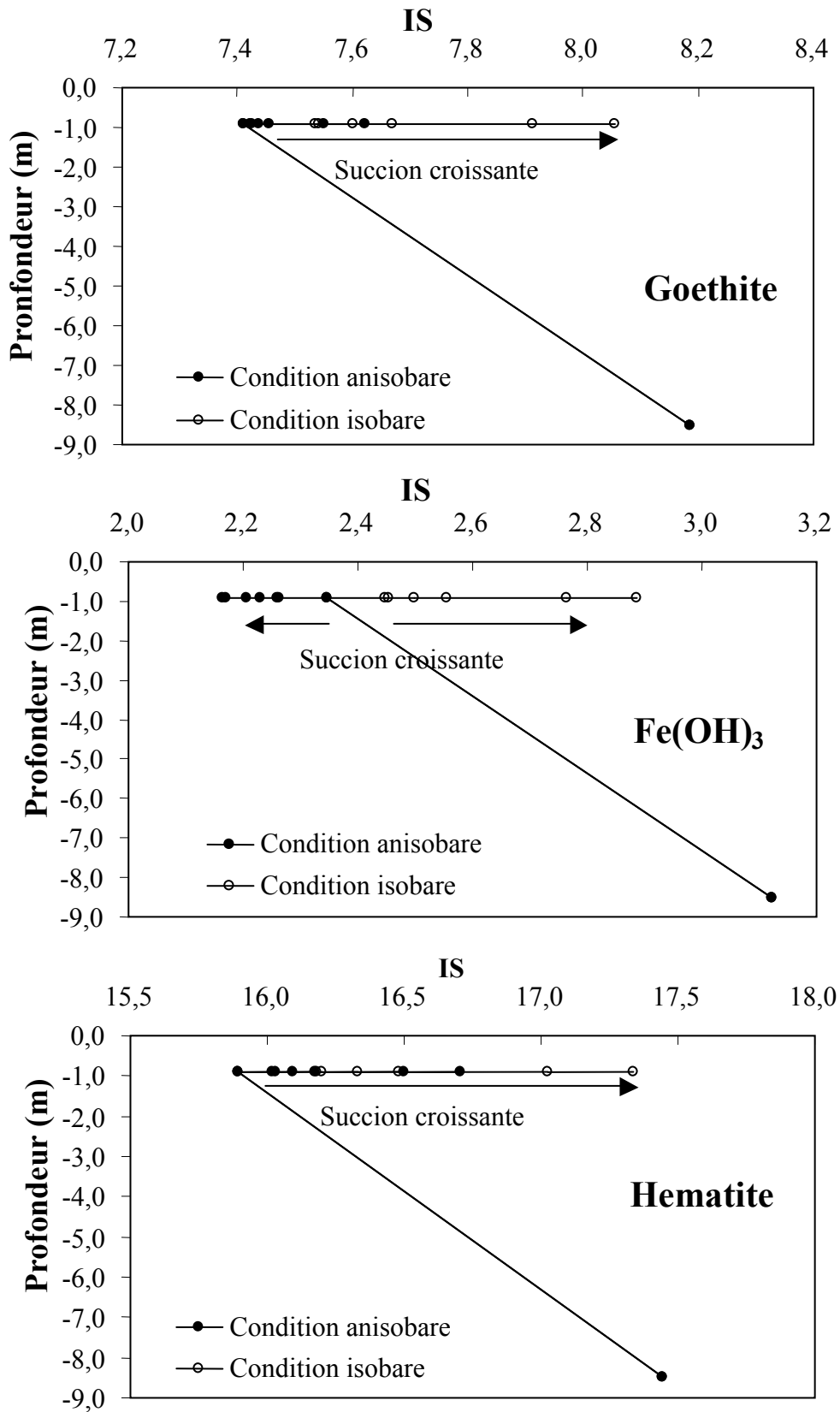


Figure 6. Indices de saturation des hydroxydes de fer en fonction de la succion et de la profondeur.

Le comportement des hydroxydes de fer est le même que celui des silicates tandis que la goethite et l'hématite suivent la même tendance pour les deux contextes. La valeur élevée de l'énergie libre de Gibbs des solides ferriques, prévient la variation d'énergie de Fe^{3+} dissout et de l'eau pour pouvoir induire une tendance inverse. L'ampleur de cette variation sur la gamme de succion est différente et moins prononcée pour le contexte anisobare.

La dernière série de minéraux est la plus contrastée avec la calcite qui suit le même comportement que la gibbsite (tendance inversée à partir de -52 MPa) et l'anhydrite qui suit ceux de la goethite et l'hématite.

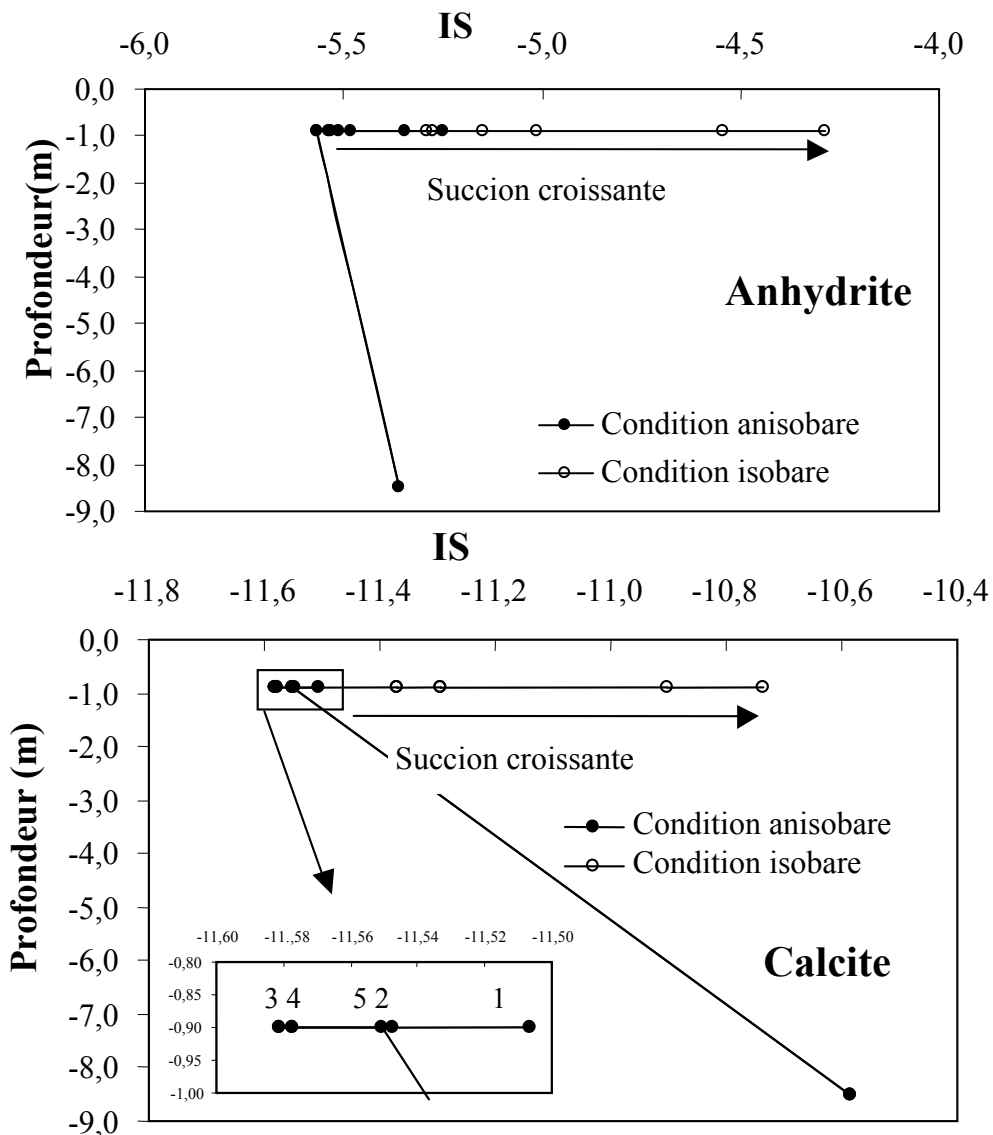


Figure 7. Indices de saturation de la calcite et de l'anhydrite en fonction de la succion. Les indices 1 à 5 correspondent à la gamme de succions imposées de 120 MPa à 32 MPa.

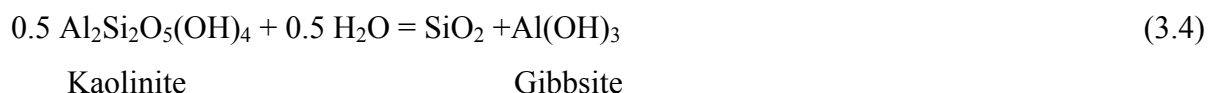
Ceci met en évidence l'importance du choix du scénario d'interaction afin de déterminer le rôle réel de la capillarité. Lassin *et al.* (2005) ont détaillé les observations et les critères de terrains qui permettent de choisir le scénario de modélisation.

Finalement, cette étude thermodynamique montre que la capillarité peut prendre sa place dans un raisonnement d'altération, contribuant à en diminuer l'intensité (contexte isobare), ou au contraire à l'amplifier (contexte anisobare). Cela souligne la complexité de la modélisation en milieu capillaire, avec la nécessité d'ajouter aux observations classiques des données fines sur les cortèges minéralogiques.

On notera avec intérêt que l'altération du système soumis aux succions, reste modérée comme le prouve la quasi-saturation vis-à-vis de la calcédoine et du quartz dès la surface (saturation en profondeur)(Figure 5). Cette tendance est compatible avec un scénario isobare (voir les Figure 4 et Figure 5 et les IS correspondants). La présence de kaolinite illustre de manière générale, aussi l'altération moyenne du régolite créé, car dans ces conditions, le produit d'altération ultime est normalement la gibbsite. Si on impose une succion à la solution porale de surface, on favorise la stabilité de la kaolinite en contexte isobare et on modère ainsi l'altération du régolite. En profondeur, les conditions de saturation en eau du milieu poreux ($HR = 100\% \leftrightarrow$ succion nulle) conduisent à une augmentation de la solubilité des minéraux comme l'illustre l'IS de l'anhydrite en profondeur inférieur à l'IS de l'anhydrite en surface soumise aux succions (Figure 7). Néanmoins, on rappelle que la composition chimique mesurée n'est pas la même en surface et en profondeur (Tableau 1), de sorte que la variation d'IS ne dépend pas seulement de l'effet capillaire sur la constante d'équilibre. C'est ainsi que les minéraux silicatés présentent au contraire des précédents une augmentation de l'IS en profondeur, lié au produit d'activité ionique en augmentation du fait de l'accumulation de silice dissoute avec la profondeur (Figure 3, Figure 4 et Figure 5). Ceci correspond bien à un profil de sol où domine l'altération et où les parties les plus profondes correspondent à des temps de contact plus élevés entre la solution et les minéraux. On peut également proposer que l'effet capillaire de surface, dans un contexte anisobare, renforce l'altérabilité en haut de profil contribuant à renforcer l'effet du temps de contact vers une altérabilité croissante. Plus en détail, on voit ainsi que les IS de la phlogopite (Figure 3), du feldspath potassique et de la kaolinite (Figure 4), de la calcédoine, du quartz (Figure 5) de la solution porale en profondeur sont supérieurs aux IS de la solution porale de surface.

3. Potentiel matriciel et stabilité des minéraux d'altération

La nature des produits d'altération dépend de la composition chimique de la roche mère mais est aussi essentiellement contrôlée par le climat et les mécanismes de transfert des solutés dépendants des propriétés hydrodynamiques du sol étudié. Les produits d'altération des sols granitiques sous climats tropicaux sont composés des assemblages minéralogiques secondaires gibbsite-kaolinite-silice, accompagnés de la formation d'oxydes de fer (Furian *et al.*, 2002). Dans un même profil d'altération ces minéraux peuvent co-exister, la gibbsite et la silice étant les produits de dissolution de la kaolinite:



L'altération du régo-lite est rapide, de l'ordre de 58 m.Ma^{-1} à l'interface saprolite-roche mère (White *et al.*, 1998). Les conditions de climat tropical humide associé à un bon drainage peuvent permettre le renouvellement rapide des solutions porales, favorisant la mise en place de l'association gibbsite-quartz dans le profil latéritique. La cinétique de précipitation de la gibbsite et de la kaolinite conduit également à la précipitation préférentielle de gibbsite avec une constante cinétique de précipitation 1000 fois plus élevée pour la gibbsite que pour la kaolinite (Nagy *et al.*, 1999):

$$R_{\text{ppt gibbsite}} = 1.9 \pm (0.2) \times 10^{-10} \times |\Delta_r G| / RT \quad (3.5)$$

$$R_{\text{ppt kaolinite}} = 3.77 \pm (1.29) \times 10^{-13} \times |\Delta_r G| / RT \quad (3.6)$$

avec R_{ppt} , taux de précipitation ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$); $\Delta_r G$, énergie libre de Gibbs de la réaction (kJ.mol^{-1}); R , constante des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$); T , température (K).

Malgré la valeur relativement élevée de l'IS de la gibbsite, sa cinétique de précipitation et le caractère humide des climats tropicaux, ce minéral ne précipite pas dans la saprolite. La kaolinite est le minéral secondaire le plus abondant dans la saprolite et son IS dans les eaux porales augmente/diminue (isobare/anisobare) fortement avec la succion (Figure 4) alors que la solubilité de la gibbsite est beaucoup moins dépendante de l'augmentation de Ψ_m (Figure 5).

Ce même équilibre (gibbsite \leftrightarrow kaolinite) a été étudié par Tardy et Novikoff (1988) dans les profils latéritiques. La paragenèse de précipitation de ces espèces montre une précipitation préférentielle de la kaolinite dans les pores de petite taille (succion élevée; HR faible), en remplissant l'espace poral (contexte isobare), contre une précipitation préférentielle de la gibbsite dans les pores de grande taille (succion faible, HR élevée), à partir des murs du pore (contexte anisobare). Une étude minéralogique plus récente, menée sur une saprolite

gibbsitique du Brésil (Furian *et al.*, 2002), montre la présence anormale de kaolinite dans le profil d'altération au niveau des horizons supérieurs et dans des zones compactes à très faible porosité, conformément au schéma précédent (Tardy et Novikoff, 1988).

La Figure 8 représente le diagramme d'activité du système Gibbsite- Kaolinite-Quartz en fonction du potentiel matriciel imposé à la solution porale. La gibbsite est un minéral plus hydraté que la kaolinite (Tableau 2). Lorsque la pression interne de l'eau diminue, le domaine de stabilité de la kaolinite est étendu vers des teneurs en silice aqueuse et des pH plus faibles. La sécheresse du climat favorise ainsi les phases les moins hydratées. Ces remarques s'appliquent jusqu'aux successions de paragenèses (humide-sèche-humide) dans un profil de sol en climat à saisons contrastées, lié au creux hydrique de sub-surface apparaissant à la saison humide dû à la rémanence de la phase d'évaporation de la saison sèche précédente.

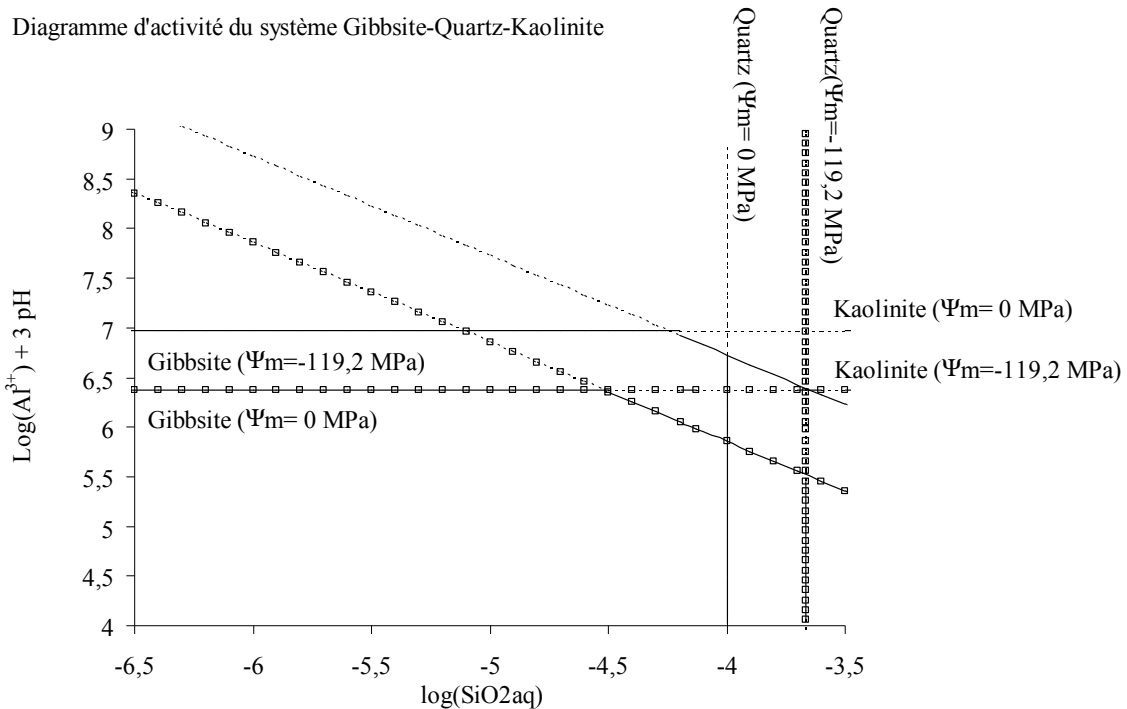


Figure 8. Diagramme d'activité du domaine Kaolinite-Quartz-Gibbsite en fonction du potentiel matriciel Ψ_m .

Tardy (1996) notait d'ailleurs que cette remarque proche de la lapalissade, s'appliquait jusqu'aux successions de paragenèses (humide-sèche-humide) dans un profil de sol en climat à saisons contrastées, liées au creux hydrique de sub-surface apparaissant à la saison humide dû à la rémanence de la phase d'évaporation de la saison sèche précédente. Ces observations sont bien en accord avec l'idée que l'altération « capillaire » présente un signal visible dans les paragenèses. C'est en suivant cette notion que Tardy et Novikoff (1988) ont distingué les paragenèses de grands pores goethite-gibbsite (paragenèse « humide »), et celles kaolinite-

hématite (paragénèse « sèche ») aménageant des pores fins. La même idée est à la base des reconstitutions thermodynamiques de Trolard et Tardy (1987, 1989), étendues à l'ensemble des minéraux latéritiques et reconnaissant les domaines d'hydratation à l'échelle des profils de versants. Dans le cas de Rio Icacos, les observations conduisent à distinguer une paragénèse kaolinite (terme « sec » par rapport à la gibbsite) – goéthite, en place dans la matrice à fine porosité. Il est assez usuel en altération de regarder la goéthite (FeOOH ou $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) comme l'équivalent hydraté de l'hématite. La goéthite étant le minéral le plus hydraté, les humidités plus importantes lui seront favorables. De fait, Trolard (1988) a établi les domaines de stabilité conjoints de la goéthite et de la kaolinite pour différents teneurs en aluminium et en silice de la solution, en fonction de l'activité de l'eau, c'est-à-dire de la capillarité de la solution (Figure 9)

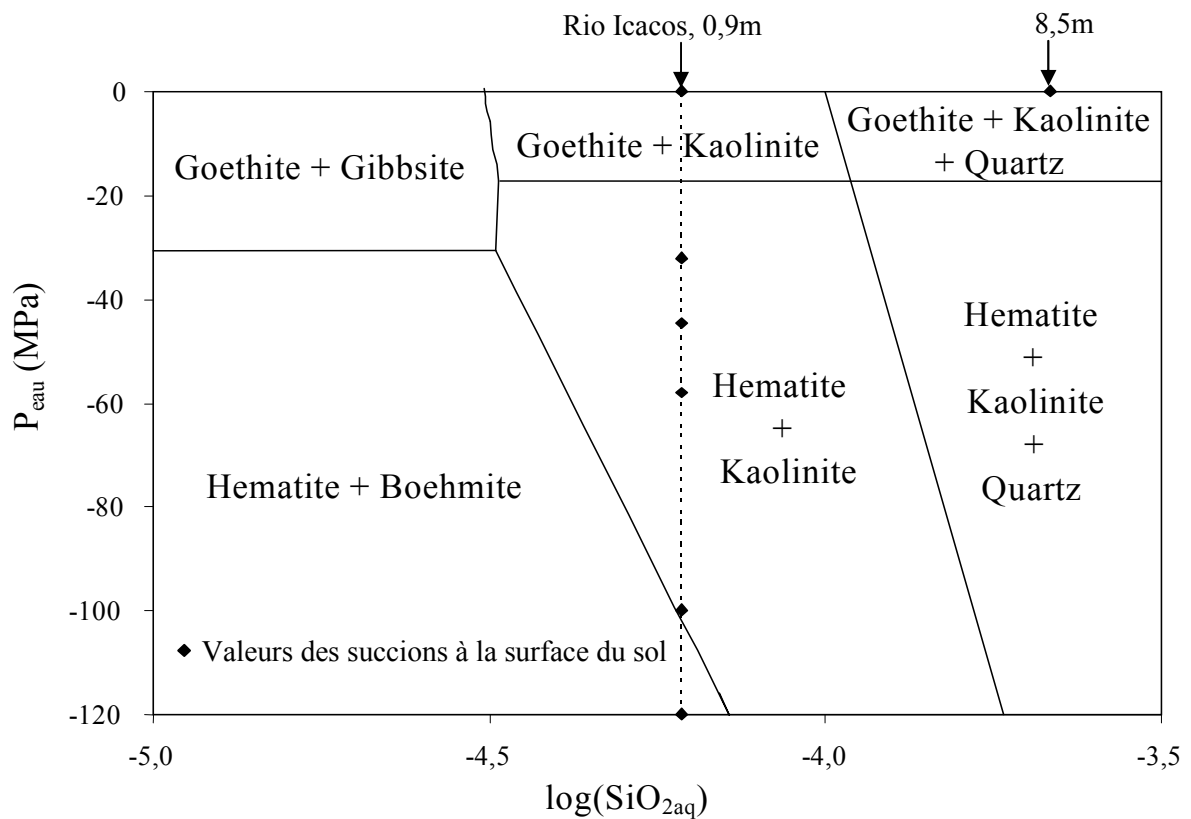


Figure 9. Domaines de stabilité des minéraux dans le système $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ en fonction de l'activité de la silice et de la pression capillaire.

Il apparaît ainsi clairement que la paragénèse du régolite est caractéristique d'un climat assez humide, mais où la teneur en eau pourrait descendre jusqu'à 88% ($a_w=0,88$ et $\Psi_m = -17,5$

MPa). Cet exercice d'interprétation évidemment virtuel, illustre l'intérêt de la prise en compte de la capillarité dans la compréhension des phénomènes d'interaction eau-roche. Dans le cas de l'altération du régolite aboutissant à la possible formation de sols ferrallitiques, la prise en compte de l'influence de la capillarité sur les équilibres réactionnels minéraux-solution porale en complément de la thermodynamique classique et des données cinétiques, renouvelle de façon intéressante l'interprétation des processus d'altération. En ce qui concerne l'inversion des paragenèses à l'échelle des profils d'altération latéritiques (c.f. Chapitre 1), les effets capillaires sur la stabilité des minéraux en fonction du contexte de pression étudié, permettent de disposer d'éléments d'interprétation sans prendre en compte ici les modalités de transferts hydrauliques des éléments chimiques. La quantité de silice et d'aluminium dissoute est exportée dans le profil d'altération granitique par l'altération des minéraux primaires tels que la phlogopite et l'albite, d'autant plus altérés en contexte anisobare par l'augmentation de la succion. Ces espèces sont immobilisées en surface par la précipitation de kaolinite dont la stabilité augmente avec la succion en contexte isobare. L'effet d'accumulation des espèces dissoutes en bas de profil conduit à la stabilisation du pôle gibbsitique en profondeur pour des conditions d'HR élevée créant ainsi une paragenèse caractéristique des profils « anormaux ».

D'autre part, on peut regarder les résultats précédents avec une perspective de pollution, notamment en considérant le comportement du fer. Plus le potentiel matriciel diminue (Figure 3 à Figure 7), plus les IS des hydroxydes et oxydes de fer augmentent, ce qui indique l'effet potentiellement immobilisant des solutions capillaires vis-à-vis des métaux polluants.

4. Conclusions

Pour étudier le transfert de polluants à travers la zone non saturée en eau, il est indispensable de pouvoir estimer la quantité et la stabilité des composés présents dans les solutions des sols étudiés. Une composante importante modifiant la stabilité usuelle pour lui donner des caractéristiques « non saturées » est la pression capillaire subie par l'eau et les solutés dissous, et aussi parfois par les solides (contexte isobare).

Les particularités géochimiques de cette eau peuvent être calculées grâce au logiciel PHREEQC en intégrant les données thermodynamiques issues de THERMO-ZNS. La réactivité chimique de l'eau capillaire diffère nettement de l'eau libre et ce dès les succions supérieures à Ψ_{\min} (-20 MPa). Ainsi l'étude de la conservation des grains de quartz dans la matrice de la rose des sables observée par Shearman (1981) illustre les relations possibles de la capillarité avec les vitesses de réaction de précipitation des minéraux en milieu aride.

En contexte isobare la capillarité favorise la stabilité des minéraux. En effet les IS des minéraux de la saprolite prise pour exemple, augmentent de façon significative avec la diminution du potentiel matriciel ce qui favorise une baisse de l'altération du régo-lite. Le choix d'un contexte anisobare conduit à une conclusion identique ou opposée (altération préférentielle), selon le système solide-solution capillaire considéré. Plus particulièrement, l'étude du système Gibbsite-Kaolinite-Quartz en fonction du potentiel matriciel imposé à la solution porale, permet de disposer d'un outil d'interprétation puissant pour les paragenèses minéralogiques observées dans les profils latéritiques inverses détaillées au chapitre 1 (Fritz et Tardy, 1973; Nahon, 1976; Kronberg *et al.*, 1982; Tardy et Nahon, 1985; Tardy et Novikoff, 1988; Tardy, 1996; Furian *et al.*, 2002; Mutakyahwa *et al.*, 2003). A l'échelle du terrain, la diminution de l'HR dans la ZNS pour des environnements climatiques spécifiques modifie bien le domaine de stabilité des minéraux ce qui conduit à la création de ces profils anormaux. L'approche capillaire/confinement utilisée dans ce travail ouvre de nouvelles perspectives d'interprétation des phénomènes de transferts de masse en ZNS en intégrant de surcroît de nouveaux paramètres physiques concernant les solides. On se dote ainsi de contraintes supplémentaires dans nos simulations et on pourrait intégrer explicitement la micro-minéralogie de terrain.

Pour pousser l'exercice de simulation jusqu'au bout, il nous reste à intégrer l'approche capillaire à l'échelle du profil de sol en contexte dynamique. Pour cela, on va utiliser une fonction de PHREEQC très intéressante : les colonnes de simulation 1D. Cette fonctionnalité de base du logiciel est d'autant plus intéressante qu'elle s'accommode d'une modélisation en

double porosité. On peut ainsi faire coexister et interagir une zone mobile percolante non capillaire, avec une zone immobile capillaire, ce qui est un schéma de base de la ZNS assez satisfaisant, au moins en première approche. C'est le thème du prochain chapitre.

Chapitre 4 :

Simulation des effets capillaires à l'échelle d'une colonne 1D

Chapitre 4 : Simulation des effets capillaires à l'échelle d'une colonne 1D

Le volume d'eau attribué à l'eau capillaire dans la gamme de succion comprise entre $\Psi_{c(spi)}$ et Ψ_{min} peut être de plusieurs dizaines de litres par m^3 de sol (cf. Chapitre 2). Ces volumes dépendent évidemment des textures et des structures du sol étudié : tous les terrains ne peuvent prétendre accueillir des quantités capillaires significatives. On se rappelle également que les succions associées doivent être créées dans le sol par des conditions d'humidités de l'air du sol appropriées, qui nécessitent également à la fois des conditions climatiques particulières et un format adéquat de réseau poral permettant la stabilité du ménisque capillaire.

La possibilité de modéliser des colonnes advectives 1D avec PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999) représente une voie intéressante pour estimer l'influence sur le long terme des effets capillaires sur un continuum non saturé-saturé. L'influence de la capillarité est introduite dans une colonne 1D (PHREEQC) grâce au calcul des propriétés thermodynamiques (THERMO-ZNS) (Lassin *et al.*, 2003) d'une solution porale soumise à un potentiel matriciel donné, de la façon détaillée au chapitre précédent. Une colonne verticale est ainsi découpée en blocs de plusieurs cellules, et séparée en deux parties. Dans une partie de la colonne, on fait régner dans chaque bloc une succion plus ou moins forte en fonction de l'éloignement à la surface du sol, en contact avec le réservoir atmosphérique qui fixe les évolutions possibles de l'humidité. Couplée à cette partie qui représente la zone d'eau capillaire du milieu, on a une structure similaire où l'eau percole gravitairement tout en interagissant avec le cortège minéralogique et en ayant des échanges diffusifs avec la partie capillaire (cf. Figure 3 pour un schéma général). L'ensemble du système est rechargé par la pluie, chaque partie de la colonne a un volume spécifique (dilution mutuelle), et l'hydrologie globale évolue dans la colonne par effet piston durant des durées variables. La simulation de l'évolution de la minéralogie de la colonne et des solutions d'exhaure en fonction des succions imposées à l'eau capillaire au cours du temps permettra ainsi de mieux comprendre l'impact potentiel de la capillarité sur le continuum géochimique ZNS-ZS.

1. Caractéristiques physico-chimiques de la colonne

Le système choisi est le même que celui du chapitre 3, avec l'utilisation de la solution porale et les minéraux caractéristiques de l'altération d'un régolite issu d'une roche mère de type granitoïde (White *et al.* 1998 ; Stonestrom *et al.*, 1998). Le but de la simulation numérique de la colonne est d'étudier l'impact potentiel des pressions capillaires imposées aux solutions porales sur les transferts de masses pour un profil d'altération conduisant à la formation d'un sol ferrallitique. Il s'agit ainsi d'intégrer les paramètres physiques déterminés précédemment à une échelle macroscopique dans un système dynamique ouvert d'une dizaine de mètres de profondeur.

La solution porale retenue pour ces essais est la solution prélevée à 0,9 m de profondeur. Les calculs des propriétés thermodynamiques des espèces minérales de ce profil de sol sont effectués sur une gamme de potentiel matriciel Ψ_m croissant en fonction de la profondeur de la colonne. Cette hypothèse repose sur le fait que la charge hydrostatique totale mesurée n'est généralement plus directement proportionnelle à l'élévation par rapport à l'aquifère et de fait que le profil de charge total s'éloigne de façon très importante du profil d'équilibre (Figure 8, Chapitre 1). Le potentiel matriciel devient la composante principale du potentiel hydraulique total et on observe un fort gradient de potentiel de la surface du sol ($\Psi_m \ll 0$) à la surface de la nappe ($\Psi_m \rightarrow 0$). Ce phénomène est d'autant plus marqué dans les systèmes hydrologiques des milieux arides, où on imagine plus aisément que l'HR du sol peut descendre de façon importante. Bien que les caractéristiques chimiques du régolite soient issues d'un milieu soumis actuellement aux conditions climatiques tropicales, nous choisissons d'appliquer les conditions d'un milieu soumis aux fortes succions rencontrées en milieu aride sur ce système géochimique pour lequel nous disposons d'un jeu de données très complet ce qui est rarement le cas dans les milieux arides. En effet, l'extraction des solutions porales en milieu naturel est une manipulation extrêmement délicate. Les appareils capables d'extraire les solutions du sol de façon non destructives sont les bougies poreuses dont la capacité d'extraction maximale est limitée à $-0,08$ MPa. Comme cela a été montré au travers des chapitres précédents, il est possible de mesurer des potentiels matriciels, associés à des teneurs en eau non négligeables, bien inférieurs à $-0,08$ MPa, particulièrement en zone aride où les succions peuvent dépasser les 100 MPa (Flint *et al.*, 2002 ; Scanlon *et al.*, 2003). L'étude du régolite de Rio Icacos par White *et al.* (1998) permet d'accéder à la composition des solutions porales prélevées aux faibles succions et notre simulation permet d'estimer l'effet de la capillarité sur l'évolution géochimique de ces solutions. Il ne s'agit donc pas ici de tenter une interprétation des

phénomènes conduisant à la formation du profil d'altération de Rio Icaos tel qu'il est aujourd'hui, mais d'estimer les mécanismes mis en jeu lorsque les solutions d'un profil d'altération latéritique type est soumis aux fortes succions afin d'envisager leur rôle potentiel dans la création des profils « anormaux ». Les potentiels matriciels choisis seront croissants de la surface vers la nappe avec : $\Psi_m = -150$ MPa de 0 m à 2,5 m de profondeur ; $\Psi_m = -100$ MPa de 2,5 m à 5 m de profondeur ; $\Psi_m = -50$ MPa de 5 m à 7,5 m de profondeur ; $\Psi_m = -32$ MPa de 7,5 m à 10 m de profondeur.

Afin d'examiner les effets des variations de la pression de la solution, tous les calculs sont effectués à une température constante de 25°.

2. Caractéristiques hydrologiques

Le logiciel PHREEQC permet de calculer les processus de transport de solutés dans une colonne 1D en incluant les mécanismes de diffusion au sein de la colonne, advection, dispersion et diffusion à partir de zones stagnantes connectées à la colonne. L'équation de conservation de la masse pour le transport d'un soluté dans une colonne 1D correspond à l'équation (1) d'advection-réaction-dispersion (ARD) (Appelo *et al.*, 1998) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} + D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial q}{\partial t} \quad (4.1)$$

C est la concentration du soluté dans l'eau ($\text{mol.kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$), t est le temps (s), v est la vitesse d'écoulement de la solution dans le pore (m.s^{-1}), x est la distance (m), D_L est le coefficient de dispersion hydrodynamique ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$; $D_L = D_e + \alpha_L v$, avec D_e le coefficient de diffusion effectif et α_L la dispersivité (m)), q est la concentration dans la phase solide ($\text{mol.kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ dans les pores)(Figure 1).

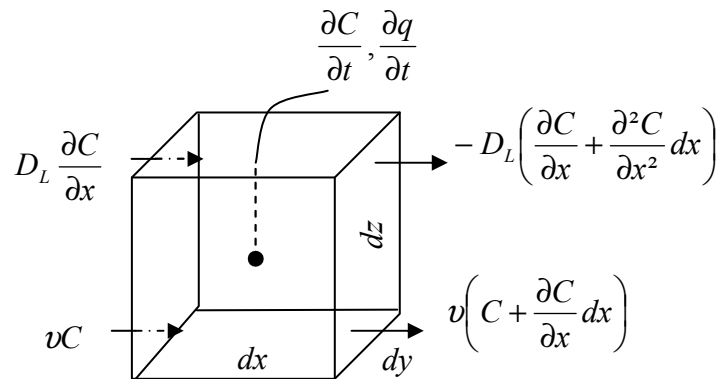
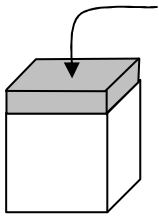


Figure 1. Termes de l'équation d'advection-réaction-dispersion (ARD)(d'après Appelo *et al.*, 1998).

Le transport advectif est exprimé par le terme $-v \frac{\partial C}{\partial x}$, le transport dispersif par $D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ et

$\frac{\partial q}{\partial t}$ représente le changement de concentration dans la phase solide dû aux réactions d'échanges entre le fluide percolant et la matrice du sol.

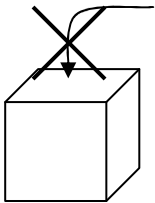
Par ailleurs trois types de conditions aux limites peuvent être imposés en entrée ou en sortie de colonne :



- Conditions du premier type (Dirichlet) :

Ce type de condition aux limites peut être comparé à une alimentation de la colonne de sol par un réservoir infini. La concentration de l'élément étudié est donc considérée comme constante.

$$C(0, t) = C_0 \quad (4.2)$$

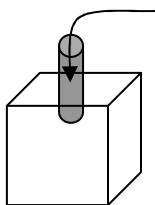


- Condition du deuxième type (Neuman) :

La deuxième condition aux limites est utilisée dans le cas de systèmes fermés en considérant un écoulement nul en entrée et/ou en sortie de colonne (système en processus de diffusion uniquement).

$$\frac{\partial C(x_{end}, t)}{\partial x} = 0 \quad (4.3)$$

- Condition du troisième type (Cauchy) :



La condition aux limites du troisième type permet d'envisager des conditions d'alimentation ou de sortie de colonne de type expérience en laboratoire. En effet on considère un tube entrant et/ou sortant d'un diamètre inférieur à la section transversale de la colonne.

$$C(0, t) = C_0 \frac{D_L}{v} \frac{\partial C(x_{end}, t)}{\partial x} \quad (4.4)$$

Les conditions aux limites utilisées dans ce travail en entrée et en sortie de colonne seront de type 1 avec infiltration d'une concentration constante et écoulement constant en sortie de colonne.

2.1. Caractéristiques hydrauliques et hétérogénéité porale : schéma MIM

Le logiciel PHREEQC permet de décrire l'infiltration d'une solution dans une colonne de roche saturée en eau et l'évacuation de la solution résidente par effet piston sous une charge hydraulique constante. Ce modèle ne permet toutefois pas d'intégrer les hétérogénéités porales du milieu et de fait, la variabilité de la saturation en eau. Le modèle MIM (Mobile-

Immobile-Model) proposé par van Genuchten et Wierenga (1976), permet de décrire le transport de soluté dans des conditions d'écoulement à saturation variable (Köhne *et al.*, 2006). En effet, pendant l'humidification du profil de sol, une partie de l'humidité peut rapidement se propager à des profondeurs non négligeables et passer outre une large partie de la matrice poreuse. L'eau et les solutés vont alors migrer plus rapidement que la prédiction de l'équation de Richards qui utilise des teneurs moyennes d'humidité et de pression hydraulique. Dans ce cas d'écoulement préférentiel, l'eau infiltrée n'a pas suffisamment de temps pour s'équilibrer avec l'eau résidente se déplaçant lentement dans la matrice du sol (Skopp, 1981 ; Flüher, 1996 ; Jarvis, 1998). On décompose ainsi le sol en deux régions interactives associées aux inter-agrégats, aux macropores ou aux systèmes fracturés, l'autre région comprenant les micropores, ou intra-agrégats dans les agrégats ou dans la matrice. Dans le cas du modèle à double porosité de van Genuchten et Wierenga (1976) adapté à PHREEQC, l'eau immobile est décomposée en eau immobile proprement dite et eau stagnante. La principale différence entre ces deux types d'eau se situe au niveau des processus de diffusion. L'eau immobile serait sujette aux processus de diffusion entre l'eau mobile et l'eau stagnante, alors que l'eau stagnante serait exclue des processus de diffusion vis-à-vis de l'eau mobile.

Dans cette vision, en conditions d'écoulements en zone non saturée en eau, la participation des macropores à l'écoulement est négligeable et les écoulements dans le réseau microporal dépendent principalement des processus de diffusion ce qui implique un mélange des différents types d'eau long et incomplet. Les mécanismes d'échange entre les types d'eau sont schématisés par la Figure 2.

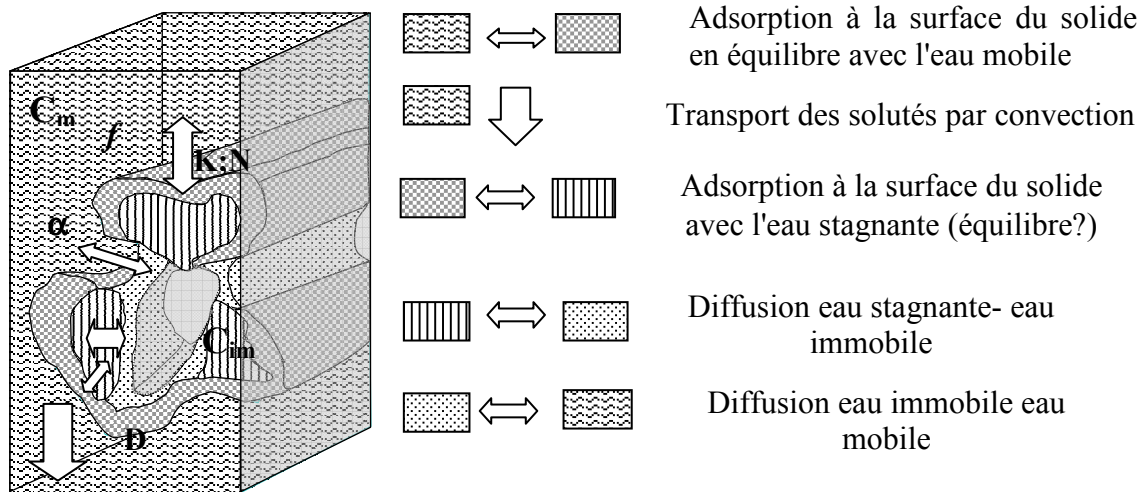


Figure 2. Description des interactions entre les zones dynamiques et immobiles du profil non saturé (Modifiée d'après Van Genuchten et Wierenga (1976)).

C_m est la concentration de la solution dans la partie mobile ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) ; C_{im} est la concentration de la solution dans la partie immobile ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) ; α est le coefficient de transfert de masse (j^{-1}) ; K et N sont les constantes d'adsorption (isotherme de Freundlich : Sorption $S = KC^N$ à l'équilibre) ; D est le coefficient de dispersion dynamique ($\text{cm}^2\cdot\text{j}^{-1}$) ; f est la fraction de sites d'adsorption en région dynamique ; θ_{im} est la quantité volumique d'eau immobile ($\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-3}$) ; t est le temps (j) ; ρ est la masse volumique apparente du sol ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

En principe, l'équation de transfert de masse (van Genuchten et Wierenga, 1976) rend compte des différents mécanismes d'échanges en ZNS (éq. 4.5).

$$[\theta_{im} + (1-f)\rho KN C_{im}^{N-1}] \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha(C_m - C_{im}) \quad (4.5)$$

La résolution de l'équation 4.5, permet de représenter les concentrations des solutions des eaux mobiles et immobiles. Cette équation est principalement basée sur les processus de transfert de solutés à partir des mécanismes d'adsorption (coefficients d'adsorption K, N) et de diffusion (coefficients de transfert de masse α).

L'établissement des courbes de concentration relative de l'effluent en sortie de colonne, en fonction des volumes de solution récupérés, permet en théorie de déterminer l'influence des paramètres de l'équation sur la concentration en soluté dans l'effluent.

Ainsi, lorsque la quantité d'eau immobile augmente dans le profil, le transfert convectif est confiné à une partie plus restreinte de la colonne de sol, ce qui correspond à une augmentation

de la vitesse de l'eau mobile et un transfert rapide des composants chimiques (C_m) dans l'effluent.

La dilution mutuelle entre l'eau gravitaire et l'eau capillaire va dépendre des proportions entre les teneurs en eau immobile et mobile. Les échanges entre les deux types d'eau ne sont pas uniquement régis par le phénomène de convection – dispersion. Le facteur de transfert de masse α est synonyme du processus de diffusion des solutés entre les eaux mobiles et immobile, le transport des solutés en zone saturée en eau est assuré par les processus de convection dispersion (Lee *et al.*, 2000).

L'établissement de ces bilans de masses entre zone d'eau mobile et immobile, ne peut se faire que par l'étude d'un traçage chimique non réactif (Cl, Tritium ($^3\text{H}_2\text{O}$)).

Ce modèle permet toutefois de calibrer les paramètres nécessaires à la compréhension du rôle tenu par l'eau immobile (eau pendulaire) dans le transfert chimique de l'effluent traversant la colonne de sol, à savoir la teneur en eau immobile θ_{im} et le coefficient de transfert de masse α .

2.2. Processus de transferts des solutés entre zone stagnante et zone mobile dans PHREEQC : la colonne à double porosité

2.2.1. Approximation d'échange du premier ordre

Le logiciel PHREEQC présente un modèle MIM simplifié, où l'eau immobile n'est pas décomposée en eau immobile et eau stagnante. Les équations exprimant le transfert de solutés entre les zones mobiles et immobiles sont régies par l'approximation d'échange du premier ordre. Les échanges diffusifs entre l'eau mobile et immobile peuvent être formulés en termes de processus de mélanges entre les cellules dites « mobiles » et les cellules dites « stagnantes ». L'équation 4.6 représente l'expression d'échange du premier ordre pour une cellule stagnante associée à une cellule mobile :

$$\frac{dM_{im}}{dt} = \theta_{im} R_{im} \frac{dC_{im}}{dt} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (4.6)$$

L'indice m correspond à l'eau mobile et im à l'eau immobile. M_{im} est le nombre de moles dans la zone immobile, θ_{im} est la porosité dans la zone stagnante, R_{im} est le facteur de retard dans la zone stagnante (sans unité), C_{im} est la concentration dans la zone stagnante (mol/kg_{H2O}), t est le temps, C_m est la concentration dans la zone mobile (mol/kg_{H2O}), et α est le facteur d'échange (s⁻¹). Le coefficient de retard est égal à $R = 1 + dq/dC$, calculé implicitement par PHREEQC d'après les réactions chimiques. Ce retard comprend le terme dq qui correspond à la variation des concentrations des espèces chimiques du solide due à tous les

processus chimiques incluant les échanges, la complexation de surface, les réactions de dissolution/précipitation, etc. Ce terme ne varie pas de façon linéaire avec la concentration du soluté et varie en fonction du temps pour une même concentration (Parkhurst et Appelo, 1999).

L'équation peut être intégrée en fonction des conditions initiales suivantes :

$C_{im} = C_{im_0}$ et $C_m = C_{m_0}$ à $t = 0$ en utilisant les conditions de balance molaire :

$$C_m = C_{m_0} - (C_{im} - C_{im_0}) \frac{R_{im} \theta_{im}}{R_m \theta_m} \quad (4.7)$$

La forme intégrée de l'équation (4.6) est alors :

$$C_{im} = \beta f C_{m_0} + (1 - \beta f) C_{im_0} \quad (4.8)$$

où $\beta = \frac{R_m \theta_m}{R_m \theta_m + R_{im} \theta_{im}}$, $f = 1 - \exp\left(-\frac{\alpha t}{\beta R_{im} \theta_{im}}\right)$, θ_m est la porosité de la zone mobile remplie

d'eau et R_m est le retard affecté à la zone mobile.

Le facteur de mélange $mixf_{im}$ peut être défini comme constant à l'instant t donné :

$$mixf_{im} = \beta f \quad (4.9)$$

Lorsque $mixf_{im}$ est intégré dans l'équation (4.8), l'échange du premier ordre est obtenu par un simple processus de mélange dans lequel les deux fractions de solutions se mélangent :

$$C_{im} = mixf_{im} C_{m_0} + (1 - mixf_{im}) C_{im_0} \quad (4.10)$$

De la même manière, un facteur de mélange équivalent, $mixf_m$, pour les concentrations de la zone mobile est obtenu avec l'équation de balance molaire :

$$mixf_m = mixf_{im} \frac{R_{im} \theta_{im}}{R_m \theta_m} \quad (4.11)$$

et la concentration C_m au temps t est

$$C_m = (1 - mixf_m) C_{m_0} + mixf_m C_{im_0} \quad (4.12)$$

Le facteur d'échange α peut être relié à des géométries spécifiques de la zone stagnante (van Genuchten, 1985). Nous choisirons ici une géométrie simple de zone stagnante sphérique :

$$\alpha = \frac{D_e \theta_{im}}{(af_{s \rightarrow 1})^2} \quad (4.13)$$

D_e est le coefficient de diffusion dans la sphère ($m^2 \cdot s^{-1}$), a est le rayon de la sphère (m) et $f_{s \rightarrow 1}$ est le facteur de forme pour la conversion du modèle de la sphère de premier ordre.

Le schéma de la colonne 1D avec zone stagnante en considérant l'approximation d'échange du premier ordre, est représenté Figure 3.

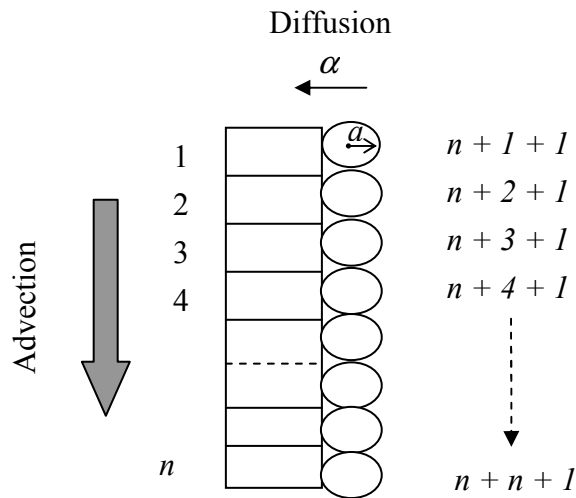


Figure 3. Schéma de la colonne composée de n cellules dans la zone mobile associées à chaque cellule sphérique stagnante correspondante numérotée en $n + \text{numéro de cellule mobile} + 1$, pour l'approximation d'échange du premier ordre.

2.2.2. Utilisation du modèle d'échange du premier ordre dans le modèle de colonne capillaire

Le modèle MIM permet de prendre en compte la saturation en eau variable quelle que soit la zone considérée. Le moteur du transport par advection est matérialisé par la zone mobile moyennement saturée en eau (sans capillarité) et la zone immobile faiblement saturée en eau est considérée comme une zone de capillarité. Les solutions de la zone stagnante, ou autrement dite zone microporale, sont soumises aux potentiels matriciels variant de -150 MPa à -32 MPa en fonction de la profondeur. Les conditions thermodynamiques recalculées grâce au logiciel THERMO-ZNS sont appliquées à ces solutions capillaires. La « vidange » du milieu microporal est assurée par la connexion eau mobile-eau immobile assurée par le schéma MIM. Le fait que nous puissions calculer les propriétés thermodynamiques des solutions de la zone stagnante pour des potentiels matriciels faibles et de les introduire dans le schéma MIM de PHREEQC, nous permet de déterminer le rôle de la capillarité dans le continuum ZNS-ZS, et de définir à proprement parler, l'eau immobile ou solution de la zone stagnante comme eau capillaire, expression de la partie non saturée en eau de la colonne. Les principes de base de la théorie des échanges zones mobiles-immobiles étant posés, il s'agit maintenant d'attribuer les valeurs des paramètres physiques nécessaires au calcul des transferts de masse dans la colonne à double porosité 1D.

2.3. Caractéristiques hydrauliques de la zone mobile

Le modèle de double porosité inclut une zone de transport advectif à laquelle il faut attribuer une vitesse d'écoulement. Cette vitesse va être déterminée par la capacité d'infiltration du sol. Si le taux d'eau délivré à la surface du sol est inférieur à l'infiltrabilité du sol, l'eau pénètre à la vitesse à laquelle elle arrive. Si l'infiltrabilité du sol est inférieure à la vitesse de l'apport extérieur d'eau, le taux d'infiltration sera contrôlé par la conductivité hydraulique du sol à saturation (Hillel *et al.*, 1998). Dans le cas d'un profil homogène structurellement stable, le taux d'infiltration est pratiquement égal à la conductivité hydraulique à saturation K_s .

La partie mobile de la colonne à double porosité est considérée comme une zone homogène à porosité constante. L'infiltration à Rio Icacos est contrôlée par le potentiel gravitationnel mais également par les gradients de potentiels matriciels. Les précipitations étant très abondantes en milieu tropical, la valeur de potentiel matriciel contrôlant l'infiltration sera choisie comme étant égale à $-0,08$ MPa pour cet essai. Nous choisissons donc une conductivité hydraulique correspondant au potentiel matriciel de $-0,08$ MPa, contrôlant la vitesse dans la zone mobile. La conductivité hydraulique à saturation varie entre $5,5 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ et $9,5 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ à Rio Icacos. Une valeur intermédiaire de $1 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ est attribuée à la conductivité hydraulique à saturation.

Le calage de la courbe de la conductivité hydraulique calculée à partir du modèle de Rossi et Nimmo sur les données $K(\theta)$ du terrain proposées par White *et al.* (1998), permet d'obtenir les volumes d'eau correspondants aux conductivités hydrauliques ainsi que les paramètres nécessaires au modèle $\Psi(\theta)$ (Figure 4 et Figure 5). Ainsi pour une infiltration contrôlée par un potentiel matriciel de $-0,08$ MPa, on a une teneur en eau $\theta_m = 0,28 \text{ m}^3.\text{m}^{-3}$ et une vitesse d'infiltration correspondant à une conductivité hydraulique $K(\theta) = 1,35 \times 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$.

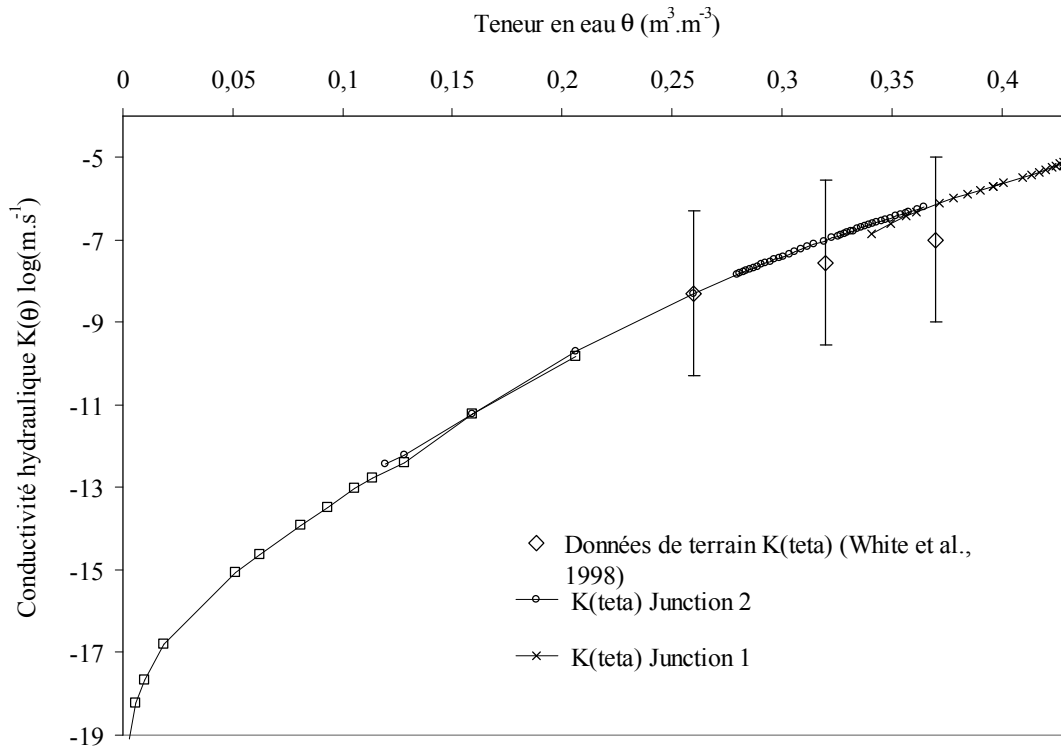


Figure 4. Conductivité hydraulique vs teneur en eau d'après le modèle de Rossi et Nimmo (1994) pour $K_{sat} = 1 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$.

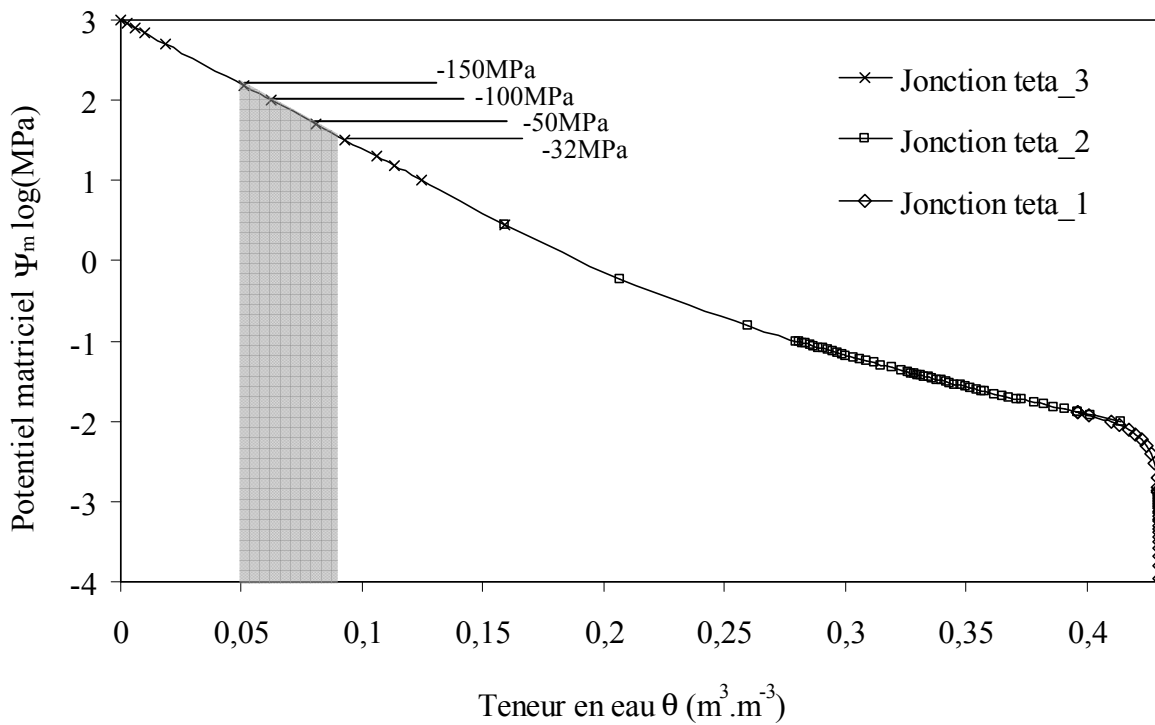


Figure 5. Courbe de rétention du régolite à partir du modèle par jonction de Rossi et Nimmo (1994).

2.4. Caractéristiques hydrauliques de la zone immobile

Selon Parker et van Genuchten (1984), et Gamedainger *et al.* (1990), les valeurs des paramètres θ_{im} et α doivent être déterminées par ajustement numérique des suivis de données expérimentales de terrain obtenues après injection d'un traceur non réactif tels que KBr dans le sol considéré. Nous ne disposons pas de telles données sur le site de Rio Icacos. Quoiqu'il en soit, les forces de rétention capillaires définissent la fraction d'eau immobile (Madjoub *et al.*, 2002). Les volumes d'eau immobiles seront donc déterminés à partir des courbes de rétention en eau. Afin de simuler l'impact de la capillarité sur le transfert des solutés dans une colonne 1D, plusieurs solutions capillaires « virtuelles » destinées à être couplées à la zone mobile, sont ainsi créées. A chaque potentiel matriciel choisi entre -150 et -32 MPa, correspond une teneur en eau calculée grâce au modèle par jonction de courbe de rétention de Rossi et Nimmo (1994) (Figure 5).

Les teneurs en eau obtenues pour les différents potentiels matriciels imposés ainsi que le paramètre α du modèle MIM sont représentés dans le Tableau 1.

Potentiel Matriciel $\Psi(\theta)$ (MPa)	θ_{im} ($m^3 \cdot m^{-3}$)	α (s^{-1})
-32	0,092	$6,32 \times 10^{-6}$
-50	0,081	$5,50 \times 10^{-6}$
-100	0,062	$4,23 \times 10^{-6}$
-150	0,051	$3,49 \times 10^{-6}$
Données moyennes	0,072	$4,88 \times 10^{-6}$

Tableau 1. Teneurs en eau attribuées à la zone immobile en fonction des potentiels matriciels imposés et valeur du facteur d'échange α en fonction de la teneur en eau. Le coefficient de diffusion des solutés D_e est $3 \times 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}$, la zone stagnante est considérée comme étant sphérique, constituée de sphère de rayon $a=0,01$ m, le facteur de forme pour la conversion du modèle de la sphère de premier ordre $f_{s \rightarrow 1} = 0,21$.

Le logiciel PHREEQC ne permet pas d'attribuer différents volumes d'eau pour la zone immobile. La teneur en eau immobile et la valeur du facteur d'échange seront donc moyennées pour la simulation ($\theta_{im}=0,072 m^3 \cdot m^{-3}$; $\alpha = 4,88 \times 10^{-6} s^{-1}$). La teneur en eau immobile moyenne sera donc prise en compte pour calculer le rapport liquide sur solide pour les compartiments capillaires dans le calcul des surfaces réactives des minéraux.

3. Caractéristiques chimiques des solutions de la colonne

Après avoir caractérisé les propriétés hydrauliques de la colonne, il s'agit de déterminer les propriétés chimiques des solutions contenues dans la porosité de la colonne. Les réactions de complexation en phase aqueuse sont supposées à l'équilibre ainsi que les réactions concernant la goethite pour la zone mobile et la zone capillaire. En revanche, les réactions de dissolution-précipitation des minéraux pour la minéralogie primaire et secondaire restante, vont être contrôlées par les mécanismes d'échange à l'interface solide-solution aqueuse selon les lois de la cinétique.

3.1. Lois cinétiques

En se basant sur la théorie de l'état de transition stipulant le contrôle de la cinétique par la formation d'un complexe activé à la surface des minéraux, plusieurs formes de lois de vitesse des réactions ont été élaborées (Rimstidt et Barnes, 1980 ; Lasaga, 1984). L'équation utilisée pour les mécanismes des réactions cinétiques modifiée à partir de Lasaga *et al.* (1984 ; 1995 ; 1998) est :

$$taux_{dissolution} = SA \times \left(\frac{m}{m_0} \right)^p \times k_{25^\circ C} \sum_j [f_j(a_{i,j}) g_j(\Delta G_r)] \quad (4.14)$$

Le taux est en mol.s⁻¹, La surface SA en cm², k_{25°C} est la constante de dissolution de l'espèce considérée à 25°C en mol.cm².s⁻¹, p est le facteur permettant de prendre en compte la variation de la surface (p = 0,67), m₀ est le nombre de moles initial du minéral considéré et m, le nombre de moles à l'instant t.

Le terme sans dimension $f_j(a_{i,j})$ est la fonction de l'activité de la i^{ème} espèce aqueuse participant à la j^{ème} réaction et est exprimé selon :

$$f(a_i) = \prod_i a_i^{n_i} \quad (4.15)$$

L'exposant nⁱ représente l'ordre de la réaction pour l'espèce a_i (Lasaga, 1995 ; Lasaga, 1998 ; Lasaga *et al.*, 1994, Oelker *et al.*, 1994).

Le terme sans dimension $g(\Delta G_r)$ est une fonction de l'affinité chimique qui ralentit les taux de réaction lorsqu'on s'approche de l'équilibre et s'exprime selon (Lasaga, 1995 ; Lasaga, 1998 ; Lasaga *et al.*, 1994 ; Oelker *et al.*, 1994) :

$$g(\Delta G_r) = (1 - \Omega^{pi})^{qi} = \left(1 - \left[\frac{Q}{K} \right]^{pi} \right)^{qi} \quad (4.16)$$

Ω est le rapport de saturation du minéral où Q est le produit d'activité ionique est K la constante d'équilibre. Les paramètres p_i et q_i sont empiriques et sans dimension et p_i peut être prédit à partir de la théorie de l'état de transition si les détails de la réaction sont connus (Lasaga, 1995 ; Lasaga, 1998). Dans ce travail, ces coefficients seront considérés comme ayant une valeur unitaire.

Le taux s'exprime donc de la façon suivante :

$$\text{taux}_{\text{dissolution}} = SA \times \left(\frac{m}{m_0} \right)^p \times k_{25^\circ\text{C}} \sum_i \left[\prod_j a_{i,j}^{n_{i,j}} (1 - \Omega) \right] \quad (4.17)$$

Dans ce travail, l'exposant n^i représente l'ordre de la réaction pour l'espèce a_i est considéré comme nul et on obtient ainsi une loi simplifiée :

$$\text{taux}_{\text{dissolution}} = SA \times \left(\frac{m}{m_0} \right)^p \times k_{25^\circ\text{C}} \times (1 - \Omega) \quad (4.18)$$

Les taux de précipitation ne sont pas connus pour la plupart des minéraux. En effet, dans la plupart des expériences de précipitation des minéraux, des produits de réactions métastables non désirés précipitent de façon courante, particulièrement loin de l'équilibre pour des hauts degrés de sursaturation. Un exemple courant est la précipitation de silice amorphe à partir de fluides sursaturés vis-à-vis du quartz (Palandri et Kharaka, 2004). Dans ce travail, nous considérons la valeur de la constante cinétique de précipitation égale à $100 \times k_{25^\circ\text{C}}$. Le mécanisme de précipitation étant le processus inverse de la dissolution, l'expression pour la précipitation des minéraux est précédée d'un signe négatif :

$$\text{taux}_{\text{précipitation}} = -SA \times \left(\frac{m}{m_0} \right)^p \times k_{25^\circ\text{C}} \times 100 \times (1 - \Omega)$$

Les valeurs des constantes cinétiques utilisées sont présentées dans le Tableau 2.

	Constante cinétique dissolution	Constante cinétique précipitation	Sources
Quartz	$4,0738 \times 10^{-18}$	$4,0738 \times 10^{-16}$	Lasaga <i>et al.</i> , 1994
Kaolinite	$5,24807 \times 10^{-18}$	$5,24807 \times 10^{-16}$	
Annite	$8,51138 \times 10^{-18}$	$8,51138 \times 10^{-16}$	
Phlogopite	$8,51138 \times 10^{-18}$	$8,51138 \times 10^{-16}$	
Calcite	$6,4565 \times 10^{-11}$	$6,4565 \times 10^{-09}$	Xu <i>et al.</i> , 2006

Tableau 2. Constantes cinétiques (en $\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) attribuées aux différents minéraux constituant la roche de la colonne.

3.2. Calcul des surfaces réactives des minéraux

En l'absence de mesures physiques de la surface spécifique, ce paramètre est estimé à partir de la géométrie des grains supposés être sphériques. Les pourcentages massiques des minéraux constitutifs de la roche sont donnés par White *et al.* (1998).

La loi suivante est utilisée pour le calcul de la surface (Azaroual *et al.*, 2004) :

$$SA_{m^2/l} = V_{molaire(m^3/mol)} \frac{S_{grain(m^2)}}{V_{grain(m^3)}} C_{(mol/l)} = V_{molaire} \frac{6}{d_{grain(m)}} \quad (4.19)$$

Avec :

- $V_{molaire}$ est le volume molaire du minéral ;
- S_{grain} la surface du grain,
- V_{grain} son volume ;
- d_{grain} son diamètre ;
- C le nombre de moles du minéral dans un Volume Élémentaire Représentatif (VER) du système.

La différence entre la surface calculée à partir de la géométrie des grains et la surface évaluée à partir de mesures BET est parfois d'un ordre de grandeur (Sverdrup, 1990), la différence étant attribuée entre autres, à la rugosité de la surface.

A chaque zone est attribué un volume d'eau dont la valeur est déterminée par la relation $\Psi(\theta)$. Pour le calcul des surfaces et de la concentration molaire de chaque minéral, il s'agit de connaître le rapport liquide sur solide déterminé par les courbes de rétention afin de déterminer le VER de chaque zone.

Pour exemple, la porosité est de 28% dans la zone mobile. Pour 0,28 cm³ d'eau, il y a (1-0,28 cm³ = 0,72 cm³) de roche. Les concentrations sont rentrées dans PHREEQC pour 1 litre de solution (1000 cm³). Pour 1000cm³ de solution il y a 0,72 x 1000/0,28 = 2571,43 cm³ de roche. Le VER de la zone mobile est donc de 2571,43 + 1000 cm³ = 3571,43 cm³ (le pourcentage d'occupation du volume par la phase gazeuse est négligée).

Les surfaces spécifiques, concentrations initiales en minéraux par litre de solution et VER sont représentées dans les Tableaux 3 et 4, respectivement pour les solutions de la zone mobile et de la partie capillaire de la colonne.

Minéraux	Masse molaire	Volume molaire	Masse volumique	Masse	Taille des grains	Surfaces totales	Concentration	Pourcentage
	g.mol^{-1}	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	g.cm^{-3}	g	cm	$\text{cm}^2.\text{l}^{-1}$	mol.l^{-1}	% massique
Quartz	60,10	22,69	2,65	1313,76	0,1	$2,98 \times 10^4$	21,90	20,52
Calcite	100,10	36,934	2,71	64,02	$3,3 \times 10^{-3}$	$4,29 \times 10^4$	0,64	1,00
Kaolinite	261,00	99,52	2,62	3419,39	2×10^{-4}	$3,91 \times 10^7$	13,10	53,41
Annite	511,80	154,32	3,32	711,64	0,1	$1,29 \times 10^4$	1,39	11,12
Phlogopite	417,30	149,66	2,79	711,64	0,1	$1,53 \times 10^4$	1,71	11,12

Tableau 3. Surfaces spécifiques calculées, pourcentages massiques et quantités de minéraux initiaux pour la zone mobile pour $\theta = 0,28 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$ et un VER de $3571,43 \text{ cm}^3$.

Minéraux	Masse molaire	Volume molaire	Masse volumique	Masse	Taille des grains	Surfaces totales	Concentration	Pourcentage
	g.mol^{-1}	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	g.cm^{-3}	g	cm	$\text{cm}^2.\text{l}^{-1}$	mol.l^{-1}	% massique
Quartz	60,10	22,69	2,65	6601,84	0,1	$1,49 \times 10^5$	21,90	20,52
Calcite	100,10	36,934	2,71	321,71	$3,3 \times 10^{-3}$	$2,16 \times 10^5$	0,64	1,00
Kaolinite	261,00	99,52	2,62	17182,88	2×10^{-4}	$1,98 \times 10^8$	13,10	53,41
Annite	511,80	154,32	3,32	3576,06	0,1	$6,47 \times 10^4$	1,39	11,12
Phlogopite	417,30	149,66	2,79	3576,06	0,1	$7,70 \times 10^4$	1,71	11,12

Tableau 4. Surfaces spécifiques calculées, pourcentages massiques et quantités de minéraux initiales pour les solutions capillaires pour $\theta_m = 0,072 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$ et un VER de $13921,76 \text{ cm}^3$.

4. Systèmes simulés

4.1. Caractéristiques des sous-systèmes invariants

4.1.1. *Caractéristiques de la solution entrante*

La solution entrant dans la colonne est de la même composition que la solution porale initialement contenue dans la colonne (solution porale de Rio Icacos à 0,9 m). On considère en effet que la solution s'écoulant dans la macroporosité possède déjà les caractéristiques chimiques du système du régolite. Cette solution est mise à l'équilibre avec la pression partielle de CO₂ régnant généralement dans les sols ($10^{-2,0}$ atm), plus élevée que la pression atmosphérique. La solution entrante s'écoulant dans la macroporosité (milieu aérobie) est également considérée comme étant en équilibre avec la pression partielle d'oxygène atmosphérique.

4.1.2. *Caractéristiques physico-chimiques de la zone mobile*

Pour chaque système simulé, la zone mobile est composée du cortège minéralogique de la roche du régolite d'une épaisseur de 10 mètres correspondant à la roche altérée. A la composition minéralogique initiale de la roche altérée donnée par White *et al.* (1998), on ajoute la calcite. Les réactions de dissolution/précipitation de la calcite sont contrôlées par des cinétiques rapides et ces réactions influencent fortement le pH de la solution. L'ajout de ce minéral dans le cortège minéralogique va permettre de faire évoluer rapidement le système et d'estimer les effets capillaires, non seulement sur le cortège des aluminosilicates, mais également sur le système carbonaté. La solution de la zone mobile est la solution porale de Rio Icacos prélevée à 0,9m de profondeur, suivant les lois cinétiques à 25°C, 0,1 MPa, vis-à-vis de la calcite, du quartz, de la kaolinite, de l'annite et de la phlogopite pour la roche altérée (Figure 6, Tableaux 3 et 4).

Chaque colonne est une colonne à double porosité. A chaque cellule d'eau mobile est associée une cellule d'eau immobile. La chimie de la zone d'eau mobile et d'eau immobile dépend des différents systèmes simulés.

Quel que soit le système simulé, les minéraux primaires préexistants dans la roche mère (annite, phlogopite) sont considérés comme ayant leur propre pression. La pression du minéral est considérée comme étant la pression atmosphérique (0,1 MPa), la pression lithostatique étant négligeable à ces faibles profondeurs. Le contexte de pression minéraux primaires/solution capillaire est donc anisobare. Les minéraux secondaires (kaolinite, quartz,

goethite, calcite, susceptibles de précipiter dans la solution capillaire sont considérés à la même pression que la solution. En effet, on considère qu'une fois l'équilibre vis-à-vis de ces minéraux est atteint dans la solution, le système solide/solution minimise la forme du cristal et la différence de pression entre la phase précipitée et la solution capillaire : c'est le contexte isobare (Lassin *et al.*, 2005).

4.2. Colonne « capillaire » (colonne 1)

Après avoir déterminé les propriétés hydrauliques des solutions capillaires, il s'agit de calculer les propriétés chimiques de ces solutions attribuées à la zone immobile en utilisant les caractéristiques thermodynamiques du système chimique Na-K-Ca-Mg-Al-CO₂-Cl-Fe-Si-SO₄-H₂O calculées pour les différentes pressions de solutions correspondantes aux potentiels matriciels précédemment cités.

La solution de référence utilisée est la solution porale de Rio Icacos prélevée à 0,9 mètre de profondeur dont la composition est donnée dans le Tableau 1, chapitre 3. Les constantes d'équilibres thermodynamiques des réactions concernant le système minéralogique de Rio Icacos, vont être calculées pour les différentes succions imposées aux solutions de la zone stagnante à l'aide du logiciel THERMO-ZNS. Ces constantes sont ensuite intégrées à la base de données PHREEQC pour la modélisation de la colonne 1D. Les constantes d'équilibre apparaissant dans l'expression du taux de dissolution (éq. 4.18) à travers le terme

$(1 - \Omega) = (1 - \frac{Q}{K_{P,25^{\circ}C}})$, chaque cortège minéralogique correspond à une succion et à un compartiment capillaire donné.

Les étapes de calculs sont représentées Figure 6.

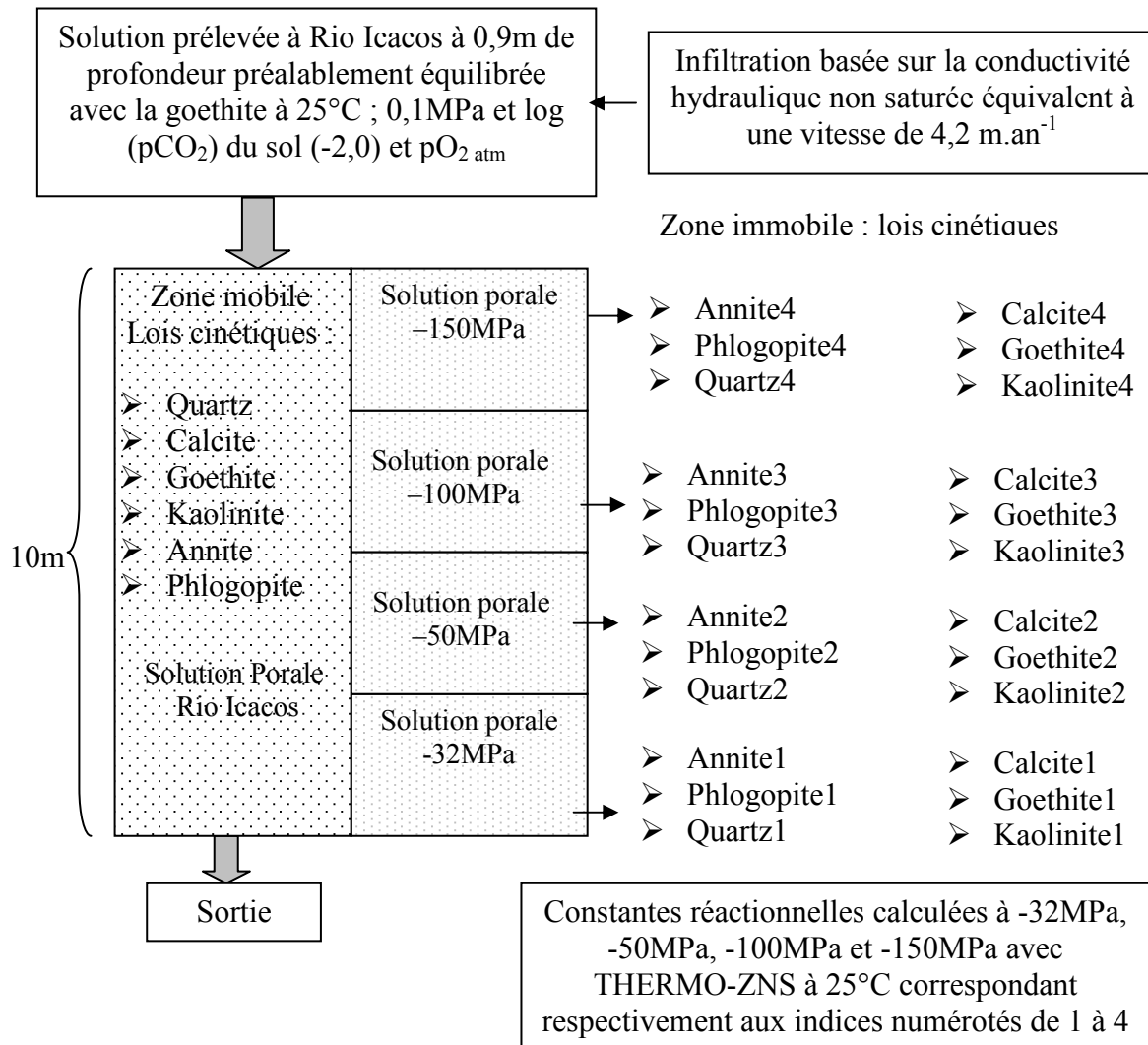


Figure 6. Schéma synthétique des caractéristiques physiques et minéralogiques de la colonne capillaire (colonne 1) à double porosité.

4.3. Colonne de référence (colonne 2)

La colonne de référence (colonne 2) est identique à la colonne capillaire à la différence près que les constantes thermodynamiques appelées par les lois cinétiques ne sont pas soumises aux pressions capillaires. Les conditions cinétiques et thermodynamiques de la zone stagnante de la colonne de référence sont donc identiques aux conditions de la zone mobile c'est-à-dire 25°C, 0,1 MPa.

4.4. Colonne capillaire polluée (Colonne 3-1) et colonne de référence polluée (Colonne 3-2)

La colonne capillaire polluée (3-1) est identique à la colonne capillaire (1). Seuls les mécanismes de complexation de surface diffèrent. La pollution est injectée dans la colonne en entrée par la même solution que la colonne capillaire. Les polluants choisis sont le cadmium, le zinc, le cuivre et l'arsenic dont les teneurs sont des valeurs moyennes de sols pollués relevées dans la littérature (Zhang *et al.*, 1998 ; Smith *et al.*, 1999 ; Sastres *et al.*, 2006 ; Liu *et al.*, 2006)(Tableau 5).

Espèce	As	Cd	Cu	Zn
Concentration (mol.kg _{H2O} ⁻¹)	7,0 x 10 ⁻⁶	4,519 x 10 ⁻⁸	5,791 x 10 ⁻⁸	5,429 x 10 ⁻⁵

Tableau 5. Concentrations des différents polluants introduits dans la solution 0 des colonnes polluées de référence et capillaires.

La colonne de référence polluée (3-2) est identique à la colonne capillaire polluée (3-1) mais les conditions cinétiques et thermodynamiques de la zone stagnante sont identiques à celles imposées à la zone mobile, c'est-à-dire 25°C, 0,1 MPa.

4.5. Mécanismes d'adsorption de surface des colonnes polluées

L'adsorption peut être le principal processus d'immobilisation de certaines espèces inorganiques aqueuses. Dans le cas de l'arsenic, plusieurs études ont permis de déterminer les hautes capacités de complexation de l'arsenic avec les hydroxydes de fer et particulièrement les hydroxydes de fer amorphes (Pierce et Moore, 1982; Belzile et Tessier, 1990; Dzombak et Morel, 1990; Fuller *et al.*, 1993; Wilkie et Hering, 1996).

Dans l'approche de complexation de surface, la charge de surface se développe sur les oxydes par voie chimique sur des sites de surface spécifiques.

L'adsorption des ions à la surface des oxydes est vue de façon analogue à la formation de complexes solubles, c'est à dire que les ions (incluant H⁺ et OH⁻) se lient à des groupes fonctionnels (réactifs) à la surface, et ces réactions peuvent être décrites par la loi d'action de masse (Figure 7). En connaissant le nombre de groupes fonctionnels et les constantes de liaisons ioniques, les charges de surface et les constantes de réaction de complexation, l'adsorption ionique peuvent être analysées pour différentes conditions dans la solution.

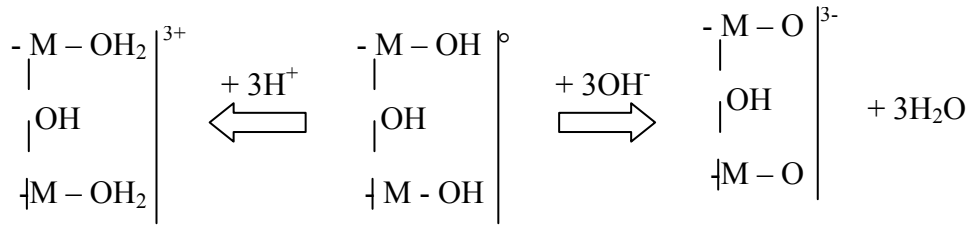


Figure 7. Création de charges à la surface des oxydes métalliques (Dzombak et Morel, 1987).

Le plus commun des métaux présente un caractère amphotère, c'est à dire qu'il peut aussi bien se coordonner ou se dissocier des protons. Le résultat de ces transferts de protons conduit à l'acquisition d'une charge soit positive, soit négative par les oxydes hydriques, le signe et l'importance de la charge étant déterminés par les conditions de pH.

Le développement de charges de surface est le résultat du potentiel électrique créé sur le solide par la formation de $\equiv SOH_2^+$ et $\equiv SO^-$. L'énergie libre de Gibbs de réaction de surface (désorption) est une combinaison de termes chimiques et coulombiens (Dzombak et Morel, 1987).

$$\Delta G_{désorption} = \Delta G_{chimique} + \Delta G_{coulombien} \quad (4.20)$$

Le terme coulombien décrit la différence d'énergie de l'état d'une mole d'ion à la surface du solide avec un potentiel électrique de surface ψ_0 et l'état de cette mole d'ion lorsqu'il se trouve dans la solution avec un potentiel $\psi = 0$.

La désorption de cet ion va s'exprimer par :

$$\Delta G_{coulombien} = \Delta G_{\psi=0} - \Delta G_{\psi=\psi_0} + zF(0 - \psi_0) = -zF\psi_0 \quad (4.21)$$

où z est la charge de l'ion, et F la constante de Faraday (96485 C/mol).

Le terme chimique donne une constante intrinsèque de dissociation K_{int} par la relation standard :

$$RT \ln K_{int} = -\Delta G_{chimique} \quad (4.22)$$

La constante de dissociation apparente prend en compte le terme coulombien

$$RT \ln K_{app} = -\Delta G_{chimique} - \Delta G_{coulombien} = RT \ln K_{int} + zF\psi_0 \quad (4.23)$$

Les réactions d'ionisation amphotères des groupes de surface qui causent le développement d'une charge à la surface des oxydes peuvent donc être exprimées par :



K_{a1}^{app} et K_{a2}^{app} sont les constantes d'équilibre d'acidité apparentes.

$$K_{a1}^{app} = \frac{(\equiv SOH^{\circ})\{H^+\}}{(\equiv SOH_2^+)}$$
 (4.26)

$$K_{a2}^{app} = \frac{(\equiv SO^-)\{H^+\}}{(\equiv SOH^0)}$$
 (4.27)

() représente la concentration molaire et {} les activités.

On les nomme constantes apparentes, car elles incluent les effets d'interactions électrostatiques et sont fonction de la surface d'ionisation. Lorsque l'énergie est requise pour déplacer les ions à travers un gradient de potentiel de charge, (qui dans ce cas est dépendant du degré d'ionisation), l'énergie d'interaction électrique associée à K_{a1}^{app} et K_{a2}^{app} est variable.

La concentration en protons sur la surface H_s^+ reliée à celle de la solution s'exprime par :

$$(H_s^+) = (H^+) \exp\left(\frac{-F\psi_0}{RT}\right)$$
 (4.28)

ψ_0 représente le potentiel électrique de surface de H_s^+ comparé à un potentiel de référence égal à zéro de l'ion H^+ dans la solution.

$$K_{a1}^{int} = \left\{ \frac{\{(\equiv SOH^0)\{H^+\}\}}{\{(\equiv SOH_2^+)\}} \right\} = K_{a1}^{app} \exp\left(\frac{-F\psi_0}{RT}\right)$$
 (4.29)

$$K_{a2}^{int} = \left\{ \frac{\{(\equiv SO^-)\{H^+\}\}}{\{(\equiv SOH^0)\}} \right\} = K_{a2}^{app} \exp\left(\frac{-F\psi_0}{RT}\right)$$
 (4.30)

Les charges de surface dépendant fortement de la valeur du pH, il est important d'introduire, le point de charge zéro (PCZ). Le PCZ est la valeur, ou la gamme de pH, d'une solution pour laquelle une espèce présente une charge de surface nette égale à 0. A des pH inférieurs au PCZ, la charge de surface est positive, et négative à des pH supérieurs. Les charges variables sont localisées sur des sites spécifiques, contrairement aux charges permanentes. On peut ainsi trouver deux charges de signes opposés l'une à côté de l'autre. Ces charges sont chimiquement réactives. Les ions vont être retenus sur la surface à travers des forces attractives électrostatiques ou grâce à des liaisons chimiques. Les charges de surface sont mieux développées à de grandes forces ioniques. Les potentiels de surface augmentent à de faibles forces ioniques de façon exponentielle avec la charge de surface qui diminue à cause de l'effet de double couche électrique.

4.6. Les hydroxydes de fer : principaux acteurs de l'adsorption de l'arsenic

Les hydroxydes de fer sont des sorbants importants dans les systèmes aquatiques naturels et industriels. La précipitation de ces phases amorphes a été observée dans de nombreux environnements aquatiques comme les rivières, les flux hydrothermaux, les eaux porales de sédiments, et en limites oxygène-anoxique de lacs.

L'arsenic s'adsorbe ou co-précipite facilement à la surface des minéraux et en particulier avec les hydroxydes de fer amorphes. L'hydroxyde de fer stable dans le système chimique du régolite est la goethite (White *et al.*, 1998). La goethite sera donc choisie comme porteuse des sites d'adsorption. L'arsenic peut se trouver sous différentes formes aqueuses en solution et sous différents états de valence. Ces états de l'arsenic conditionnent la qualité de l'adsorption avec les hydroxydes de fer.

Le modèle d'adsorption utilisé dans PHREEQC est celui de Dzombak et Morel (1990) décrit dans les paragraphes précédents.

Dans ce modèle, le type de liaison entre l'arsenic et les hydroxydes de fer, est sous-entendu en considérant deux sortes de sites de surface disponibles pour l'adsorption des espèces chimiques en solution.

Les sites Hfo_s représentent les sites forts ou d'affinité de liaison forte, et les sites Hfo_w représentent les sites faibles ou d'affinité de liaison faible (Hfo : hydrous ferric oxide).

L'équation (4.31) représente la création d'une charge de surface négative sur les hydroxydes de fer.



$$K_{\text{Hfo_wO}^-}^{\text{int}} = \frac{a_{\text{Hfo_wO}^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{Hfo_wOH}}} e^{-\frac{F\psi_s}{2RT}} \quad (4.32)$$

$K_{\text{Hfo_wO}^-}^{\text{int}}$ est la constante d'équilibre intrinsèque pour la réaction.

Les valeurs des constantes d'acidité utilisées pour le calcul de spéciation de surface à 25°C, 0,1 MPa, sont issues de la littérature (Dzombak & Morel, 1987 ; Parkhurst et Appelo, 1999). Ces valeurs seront utilisées pour le calcul des spéciations de surfaces dans la zone mobile de la colonne à double porosité. La partie stagnante des colonnes capillaires (1 et 3-1) étant soumise aux conditions capillaires, il s'agit de corriger les constantes réactionnelles de formation de complexes de surface en fonction de la succion imposée à la solution porale.

4.7. Extension de la théorie de complexation de surface au domaine capillaire

Comme nous l'avons vu précédemment, l'adsorption des ions à la surface des oxydes est vue de façon analogue à la formation de complexes solubles, c'est à dire que les ions (incluant H^+ et OH^-) se lient à des groupes fonctionnels (réactifs) à la surface, et ces réactions peuvent être décrites par la loi d'action de masse. En effet, un grand nombre d'expériences montre que les constantes de formation de complexes de surface sont corrélées avec les constantes d'équilibre de formation du complexe correspondant en solution (van Cappellen *et al.*, 1993). Afin de calculer l'influence de la capillarité sur les constantes d'équilibre de formation de complexes de surfaces données par Dzombak & Morel (1987), Parkhurst et Appelo (1999), à 25°C, 0,1 MPa, nous allons calculer la variation des valeurs des constantes de réactions de complexation en phase aqueuse $\Delta \log K_{CA}(25^\circ C, P_{cap})$ équivalentes aux réactions de complexation de surface pour les valeurs de succions choisies plus haut (éq. 4.33).

$$\Delta \log K_{CA}(25^\circ C, P_{cap}) = \log K_{CA}(25^\circ C, 0,1MPa) - \log K_{CA}(25^\circ C, P_{cap}) \quad (4.33)$$

Une fois les valeurs de $\Delta \log K(25^\circ C, P_{cap})$ calculées, les constantes réactionnelles données par Dzombak & Morel (1987), Parkhurst et Appelo (1999), à 25°C, 0,1MPa, seront corrigées de la façon suivante :

- ✓ Calcul du pourcentage de variation $\% \text{Log} K_{CA}(25^\circ C, P_{cap})$:

$$\% \Delta \text{Log} K_{CA}(25^\circ C, P_{cap}) = [(\Delta \log K_{CA}(25^\circ C, P_{cap})/100)/\log K_{CA}(25^\circ C, P_{cap})] + [\log K_{CA}(25^\circ C, P_{cap})] \quad (4.34)$$

- ✓ Calcul de la constante réactionnelle de complexation de surface $\text{Log} K_{CS}$ en fonction de la pression capillaire :

$$\text{Log} K_{CS}(25^\circ C, P_{cap}) = \% \Delta \text{Log} K_{CA}(25^\circ C, P_{cap})/100 \times \text{Log} K_{CS}(25^\circ C, 0,1MPa) \quad (4.35)$$

Ainsi pour les créations de charges de surface des hydroxydes, on a les réactions de complexation de surface (4.31) et (4.36) suivantes :



Et respectivement les réactions (4.37) et (4.38) équivalentes en phase aqueuse :



Le Tableau 6 représente les valeurs des constantes réactionnelles de création de charge de surface pour les hydroxydes de fer.

Réaction	P_{cap} (MPa)	$\log K_{\text{CA}}$	$\Delta \log K_{\text{CA}}$	$\% \Delta \text{Log} K_{\text{CA}}$	$\text{Log} K_{\text{CS}}$
Création de charge de surface positive	0,1	11,092	0	0	7,290
	-320	11,091	-0,001	-0,009	7,289
	-50	11,091	-0,001	-0,009	7,289
	-100	11,09	-0,002	-0,018	7,288
	-150	11,088	-0,004	-0,0360	7,287
Création de charge de surface négative	P_{cap} (MPa)	$\log K_{\text{CA}}$	$\Delta \log K_{\text{CA}}$	$\% \Delta \text{Log} K_{\text{CA}}$	$\text{Log} K_{\text{CS}}$
	0,1	-8,798	0	0	-8,930
	-32	-8,881	-0,083	0,943	-9,014
	-50	-8,927	-0,129	1,466	-9,060
	-100	-9,056	-0,258	2,932	-9,192
-150	-9,185	-0,387	4,398	-9,323	

Tableau 6. Calcul des constantes réactionnelles de complexation de surface en fonction de la pression capillaire.

On constate que la pression capillaire a un très faible impact sur la création des charges positives, alors que $\% \Delta \text{Log} K_{\text{CA}}$ peut atteindre plus de 4% pour la création de charges de surface négatives.

Les constantes de réactions de complexation de surface vont être ainsi toutes recalculées à 25°C pour chaque potentiel matriciel choisi entre -150 et -32 MPa à l'aide de THERMOZNS. Ces corrections ne peuvent donc être apportées qu'aux réactions de complexation aqueuse dont nous possédons les paramètres HKF, indispensables au calcul de la variation des valeurs des constantes de réactions en fonction de la pression. Dans ce travail, seules les réactions concernant la complexation des cations avec les sites de surface des hydroxydes de fer seront corrigées, les données HKF étant indisponibles pour les réactions de spéciation aqueuse mettant en jeu les espèces anioniques et les complexes du fer en solution.

5. Résultats des simulations des colonnes capillaire (1) et de référence (2)

5.1. Influence de la capillarité sur la stabilité des minéraux

5.1.1. Le système carbonaté

Le pH des deux colonnes suit la même évolution. Le pH augmente au fur et à mesure de l'infiltration de la solution 0. Dès les premiers pas de temps ($t=43$ j et $t=86$ j), le pH obtenu pour la colonne capillaire 1 est inférieur au pH de la colonne de référence 2. Cet écart est d'autant plus marqué en surface pour ces premiers pas de temps puis en profondeur à $t=564$ j

avec la progression de l'infiltration de la solution 0 (Figure 8). Ainsi à $t = 564j$, le ΔpH correspondant à la zone capillaire à une pression de -150 MPa (zone 4) est d'environ 0,19 de 0 à 2,5 m de profondeur et d'environ 0,1 pour la zone capillaire 3 de 2,5 m de profondeur à 4,3 m de profondeur. Pour des profondeurs supérieures, le ΔpH reste faible, la profondeur de 4,3 m correspondant au front d'infiltration de la solution 0 dans le profil (Figure 9). Le ΔpH diminue donc avec la succion imposée aux solutions capillaires de la zone stagnante associées aux cellules mobiles de la colonne capillaire (1). Ces ΔpH sont d'ailleurs bien marqués en profondeur sous le front d'infiltration pour les deux premiers pas de temps avec $\Delta pH = 0,29$ de 1,3 m à 2,5 m de profondeur (solutions de la zone mobile associées à la solution capillaire à $P_{\text{solution}} = -150$ MPa (zone 4)) ; $\Delta pH = 0,15$ de 2,6 m à 5 m de profondeur (solutions de la zone mobile associées à la solution capillaire à $P_{\text{solution}} = -100$ MPa (zone 3)) ; $\Delta pH = 0,06$ de 5,1 m à 7,5 m de profondeur (solutions de la zone mobile associées à la solution capillaire à $P_{\text{solution}} = -50$ MPa (zone 2)) ; $\Delta pH = 0,03$ de 7,6 m à 10 m de profondeur (solutions de la zone mobile associées à la solution capillaire à $P_{\text{solution}} = -32$ MPa (zone 1)).

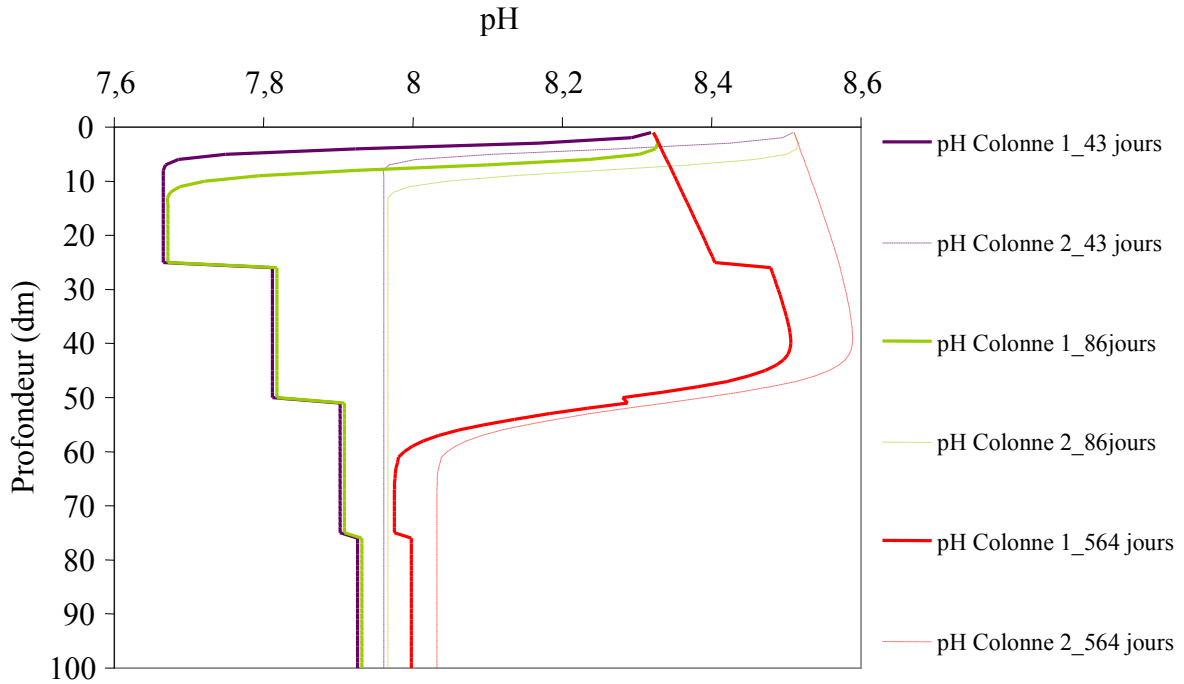


Figure 8. Variation du pH en fonction de la profondeur et du temps dans les zones mobiles des colonnes capillaires (1) et de référence (2).

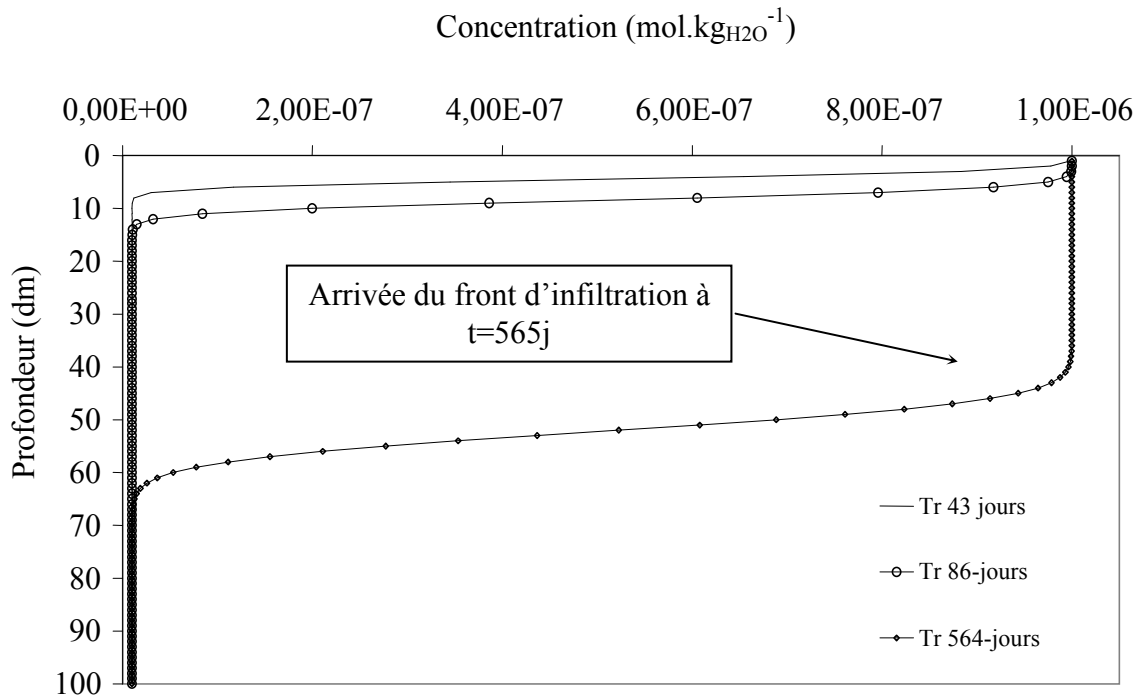


Figure 9. Variation de la concentration du traceur non réactif injecté dans les zones mobiles des colonnes capillaires (1) et de référence (2).

La pression partielle de CO_2 suit exactement la tendance inverse que le pH (Figure 10) avec une diminution de la pCO_2 au fur et à mesure de l'infiltration de la solution 0. La pCO_2 de la colonne capillaire est légèrement supérieure à la pCO_2 de la colonne de référence. Comme pour le pH le ΔpCO_2 est beaucoup plus marqué au-dessus du front d'infiltration ($\Delta\text{pCO}_2 \sim 0,18$ en surface équivalent à l'influence de la solution capillaire à $P_{\text{solution}} = -150 \text{ MPa}$ (zone 4)).

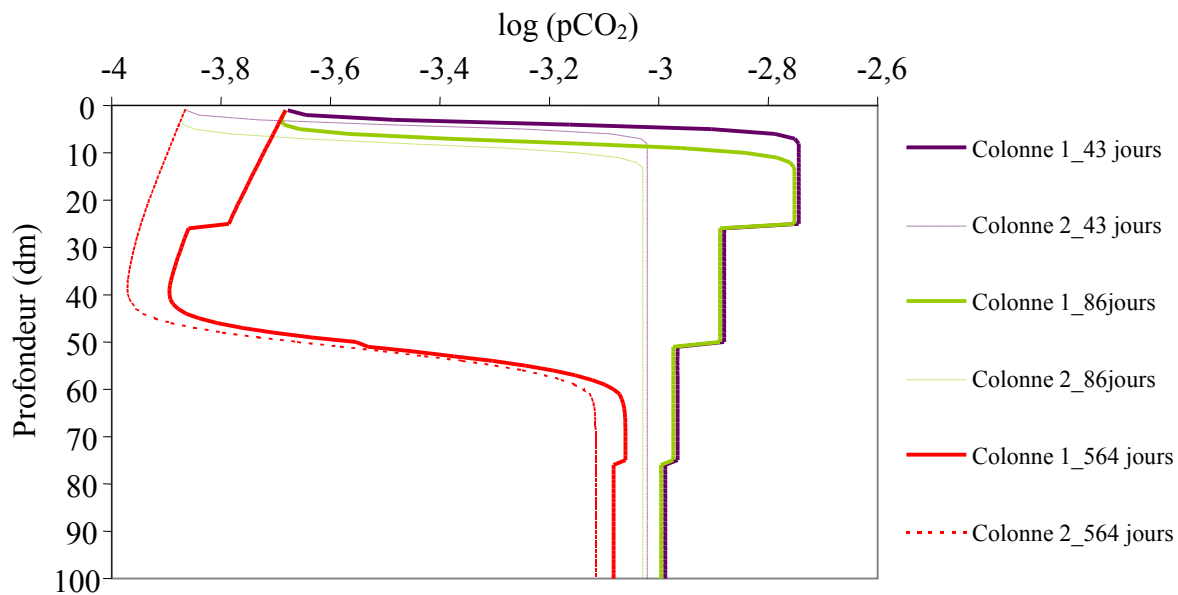


Figure 10. Variation du logarithme de la pCO_2 en fonction de la profondeur et du temps dans les zones mobiles des colonnes capillaires (1) et de référence (2).

Sous le front d'infiltration, la différence de pCO_2 entre les deux colonnes diminue avec la diminution de la succion en profondeur.

Les IS de la calcite obtenus dans la colonne capillaire sont inférieurs aux IS obtenus dans la colonne de référence. En effet, les solutions de la zone mobile de la colonne de référence 2 sont rapidement à l'équilibre vis-à-vis de la calcite ($\text{IS} = 0$) (Figure 11). Les solutions issues de la colonne capillaire sont plus agressives vis-à-vis de la calcite que les solutions de la colonne de référence avec des $\text{IS} < 0$. Le ΔIS diminue également avec la succion et la profondeur en dessous du front d'infiltration. A $t=86 \text{ j}$, $\Delta\text{IS} = -0,33$ de 1,3 m à 2,5 m de profondeur correspondant à l'influence de la solution capillaire à $P_{\text{solution}} = -150 \text{ MPa}$ (zone 4) et atteint une valeur de $-0,04$ de 7,5 à 10 m de profondeur correspondant à l'influence de la solution capillaire à $P_{\text{solution}} = -32 \text{ MPa}$ (zone 1). L'infiltration de la solution 0 a pour conséquence la diminution du ΔIS qui devient égal à $-0,21$ de 0 à 0,4 m de profondeur à $t=86 \text{ j}$ puis une augmentation du ΔIS égal à $-0,38$ de 0,5 m à 1 m de profondeur.

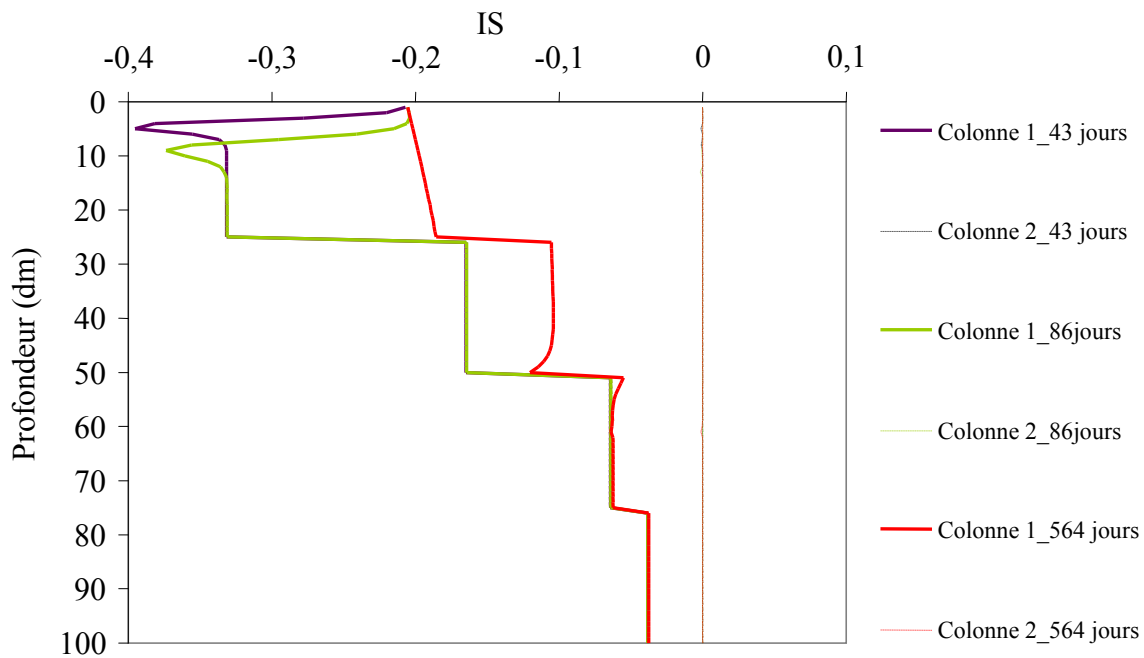


Figure 11. Variation de l'IS de la calcite en fonction de la profondeur et du temps dans les zones mobiles des colonnes capillaires (1) et de référence (2).

La dissolution de calcite favorisée en milieu capillaire est corrélée avec des $p\text{CO}_2$ capillaires supérieures aux $p\text{CO}_2$ de la colonne de référence et des valeurs de pH en colonne capillaire inférieures aux pH obtenus en colonne de référence.

5.1.2. Influence de la capillarité sur le système carbonaté

Afin de mieux comprendre l'influence de la capillarité sur les variations de valeurs des composantes du système carbonaté, nous allons étudier les mécanismes d'échanges et processus chimiques propres aux zones mobiles et zones stagnantes des colonnes de référence et capillaire.

L'IS de la calcite de la zone mobile à $P_{\text{solution}} = 0,1 \text{ MPa}$ et de la calcite en contact avec la solution capillaire à $P_{\text{solution}} = -150 \text{ MPa}$ (zone 4) est reporté en fonction du temps pour les zones mobiles et stagnantes respectivement, des colonnes de référence et capillaire, ainsi que les concentrations en calcium (Figure 12). La solution est initialement ($t=0$) fortement sous saturée vis-à-vis de la calcite quelle que soit la colonne et la zone considérée et légèrement moins pour la calcite en contact avec la solution capillaire à $P_{\text{solution}} = -150 \text{ MPa}$ (zone 4) en contexte isobare dans la zone stagnante de la colonne capillaire (à $t=0$ IS calcite colonne 1 et 2 = -6,49 et IS calcite 4 = -5,35). En ce qui concerne la colonne de référence 2, la solution atteint rapidement l'équilibre vis-à-vis de la calcite en zone mobile et en zone stagnante (IS = 0 à

partir de $t=43$ j et $P_{\text{solution}}=0,1$ MPa). Dans la colonne capillaire 1, non seulement la solution n'atteint pas l'équilibre vis-à-vis de la calcite pour une pression de solution équivalente à 0,1 MPa mais reste légèrement sous saturée ($IS=-0,21$ à partir de $t= 86$ j) pour la zone mobile et plus fortement sous saturée en zone stagnante ($IS = -1,14$ à partir de $t=43$ j). Cette sous saturation vis-à-vis de la calcite à 0,1 MPa en zone stagnante correspond à l'équilibre avec la calcite soumise à une pression de -150 MPa. La solution atteint donc très vite l'équilibre vis-à-vis de la calcite en contexte capillaire à -150 MPa par rapport à une solution à 0,1 MPa.

IS Calcite colonne 1

IS Calcite colonne 2

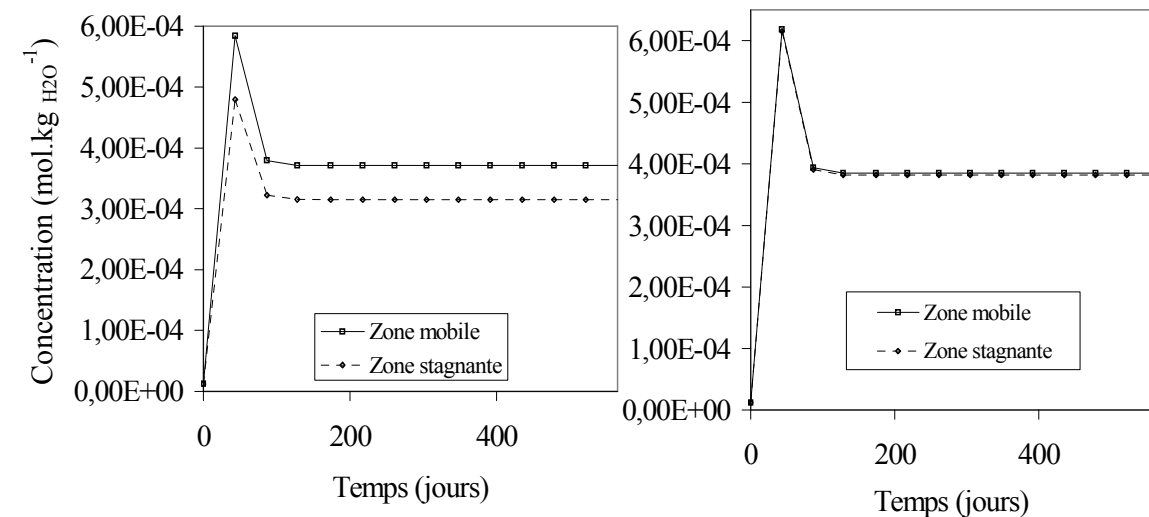
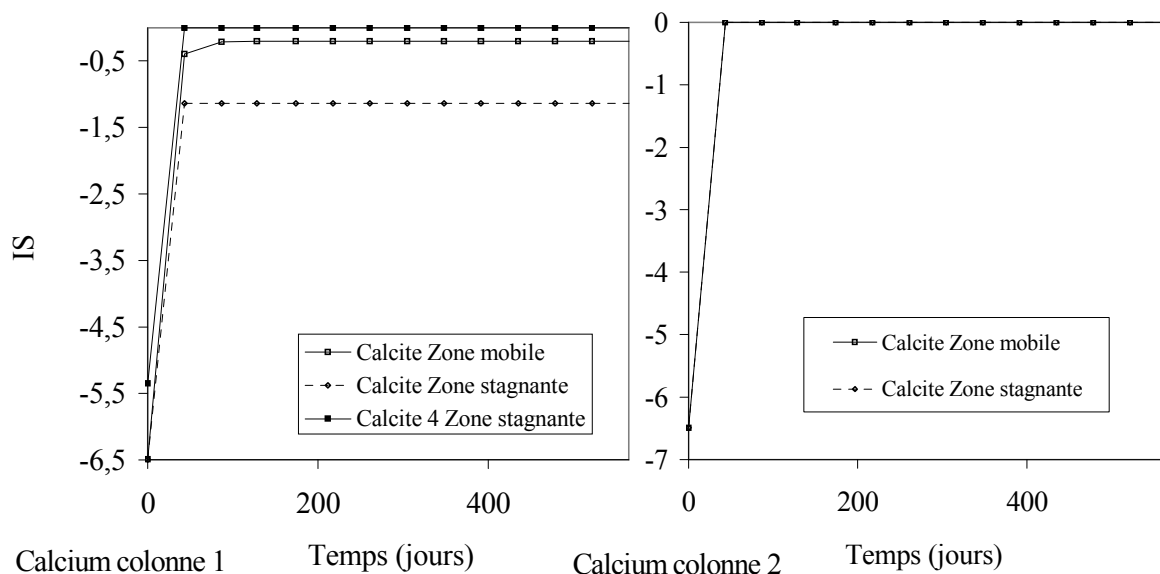


Figure 12. IS de la calcite et concentration en calcium pour les zones mobiles et stagnantes des colonnes capillaire (1) et de référence (2) à 0,5m de profondeur.

En effet, l'équilibre est plus rapidement atteint vis-à-vis de la calcite en contexte capillaire à -150 MPa en raison de la succion imposée à la solution capillaire. La concentration en calcium nécessaire à l'atteinte de cet équilibre à -150 MPa est inférieure ($[Ca^{2+}]_{calcite4} = 3,15 \times 10^{-4} \text{ mol.kg}_{H_2O}^{-1}$) à la concentration nécessaire pour atteindre l'équilibre avec la calcite à 0,1 MPa ($[Ca^{2+}]_{calcite} = 3,85 \times 10^{-4} \text{ mol.kg}_{H_2O}^{-1}$). Ainsi la concentration en calcium en zone stagnante est contrôlée par l'équilibre avec la calcite en contexte capillaire à -150MPa et est inférieure à la concentration en calcium de la zone mobile alors que les concentrations en calcium des zones mobile et stagnante de la colonne de référence sont identiques (Figure 12). La capillarité crée ainsi indirectement un gradient de concentration en calcium entre zone mobile et zone stagnante. La zone stagnante va donc « pomper » le calcium à la zone mobile suivant le coefficient de diffusion D_e et le coefficient de partage α (éq. 4.7 à 4.13), empêchant ainsi la solution de la zone mobile d'atteindre la saturation vis-à-vis de la calcite. La concentration en calcium dans la zone mobile de la colonne de référence est ainsi légèrement supérieure à celle de la colonne capillaire, à 0,5 m lorsque ces mécanismes sont stabilisés à partir de $t = 128 \text{ j}$, $[Ca^{2+}]_{\text{zone mobile colonne 1}} = 3,71 \times 10^{-4} \text{ mol.kg}_{H_2O}^{-1} < [Ca^{2+}]_{\text{zone mobile colonne 2}} = 3,82 \times 10^{-4} \text{ mol.kg}_{H_2O}^{-1}$. La concentration en calcium de la colonne de référence reste supérieure à celle de la colonne capillaire ceci quelle que soit la profondeur et le pas de temps considéré (Figure 13) traduisant ainsi la pérennité de ce mécanisme dans l'espace et dans le temps.

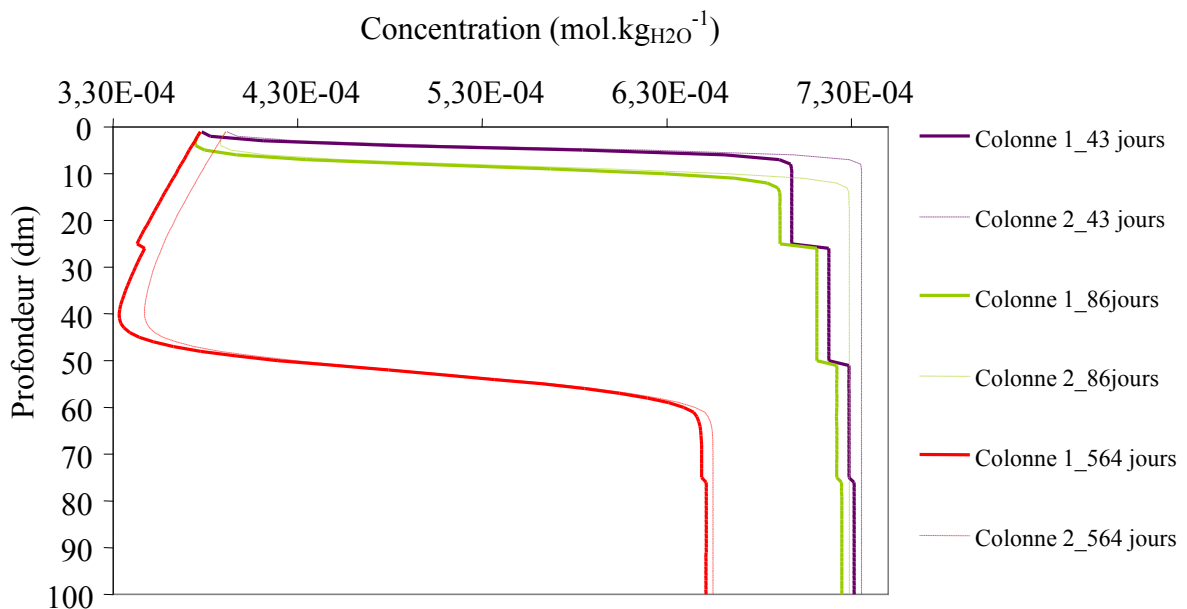


Figure 13. Variation de la concentration en calcium pour les colonnes capillaire (1) et de référence (2) en fonction du temps et de la profondeur.

Les différences de concentrations et d'IS sont bien sûr d'autant plus marquées pour les succions les plus fortes imposées en surface aux solutions de la zone stagnante de la colonne capillaire. Les réactions d'équilibres du système carbonaté contrôlent le pH et la pCO₂ du système (éq. 4.39 et 4.40).

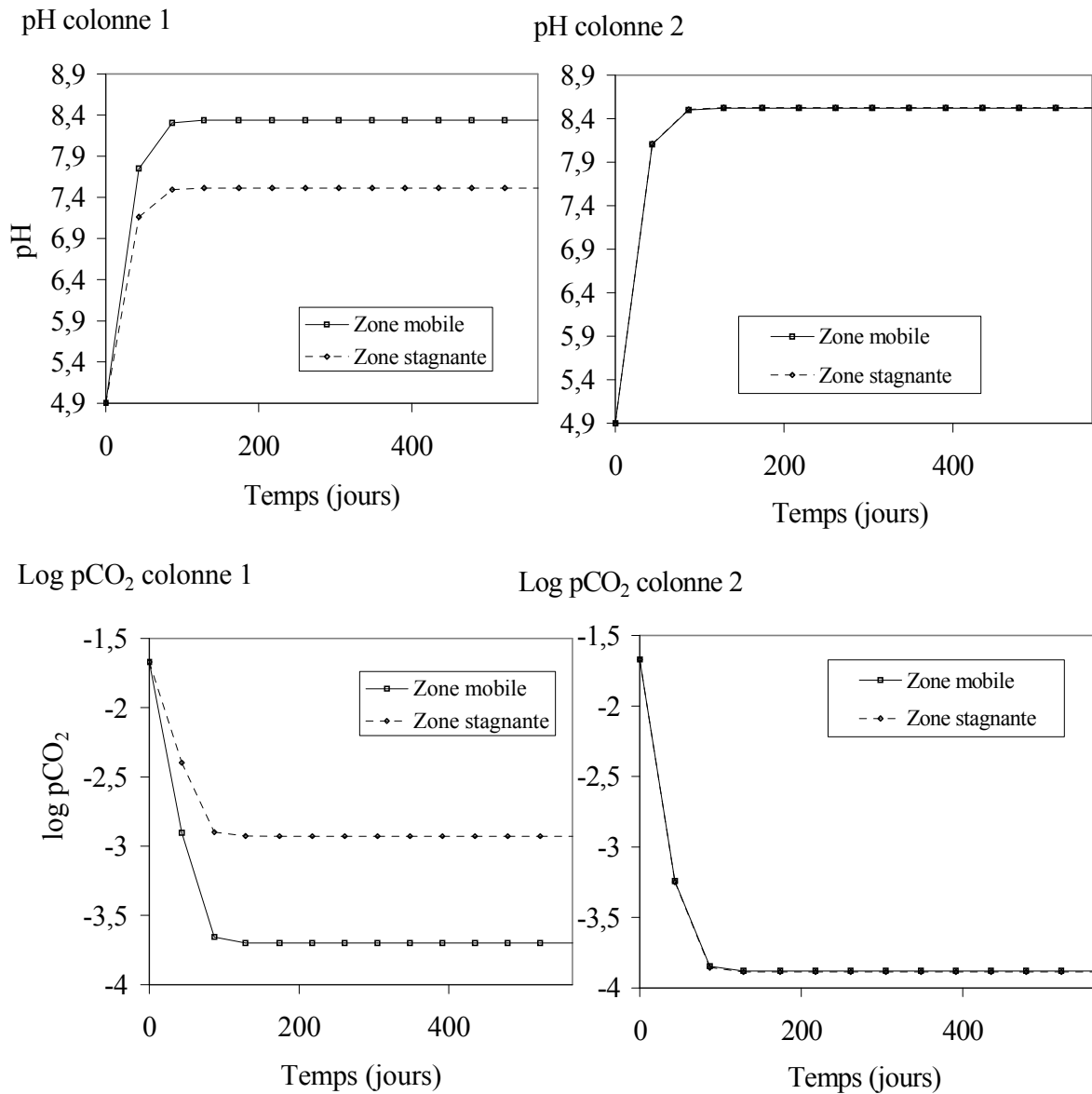


Figure 14. pH et logCO₂ pour les zones mobiles et stagnantes des colonnes capillaire (1) et de référence (2) à 0,5 m de profondeur.

Le pH de la zone stagnante de la colonne capillaire correspond au pH d'équilibre de la calcite à -150 MPa (7,51) (zone 4) et est inférieur au pH des zones stagnante et mobile de la colonne de référence correspondant au pH d'équilibre calcite à 0,1 MPa (8,53). Le pH de la zone stagnante de la colonne capillaire est inférieur au pH de la zone mobile correspondante (Figure 14). La concentration en H^+ est supérieure en zone stagnante qu'en zone mobile. Les ions H^+ vont migrer dans la zone mobile contribuant à diminuer le pH de la zone mobile de la colonne capillaire et ainsi à entretenir la sous saturation par rapport à la calcite pour $P_{\text{solution}} = 0,1$ MPa. Dans la colonne de référence, il n'y pas de gradient de pH, les deux zones étant à l'équilibre avec la calcite pour $P_{\text{solution}} = 0,1$ MPa.

La pCO_2 à l'équilibre avec la calcite en contexte capillaire à -150 MPa dans la zone stagnante de la colonne capillaire est supérieure (-2,973 unités log) à la pCO_2 d'équilibre avec la calcite dans les zones mobile et stagnante de la colonne de référence (-3,89 unités log). Selon les mêmes mécanismes que pour le calcium ou les protons, la pression partielle de CO_2 est donc plus élevée en contexte capillaire qu'aux conditions standards à cause de l'influence de l'équilibre de la solution de la zone stagnante avec la calcite en contexte capillaire à -150 MPa, et aux processus de diffusions engendrés par les gradients de concentration entretenus par cet équilibre entre les deux porosités.

5.1.3. Les aluminosilicates

Les mécanismes physico-chimiques mis en jeu en ce qui concerne la stabilité de la kaolinite en contexte isobare, sont les mêmes que ceux décrits plus haut en ce qui concerne la stabilité de la calcite. En effet, l'IS de la kaolinite dans la zone stagnante de la colonne capillaire est bien inférieur à l'IS de la kaolinite en zone mobile. Comme, pour la calcite, la solution capillaire soumise à une succion variant de -150 à -32 MPa se met rapidement à l'équilibre avec la kaolinite en contexte capillaire de -150MPa à -32MPa. La Figure 15 montre les variations de l'IS de la kaolinite des colonnes capillaire et de référence (en fonction de la zone considérée ainsi que la concentration en aluminium à 0,5 m de profondeur.

La solution capillaire la colonne capillaire soumise à une succion de 150 MPa, est rapidement à l'équilibre avec la kaolinite pour une pression de solution de -150 MPa. La concentration en aluminium nécessaire à l'entretien de cet équilibre est bien inférieure ($9,11 \times 10^{-10} \text{ mol.kg}_{H_2O}^{-1}$) à celle correspondant à l'équilibre avec la kaolinite dans une solution à une pression de 0,1 MPa ($1,99 \times 10^{-7} \text{ mol.kg}_{H_2O}^{-1}$). La solution de la zone mobile va donc fournir la solution de la zone stagnante en aluminium par diffusion.

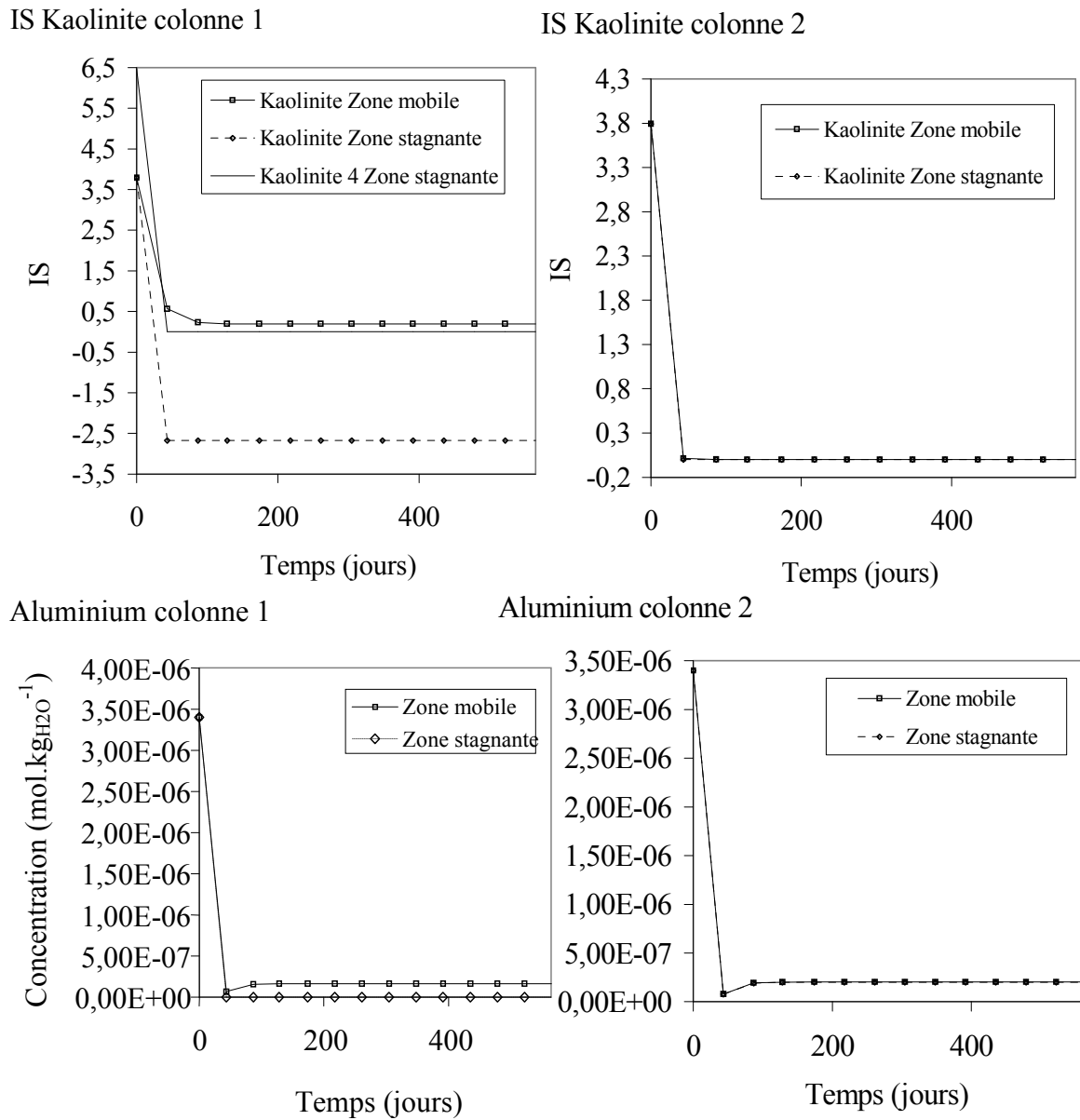


Figure 15. IS de la kaolinite et concentration en aluminium des zones mobiles et stagnantes des colonnes capillaire (1) et de référence (2).

Contrairement au cas de la calcite, la solution de la zone mobile n'est cependant pas sous saturée vis-à-vis de la kaolinite. En effet, malgré la demande en ions Al³⁺ de la zone stagnante à la zone mobile, la concentration en Al³⁺ est assez élevée pour assurer l'équilibre avec la kaolinite et compenser cette demande. Ceci n'est plus vérifiable sous le front d'infiltration à partir de 5m de profondeur pour la colonne capillaire. La solution de la zone mobile devient sous saturée vis-à-vis de la kaolinite (Figure 16).

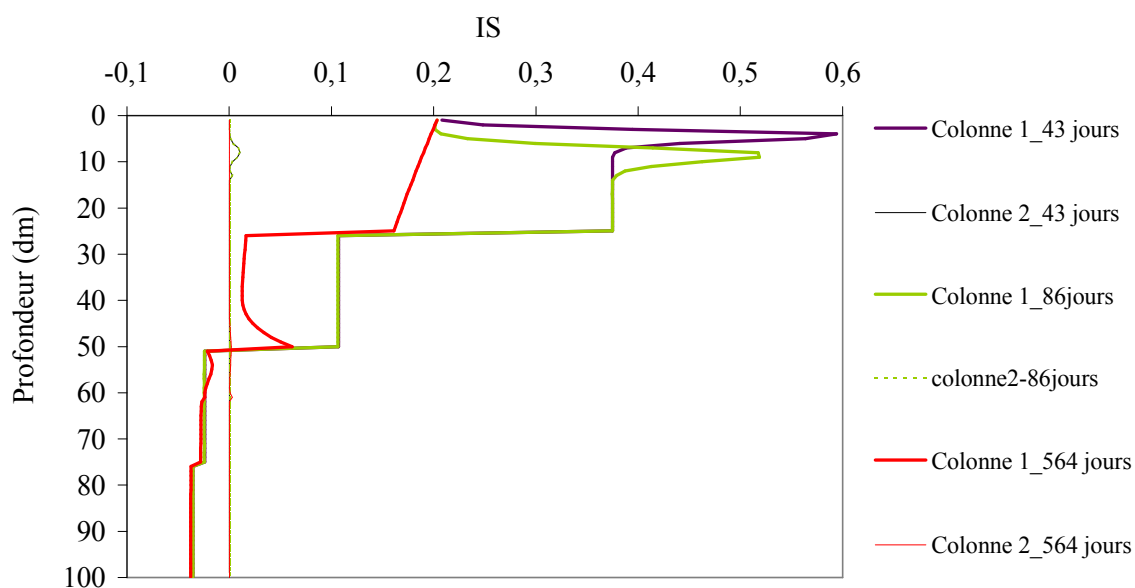


Figure 16. IS de la kaolinite dans la zone mobile des colonnes capillaire (1) et de référence (2) en fonction de la profondeur et du temps.

Le gradient de concentration en aluminium à cette profondeur entre les zones mobiles et stagnantes, devient bien inférieur à celui amorcé par les fortes succions de surfaces à 0,5 m de profondeur. La concentration en Al^{3+} dans la zone mobile devient trop faible pour assurer l'équilibre avec la kaolinite à 0,1 MPa tout en alimentant la zone stagnante en Al^{3+} .

En ce qui concerne le quartz, la dissolution est favorisée en surface quel que soit le contexte étudié, capillaire ou non, avec cependant une légère tendance à diminuer l'agressivité de la solution entrant dans la colonne en contexte capillaire ($IS_{\text{quartz colonne 1}} > IS_{\text{quartz colonne 2}}$).

Comme pour la kaolinite, cette tendance à la diminution de l'altération du quartz en contexte capillaire, s'inverse en profondeur à partir de 5 m à $t = 564$ j avec $IS_{\text{quartz colonne 2}} > IS_{\text{quartz colonne 1}}$ (Figure 17).

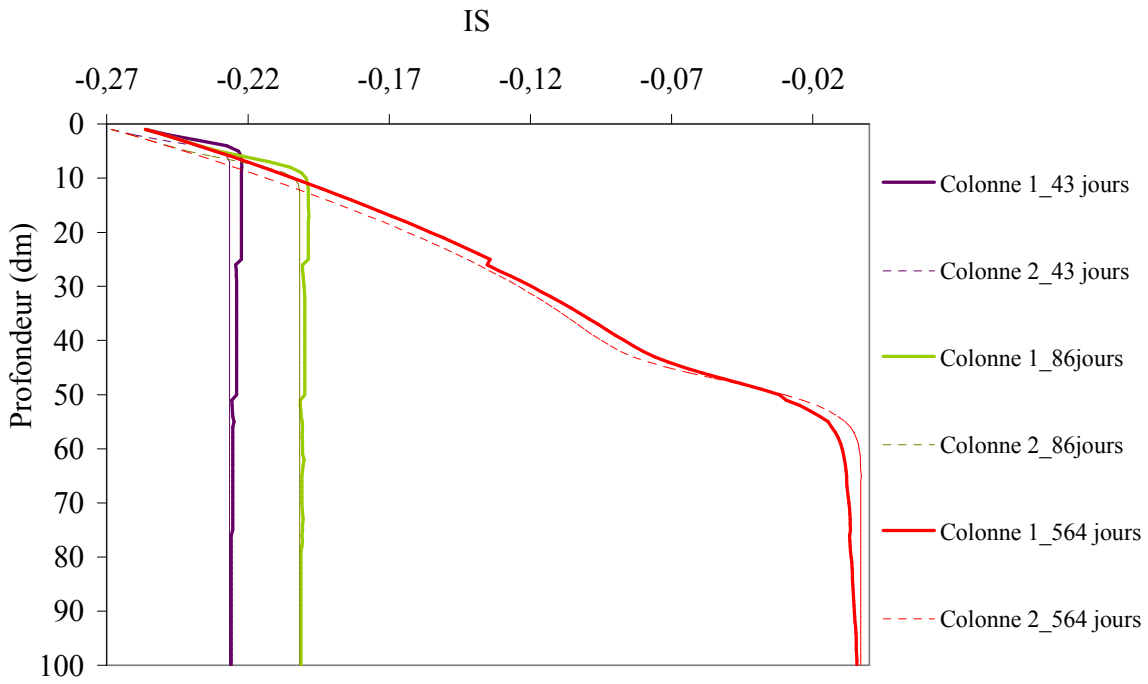


Figure 17. IS du quartz de la zone mobile des colonnes capillaire (1) et de référence (2) en fonction de la profondeur et du temps.

On constate toutefois qu'il n'existe pas une grande différence entre la colonne capillaire et la colonne de référence en ce qui concerne la stabilité du quartz.

Les solutions issues de la colonne capillaires sont plus agressives vis-à-vis de la phlogopite (Figure 18).

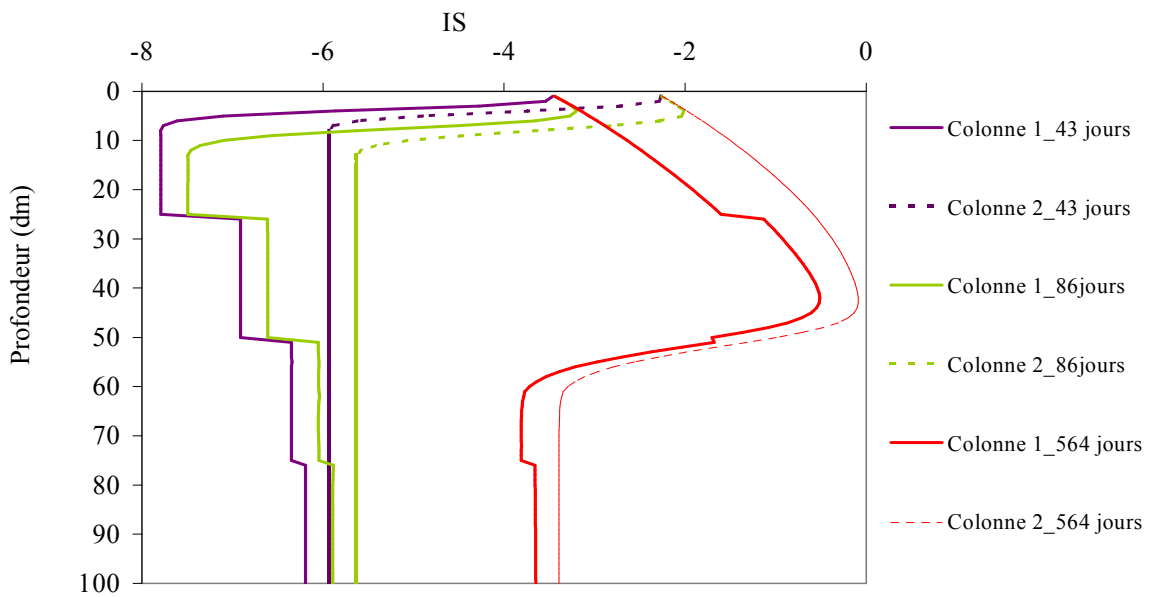


Figure 18. IS de la phlogopite dans la zone mobile des colonnes capillaire (1) et de référence (2) en fonction de la profondeur et du temps.

Cette remarque est d'ailleurs en accord avec l'étude de la stabilité des minéraux primaires en contexte anisobare du chapitre précédent, conduisant à une altérabilité plus importante en surface avec une augmentation de l'IS en profondeur du fait de l'accumulation des produits d'altération dissous avec la profondeur.

Contrairement à la phlogopite, le contexte capillaire anisobare favorise la stabilité de l'annite avec un $IS_{\text{annite colonne 1}}$ légèrement supérieur à $IS_{\text{annite colonne 2}}$, et ceci quelle que soit la profondeur de la solution (Figure 19).

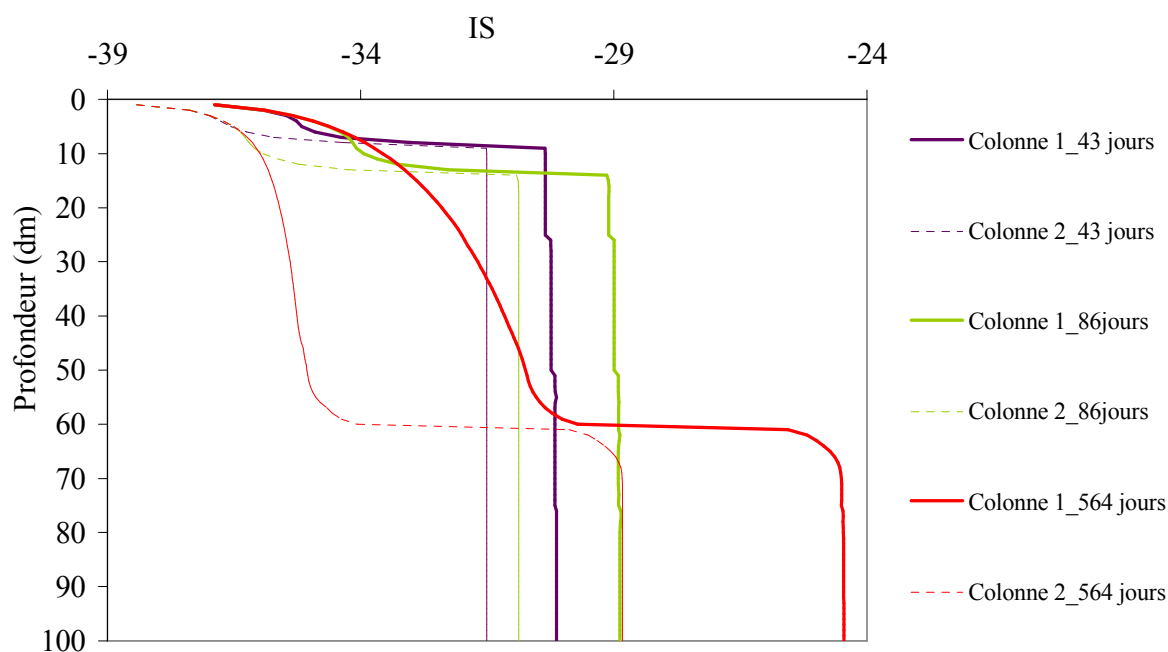


Figure 19. IS de l'annite de la zone mobile des colonnes capillaire (1) et de référence (2) en fonction du temps et de la profondeur.

En termes de bilan de masse, en ce qui concerne la silice, la dissolution importante des aluminosilicates en surface, conduit à l'accumulation de la silice en profondeur (Figure 20).

Comme nous l'avons vu au chapitre 3, les aluminosilicates présentent une augmentation de l'IS en profondeur, lié au produit d'activité ionique en augmentation du fait de l'accumulation de silice dissoute avec la profondeur. D'après Stonestrom *et al.* (1998), ceci correspond bien à un profil de sol où domine l'altération et où les parties les plus profondes correspondent à des temps de contact plus élevés entre la solution et les minéraux. Cette remarque concerne évidemment les solutions au-dessus et au front de percolation dont la localisation est déterminée à l'aide du traceur non réactif Tr (Figure 9).

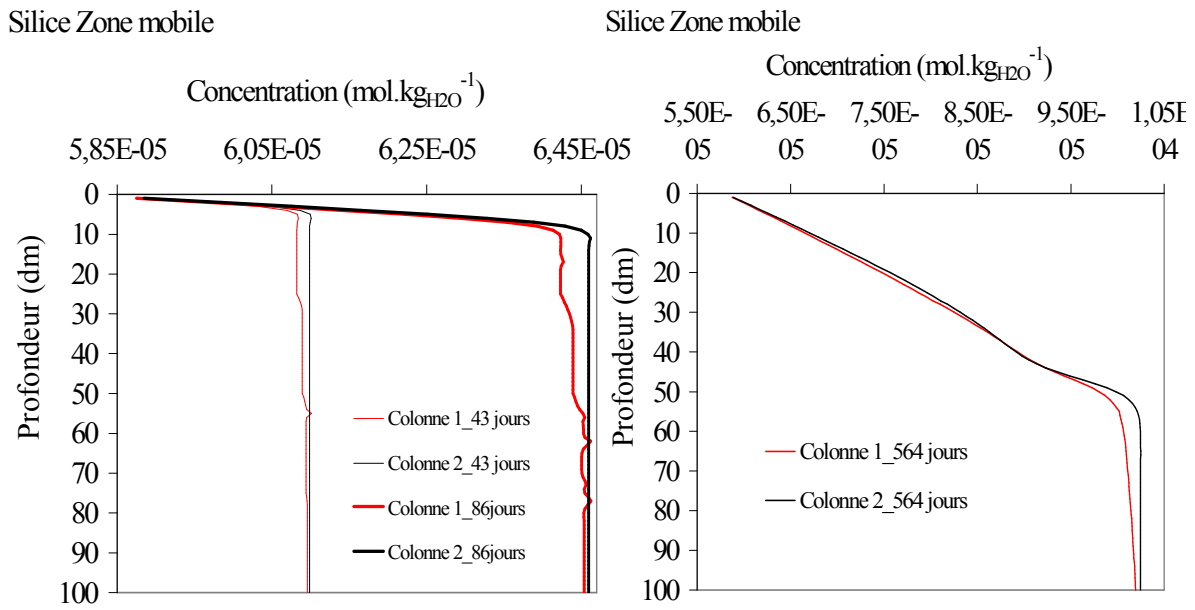


Figure 20. Concentration en silice pour la zone mobile des colonnes capillaire (1) et de référence (2) en fonction de la profondeur et du temps.

L'augmentation de la stabilité des minéraux tels que l'annite ou la kaolinite en contexte capillaire de la colonne capillaire conduit à la diminution d'export d'aluminium en profondeur par rapport à la colonne de référence (Figure 21).

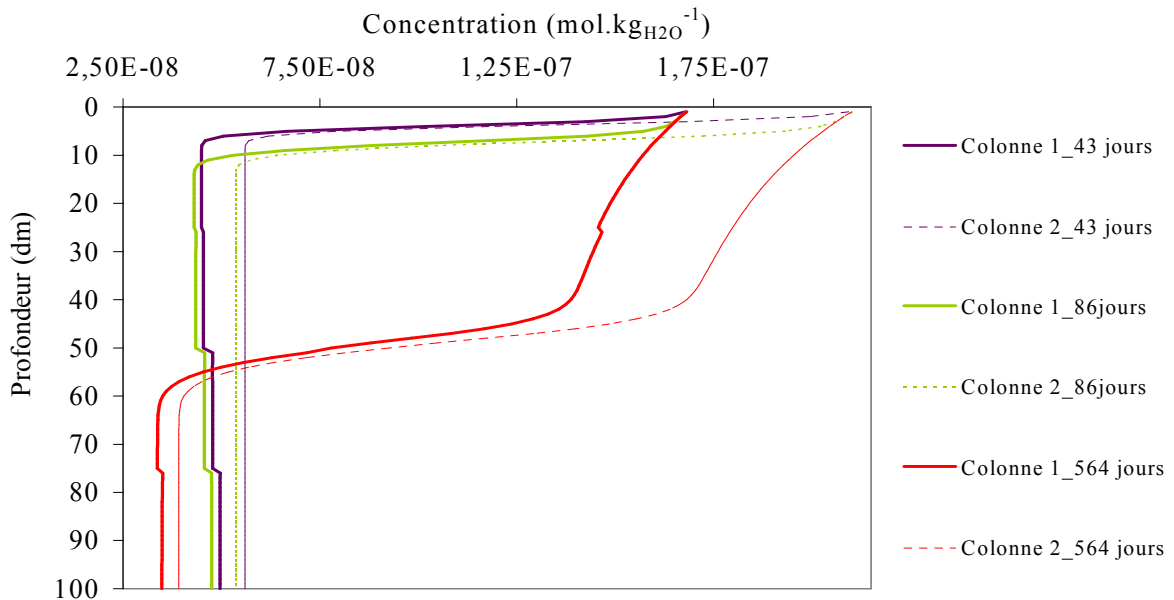


Figure 21. Concentration en aluminium de la zone mobile des colonnes capillaire (1) et de référence (2) en fonction du temps et de la profondeur.

Ce contrôle des activités en (Al^{3+}) et (SiO_2) sur la mobilité des espèces dissoutes, a d'ailleurs déjà été mis en évidence au chapitre précédent. L'augmentation de la stabilité de la kaolinite en surface par l'augmentation de la succion permet d'imaginer à long terme la formation d'un profil inverse avec la création d'un horizon de kaolinite au dessus des horizons gibbsitiques. En ce qui concerne la colonne de référence, l'équilibre vis-à-vis de la kaolinite est atteint ($IS = 0$) mais les conditions de renouvellement du système en accord avec la modélisation de Fouillac *et al.* (1977) et la mobilisation plus importante des espèces dissoutes permettent d'envisager la formation d'une paragenèse normale avec accumulation des produits secondaires en profondeur dans le profil d'altération étant donné qu'aucun gradient de concentration n'est créé entre la zone mobile et la zone stagnante de la colonne de référence.

5.2. Influence de la capillarité sur les taux de réactions

5.2.1. Affinité de réaction

L'expression la plus courante utilisée afin déterminer l'état de saturation d'une solution par rapport à un minéral est l'indice de saturation $IS = \log Q/K$. Q étant le produit d'activité ionique et K la constante d'équilibre de la réaction de dissolution. Il existe également une autre façon d'évaluer l'état de saturation en calculant l'affinité thermodynamique de la réaction de précipitation. L'affinité de la réaction est reliée au produit d'activité ionique et à la constante d'équilibre par :

$$A = -2,303RT \log \frac{K}{Q} = 2,303RT \log \frac{Q}{K} \quad (4.41)$$

Le terme $\log \frac{Q}{K}$ inverse le signe de l'expression 4.41 lorsque le sens de la réaction chimique est inversé. L'affinité à précipiter est donc reliée à l'indice de saturation par :

$$A_- = -2,303RT \times IS \quad (4.42)$$

En suivant cette convention, l' IS et A_- sont positifs pour les minéraux sursaturés, zéro pour les saturés et négatifs pour les sous saturés (Wolery, 1992).

L'affinité de réaction est représentée en fonction du taux de réaction pour les minéraux primaires et secondaires des colonnes. Le taux de réaction est calculée à partir des lois cinétiques simplifiées détaillées plus haut (Lasaga *et al.*, 1984 ; 1995 ; 1998):

$$taux_{dissolution} = SA \times \left(\frac{m}{m_0} \right)^p \times k_{25^\circ C} \times (1 - \Omega) \quad (4.18)$$

Pour chaque minéral, le spectre entier du taux de réaction en fonction de l'affinité de la réaction est tracé selon les lois de la théorie de l'état de transition («Transition State Theory » : TST) (Rimstidt et Barnes, 1980 ; Lasaga, 1984). Cette courbe de référence, permet de situer l'état d'avancement des réactions par rapport au point de précipitation (Taux de dissolution = 0 ; affinité = 0).

5.2.2. Minéraux primaires

La Figure 22 représente l'affinité de la réaction de dissolution de l'annite pour les colonnes capillaire et de référence. Le taux de dissolution est élevée ($1,1 \times 10^{-13} \text{ mol.cm}^2.\text{s}^{-1}$) et les affinités (Aff) très faibles ($-48000 < \text{Aff} < -37500 \text{ cal.mol}^{-1}$), quelle que soit la profondeur de la solution de la zone mobile et le contexte de pression (capillaire ou non) étudié. La solution de la zone mobile se trouve donc bien loin de l'équilibre vis-à-vis de l'annite qui se dissous dans le système à vitesse constante.

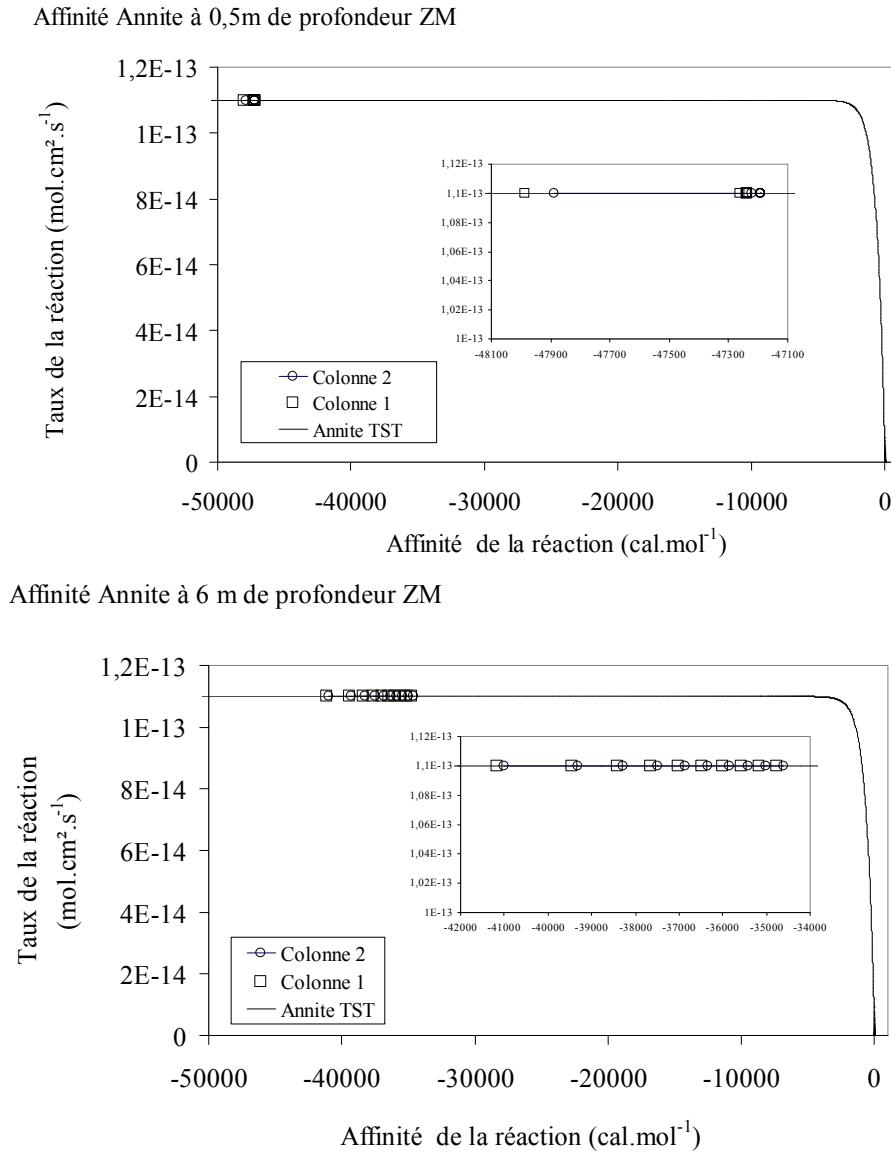


Figure 22. Affinité en fonction du taux de dissolution de l'annite à 0,5m et 6m de profondeur pour les solutions de la zone mobile des colonnes capillaire (1) et de référence (2).

Les affinités de réaction de dissolution de la phlogopite sont également très basses ($-8700 < \text{Aff} < -2500 \text{ cal.mol}^{-1}$) et le taux de dissolution élevée ($1,3 \times 10^{-13} \text{ mol.cm}^2.\text{s}^{-1}$). La solution de la zone mobile des colonnes 1 et 2 se trouve encore loin de l'état de saturation vis-à-vis de la phlogopite, mais cependant, présente des affinités beaucoup plus élevées que celles calculées pour l'annite quelle que soit la profondeur d'observation.

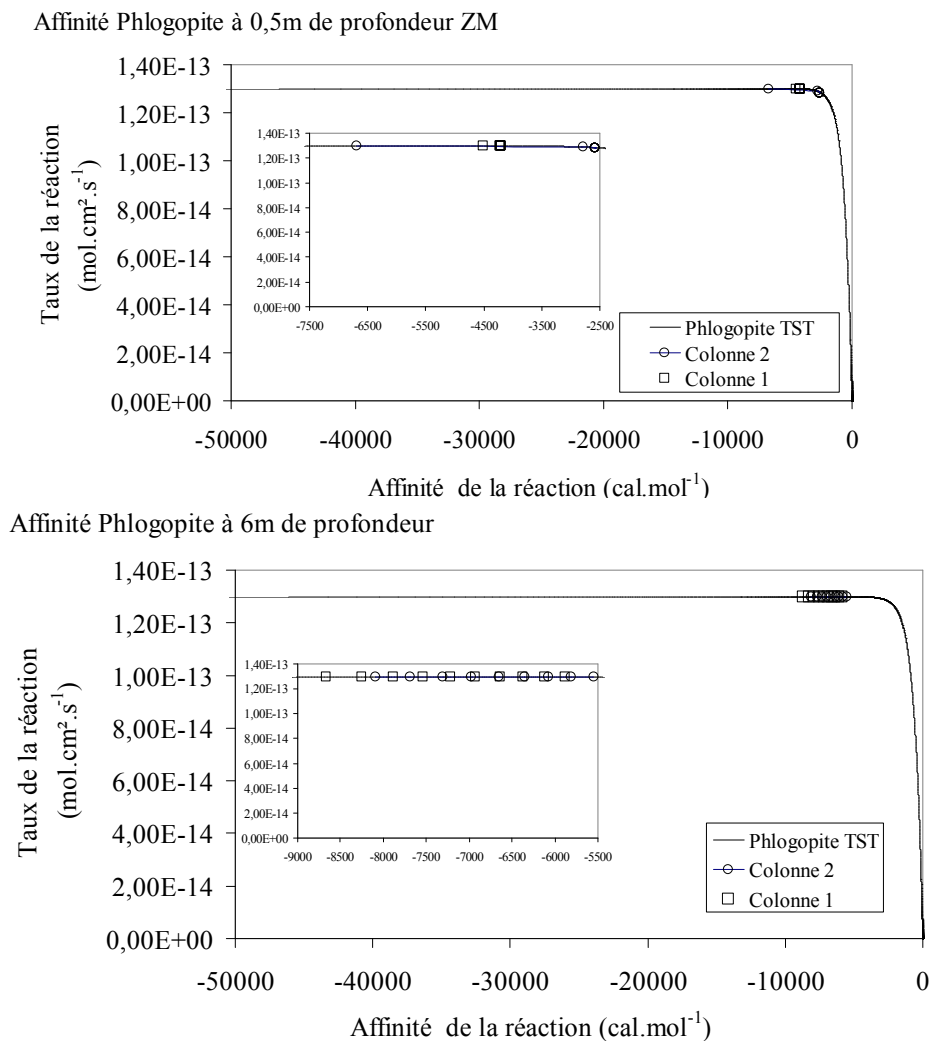


Figure 23. Affinité en fonction du taux de dissolution de la phlogopite à 0,5 m et 6 m de profondeur pour les solutions de la zone mobile des colonnes capillaire (1) et de référence (2)..

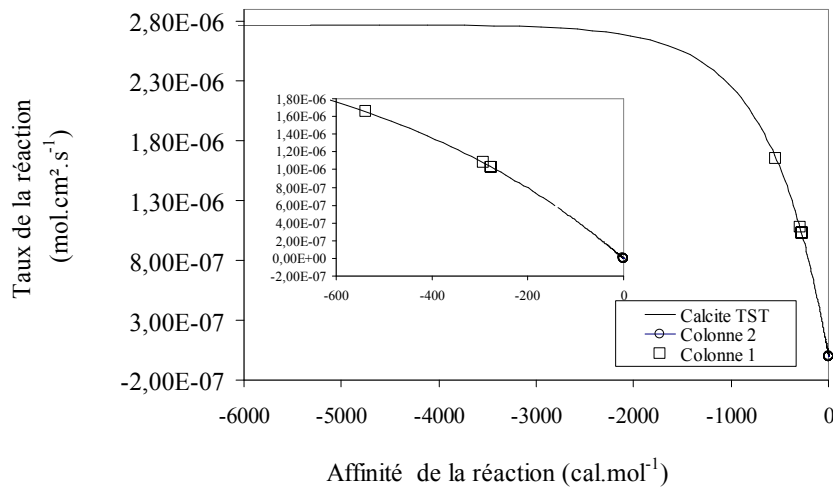
En ce qui concerne les minéraux primaires, aucune tendance majeure de l'influence de la capillarité sur les vitesses de réaction n'est mise en évidence par cette simulation. Les différences observées entre la colonne capillaire et la colonne de référence ne sont pas significatives car les taux de réaction pour l'annite et la phlogopite sont constants et la gamme de valeurs d'affinité très négatives synonyme d'un système sous saturés vis-à-vis des minéraux primaires.

Ces données sont bien sûr cohérentes avec les conditions naturelles de surfaces pour lesquelles les minéraux primaires, formés sous des conditions de température et de pression différentes, sont déstabilisés par rapport aux conditions de stabilité initiales et sont alors dissous.

5.2.3. Minéraux secondaires

L'étude de l'IS de la calcite présentée plus haut pour les colonnes capillaire (1) et de référence (2) a permis de mettre en évidence la déstabilisation de la calcite en contexte capillaire par rapport aux conditions de pression de référence (0,1 MPa) qui permettent, à l'inverse de la colonne capillaire, à la calcite de précipiter. Cette différence de tendance entre les deux colonnes est d'autant plus marquée au-dessus du front d'infiltration (à $t = 564$ j, $\Delta IS = -0,2$ à $0,5$ m de profondeur contre $\Delta IS = 0,06$ à 6 m de profondeur) avec l'arrivée de la solution 0 mise à l'équilibre avec la pression partielle de CO_2 usuellement mesurée dans le sol ($\log pCO_2 = -2,0$), beaucoup plus agressive vis-à-vis de la calcite que la solution initialement présente dans la colonne. Afin de déterminer l'impact de la capillarité sur les vitesses de réaction de dissolution de la calcite, l'affinité thermodynamique de la réaction est représentée pour une profondeur de $0,5$ m dans la zone mobile et la zone stagnante des colonnes 1 et 2 (Figure 24). La solution de la colonne de référence est saturée vis-à-vis de la calcite et présente donc une affinité nulle pour une vitesse de dissolution nulle. En zone mobile de la colonne capillaire, l'affinité de la réaction est négative ($-540 < Aff < -235 \text{ cal.mol}^{-1}$) pour des taux de dissolution importants ($1,65 \times 10^{-6} < \text{Taux}_{\text{réac}} < 1,01 \times 10^{-6} \text{ mol.cm}^2.\text{s}^{-1}$). Cette différence d'affinité entre les deux colonnes est d'autant plus marquée en zone stagnante avec un taux de dissolution de la calcite quasi constant et beaucoup plus élevée qu'en zone mobile ($\text{Taux}_{\text{réac}} = 5,26 \times 10^{-6} \text{ mol.cm}^2.\text{s}^{-1}$) et une affinité de réaction encore plus éloignée des conditions d'équilibre ($Aff = -1570 \text{ cal.mol}^{-1}$). Le taux de dissolution de la calcite est clairement dépendant des conditions de pression de la solution capillaire. Le faible potentiel matriciel imposé aux solutions de la zone stagnante de 0 à $2,5$ m de profondeur (-150 MPa), a pour effet de ralentir la mise à l'équilibre de la solution de la zone mobile et de la zone stagnante avec la calcite.

Affinité Calcite à 0,5m de profondeur ZM



Affinité Calcite à 0,5 m de profondeur ZS

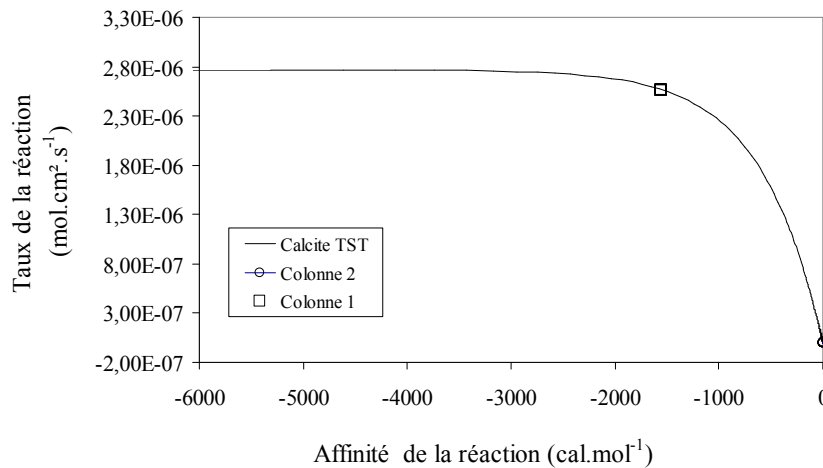
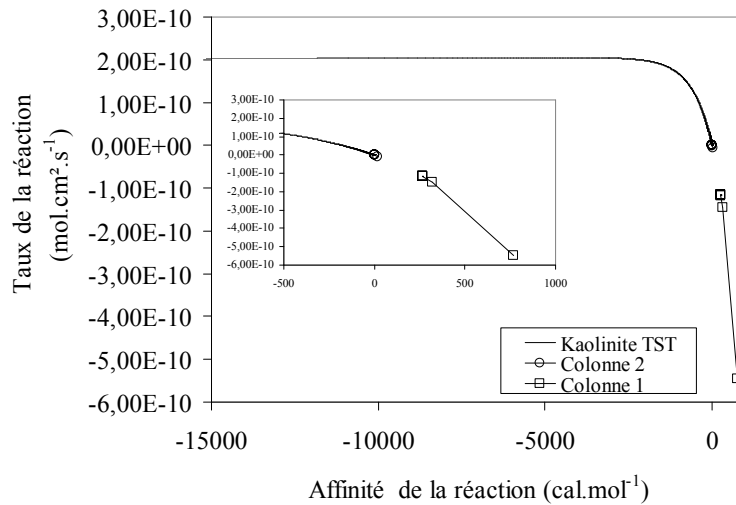


Figure 24 . Affinité en fonction du taux de dissolution de la calcite à 0,5m de profondeur pour les solutions de la zone mobile (ZM) et stagnante (ZS) des colonnes capillaire (1) et de référence (2).

L'influence de la capillarité sur le taux de réaction de dissolution de la kaolinite est également bien mise en évidence par cette simulation (Figure 25). Pour les conditions de référence de la colonne de référence ($P_{\text{solution}}=0,1\text{MPa}$), comme pour la calcite, la solution est saturée vis-à-vis de la kaolinite avec $\text{Aff} = 0$ et $V_{\text{réac}}=0$. Concernant la colonne capillaire, l'affinité de la réaction devient positive ($267 < \text{Aff} < 770\text{cal.mol}^{-1}$) et les vitesses de dissolution négatives caractérisant ainsi la sursaturation de la solution de la zone mobile par rapport à la kaolinite.

Affinité Kaolinite à 0,5m de profondeur ZM



Affinité Kaolinite à 0,5 m de profondeur ZS

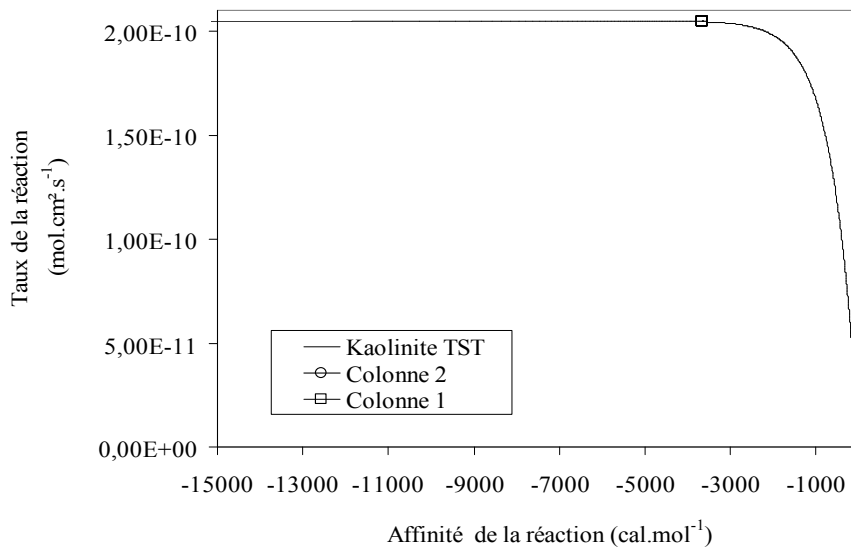


Figure 25. Affinité en fonction du taux de dissolution de la kaolinite à 0,5m de profondeur pour les solutions de la zone mobile (ZM) et stagnante (ZS) des colonnes capillaire (1) et de référence (2).

A l'inverse, les conditions de $P_{\text{solution}} < 0$ dans la zone stagnante de la colonne 1, entretiennent des conditions de forte sous-saturation vis-à-vis de la kaolinite avec une affinité de la réaction négative ($\text{Aff} = -3651 \text{ cal.mol}^{-1}$) et un taux de dissolution élevé ($2,0 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^2.\text{s}^{-1}$).

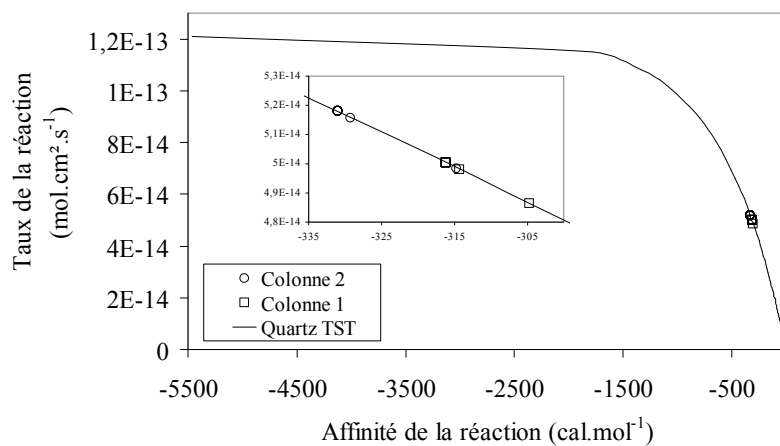
Comme nous l'avons expliqué plus haut, la solution est fortement sous saturée vis-à-vis de la kaolinite dans les conditions de référence mais à l'équilibre vis-à-vis de la kaolinite 4 correspondant aux conditions de pression capillaire de -150 MPa pour une profondeur de 0 à 2,5 m. Cela veut dire que par rapport à une colonne où toutes les solutions sont à une pression de $-0,1 \text{ MPa}$, la colonne capillaire permet une saturation en zone stagnante vis-à-vis de la

kaolinite pour une concentration en aluminium bien inférieure à celle requise pour atteindre l'équilibre avec la kaolinite dans une solution à 0,1 MPa. Malgré le ralentissement de la vitesse de précipitation de la kaolinite dans la zone stagnante de la colonne capillaire, la concentration en aluminium dans la zone mobile est suffisante pour assurer l'équilibre avec la kaolinite et de plus, augmenter la vitesse de précipitation de la kaolinite par rapport aux conditions de référence.

En ce qui concerne le quartz, les IS étudiés plus haut ne montrent pas de différences significatives entre les colonnes 1 et 2 (Figure 17). La Figure 26 présente le taux de réaction de la dissolution du quartz en fonction de l'affinité de la réaction pour les colonnes capillaire et de référence à 0,5 m de profondeur. Les écarts de valeurs entre les taux et les affinités des colonnes 1 et 2 sont faibles quelle que soit la zone étudiée mais présentent cependant de légers écarts.

En zone mobile de la colonne de référence, les valeurs des affinités oscillent entre -331 et -313 cal.mol^{-1} et les taux correspondants $5,2 \times 10^{-14}$ et 5×10^{-14} $\text{mol.cm}^2.\text{s}^{-1}$. La gamme de valeur de l'affinité est légèrement plus élevée pour la colonne capillaire et celle du taux de réaction de dissolution légèrement plus basse avec $-317 < \text{Aff} < -305$ cal.mol^{-1} et $4,85 \times 10^{-14} < \text{Taux}_{\text{réac}} < 5 \times 10^{-14}$ $\text{mol.cm}^2.\text{s}^{-1}$. Le quartz est donc légèrement plus stable en contexte capillaire avec des taux de dissolution moins importants. Cette tendance est un peu mieux marquée en zone stagnante avec des valeurs d'affinités supérieures à celle de la zone mobile de la colonne capillaire et des taux de dissolution plus faibles ($-281 < \text{Aff} < -270$ cal.mol^{-1} et $4,57 \times 10^{-14} < \text{Taux}_{\text{réac}} < 4,45 \times 10^{-14}$ $\text{mol.cm}^2.\text{s}^{-1}$).

Affinité Quartz à 0,5 m de profondeur ZM



Affinité Quartz à 0,5m de profondeur ZS

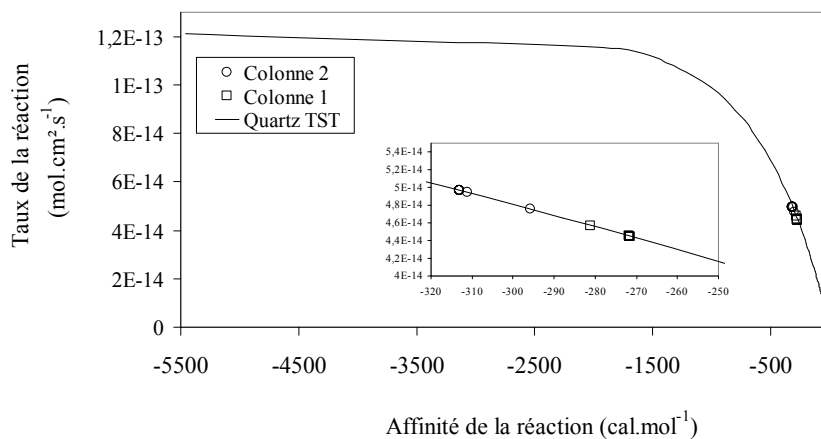


Figure 26. Affinité en fonction du taux de dissolution du quartz à 0,5m de profondeur pour les solutions de la zone mobile (ZM) et stagnante (ZS) des colonnes capillaire (1) et de référence (2).

5.3. Conclusion

Le fait d'imposer un potentiel matriciel dans la zone stagnante de la colonne à double porosité, potentiel variant en fonction de la profondeur, crée un gradient de concentration entre les zones mobiles et stagnantes de la colonne capillaire. En effet, pour la calcite et la kaolinite, en zone stagnante, la solution atteint rapidement l'équilibre vis-à-vis de ces minéraux soumis à la pression capillaire variant de -150 à -32 MPa. Selon la succion imposée, la concentration de l'espèce concernée nécessaire à l'atteinte de cet équilibre, va varier. Plus la succion sera importante et plus la concentration nécessaire à l'atteinte de l'équilibre en zone stagnante sera éloignée de la concentration requise en conditions standard ($P_{\text{solution}} = 0,1$ MPa). La création de ce gradient de concentration va permettre d'entretenir la diffusion des ions entre la zone mobile et la zone stagnante de la colonne capillaire. Lorsque ce gradient de diffusion est important, particulièrement aux fortes succions en surface, et que la concentration en zone mobile n'est pas suffisante pour compenser cette « demande diffusionnelle », la sous saturation est entretenue vis-à-vis du minéral concerné en zone mobile. Ainsi, la solution de la zone mobile de la colonne capillaire n'atteint pas l'équilibre vis-à-vis de la calcite, contrairement aux conditions de référence. Pour la kaolinite, la concentration en aluminium et les conditions de pH de la solution de la zone mobile sont suffisantes pour permettre la sursaturation vis-à-vis de la kaolinite mais la création du gradient horizontal de concentration entre les deux zones et l'existence du gradient vertical créé par le gradient de succion, permet de générer, comme pour la calcite, un gradient d'IS en fonction de la profondeur.

L'impact de la capillarité sur le pH et la $p\text{CO}_2$ est indirect et découle de l'impact de la capillarité sur la stabilité de la calcite. Il en résulte une diminution du pH et une augmentation de la $p\text{CO}_2$ dans la solution de la zone mobile de la colonne capillaire.

L'étude de l'affinité des réactions en fonction des taux de dissolution a permis de mettre en évidence l'influence de la capillarité sur l'accélération ou la diminution de la vitesse de dissolution des minéraux de façon significative.

6. Résultats des simulations des colonnes polluées capillaire (3-1) et de référence (3-2)

Les données utilisées afin d'évaluer les effets capillaires sur les transferts de masse dans une colonne de sol, sont issues de la minéralogie du régolite particulièrement riche en goethite. Une simulation plus raffinée et plus complète consiste ici à introduire les propriétés d'adsorption de surface attribuées aux hydroxydes de fer, telles qu'elles sont décrites aux paragraphes 4.5 à 4.7 et d'introduire des polluants afin d'évaluer la capacité de rétention dans une colonne soumise à la capillarité (cf. paragraphe 4.4).

Concernant les remarques générales sur la stabilité des minéraux, les variations de pH et de pCO_2 , les mêmes tendances sont observées entre les colonnes polluées capillaires et de référence (3-1 et 3-2) qu'entre les colonnes non polluées (1 et 2) et sont engendrées par les mécanismes décrits dans le paragraphe précédent. En ce qui concerne les variations des valeurs des paramètres en profondeur on observe des différences de comportement des colonnes 3-1 et 3-2 par rapport aux colonnes 1 et 2. Ces différences sont causées par l'introduction des complexations de surfaces rendant indisponibles certaines espèces à la solution, celles-ci étant adsorbées à la surface de la goethite.

6.1. Influence de la capillarité sur la complexation de surface

6.1.1. *Présentation de l'influence du pH sur les spéciations de surface avec le test pH sur la solution porale à 0,9 m de profondeur*

PHREEQC détermine la composition initiale possible des espèces de surface des ferrihydrites en équilibre avec la solution, en prenant en compte le nombre de sites de surface disponibles pour la complexation, la surface spécifique en m^2/g des ferrihydrites et la masse du solide en grammes. Il détermine ainsi une configuration de sites occupés par les différentes espèces cationiques anioniques ou neutres en gardant les caractéristiques initiales de la solution étudiée (concentrations, pH, p_e , etc). En étudiant les concentrations relatives des différents sites de surface, on peut déterminer les espèces principalement adsorbées pour la solution de Rio Icacos en y intégrant les espèces polluantes présentées dans le Tableau 5. Les phénomènes de complexation de surface font intervenir un grand nombre de paramètres aussi bien au niveau physique que chimique. Afin de mieux caractériser le rôle des hydroxydes de fer dans la solution, on détermine la composition des sites de surfaces de la goethite en équilibre avec une solution provenant la solution de Rio Icacos prélevée à 0,9m de profondeur, soumise à des

conditions de température et de pression de référence (25°C ; 0,1 MPa) en faisant varier le pH, le taux d'adsorption de l'arsenic sur les ferrihydrites dépendant fortement du pH (Jain *et al.*, 1999). Cette simulation va permettre de déterminer le comportement de l'adsorption et des espèces en solution susceptibles d'être adsorbée selon le pH considéré. Cette simulation en batch, c'est à dire sans module de transport, ainsi que les simulations des colonnes 3-1 et 3-2 intègre une surface spécifique de la goethite de $600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour une quantité de sites faibles (Hfo_w) de $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol.kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ et une quantité de sites forts (Hfo_s) de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol.kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$. Les résultats de la simulation d'adsorption à la surface de la goethite en batch sont présentés Figure 27. Seuls les résultats concernant les sites de surface faibles (Hfo_w) seront traités car ils sont quasi 2 ordres de grandeurs plus nombreux que les sites forts (Hfo_s), les quantités d'espèces adsorbées sur les sites forts deviennent ainsi négligeables devant la quantité d'espèces adsorbée sur les sites faibles.

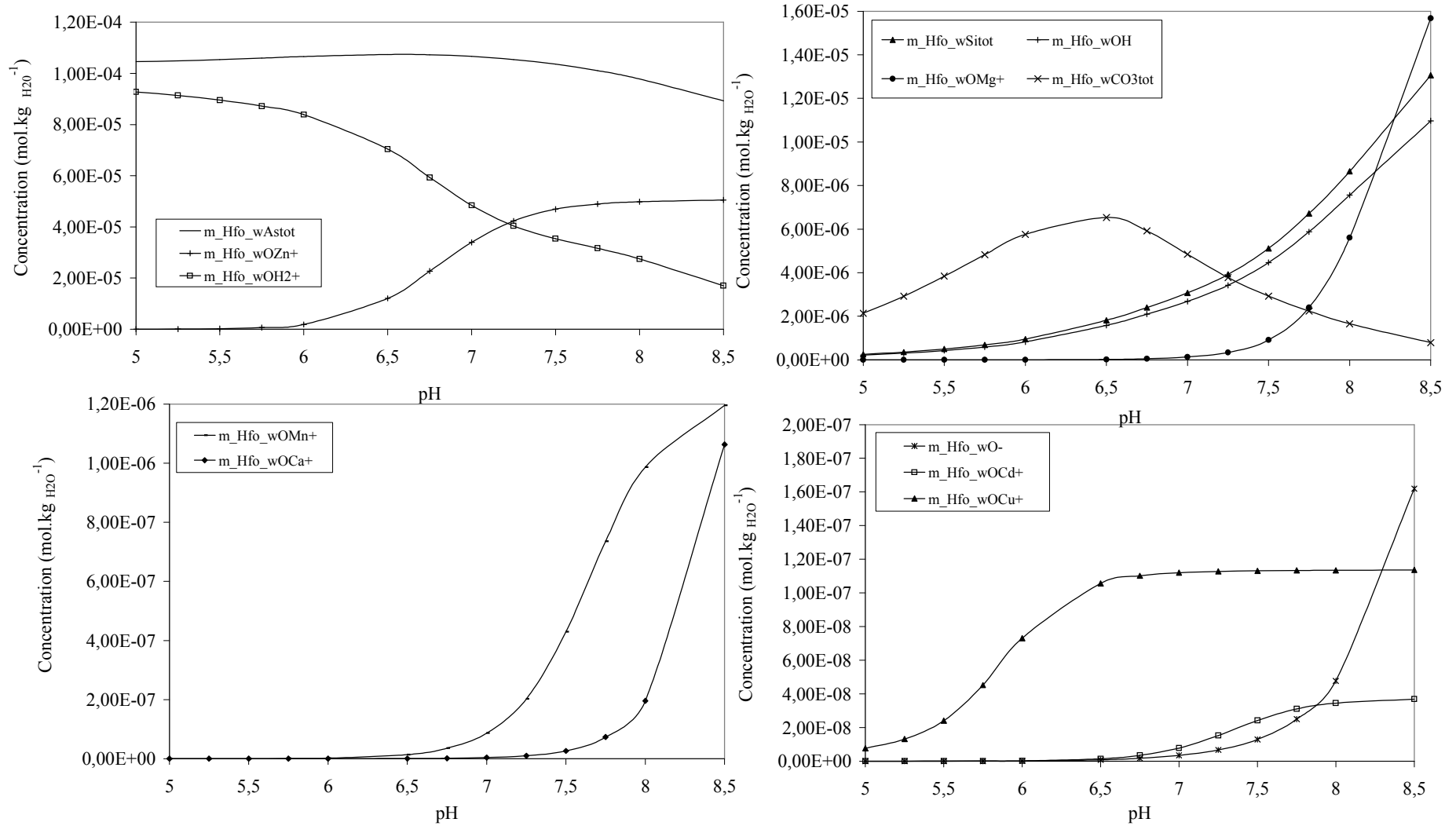


Figure 27. Spéciation de surface des hydroxydes de fer dans la solution porale selon les conditions de pH à 25°C, 0,1 MPa.

Pour la gamme de pH imposée à la solution ($5 < \text{pH} < 8,5$), l'arsenic est l'espèce principalement adsorbée à la surface de la goethite principalement à pH neutre avec une valeur maximale $\text{Hfo_wAstot}_{\text{max}} = 1,07 \times 10^{-4} \text{ mol.kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ et commence à se désorber vers les pH basiques mais restant toutefois l'espèce majoritairement adsorbée avec $\text{Hfo_wAstot}_{\text{min}} = 8,93 \times 10^{-5} \text{ mol.kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$. Le zinc fait également partie des espèces les plus adsorbées à pH acide et proche de la neutralité et rentre en compétition avec l'adsorption des protons à la surface de la goethite à partir de pH 6. Les carbonates sont également adsorbés de façon importante aux pH les plus acides avec un maximum d'adsorption à pH 6,5 avec $\text{Hfo_wCO}_{3\text{tot}}_{\text{max}} = 6,4 \times 10^{-6} \text{ mol.kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$. A partir de ce pH, l'adsorption des carbonates diminue et les espèces neutres de surface (Hfo_wOH) ainsi que l'adsorption du magnésium et de la silice deviennent dominantes jusqu'aux pH basiques avec une dominance de l'adsorption de Mg^{2+} à partir de $\text{pH} = 8,25$.

Les espèces cationiques comme Mn^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+} sont bien entendu adsorbés aux pH les plus basiques comme pour la silice, le zinc, le magnésium et les protons, car l'augmentation de pH favorisant la diminution de protons en solution conduit à la formation de charges de surfaces négative permettant l'adsorption cationique. Pour cette simulation, Mn^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+} sont faiblement représentés à la surface de la goethite, la plupart des sites de surface étant occupés par l'arsenic et les carbonates aux pH les plus acides à proche de la neutralité et la silice, le zinc et le magnésium aux pH proches de la neutralité et basiques. Dans les systèmes contenant plusieurs ions spécifiques adsorbables, plusieurs solutés vont rentrer en compétition pour occuper les sites de surface. L'adsorption de certains ions dans ces systèmes va être limitée par la disponibilité des sites comme le montre la modélisation précédente. Les facteurs de compétitions vis-à-vis des sites de surface sont l'énergie relative des interactions avec la surface, la concentration relative des ions et le pH. Si un ion est en excès par rapport au reste de la solution, l'effet de compétition est amoindri (Dzombak et Morel, 1987). La solution porale du régo-lite est naturellement riche en silice, carbonates, magnésium et calcium (cf. Tableau 1 chapitre 3), à cette solution sont ajoutés l'arsenic, le zinc, le cuivre et le cadmium. On retrouve en effet, les espèces les plus abondantes en solution, principalement adsorbées à la surface de la goethite comme le zinc, l'arsenic, les carbonates, le magnésium et la silice. Les concentrations en cuivre et en cadmium étant respectivement de $5,8 \times 10^{-8} \text{ mol.kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ et $4,5 \times 10^{-8} \text{ mol.kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ sont effectivement faibles devant les concentrations en zinc ($5,429 \times 10^{-5} \text{ mol.kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$), arsenic ($7,0 \times 10^{-6} \text{ mol.kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$), silice ($6,11 \times 10^{-5} \text{ mol.kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$) et carbonates ($1,64 \times 10^{-5} \text{ mol.kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$). Ceci explique pourquoi le cuivre et le cadmium occupent faiblement les sites de surface de la goethite.

6.1.2. Présentation des résultats de complexation de surface à 0,1 m de profondeur pour les colonnes polluées 3-1 et 3-2

La simulation précédente a permis de mettre en évidence la dépendance de la composition des sites de surfaces de la goethite vis-à-vis du pH, l'énergie relative des interactions avec la surface et la concentration relative des ions en solution. Afin de bien comprendre les interactions entre zone mobile et zone stagnante de la colonne, les résultats des colonnes polluées capillaire (3-1) et de référence (3-2) sont représentés pour une profondeur donnée en fonction du temps.

A 0,1 m de profondeur, le pH de la colonne polluée de référence est légèrement plus élevé que la colonne polluée capillaire (Figure 28). Cette différence de pH est engendrée par les mêmes mécanismes concernant les variations du comportement de la solution vis-à-vis des conditions d'équilibres de la calcite à 0,1 MPa et à -150 MPa pour les colonnes non polluées (1 et 2). Ces mécanismes ont déjà été traités précédemment (cf. 5.3).

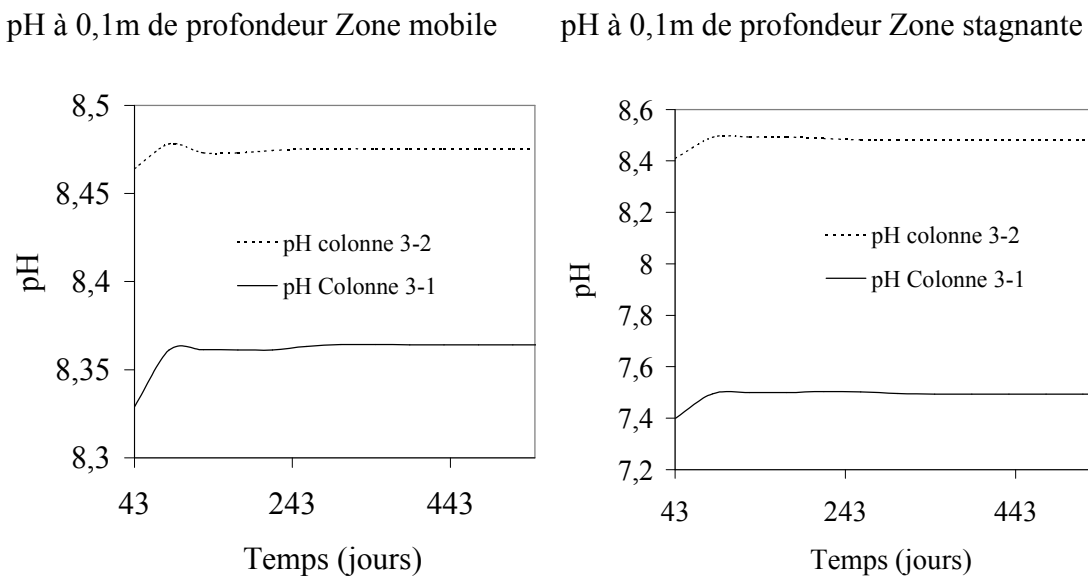
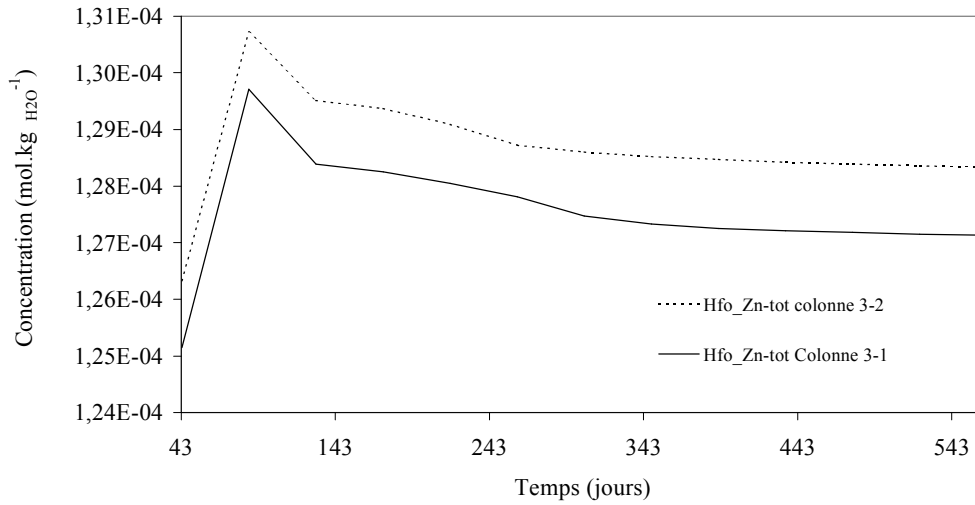


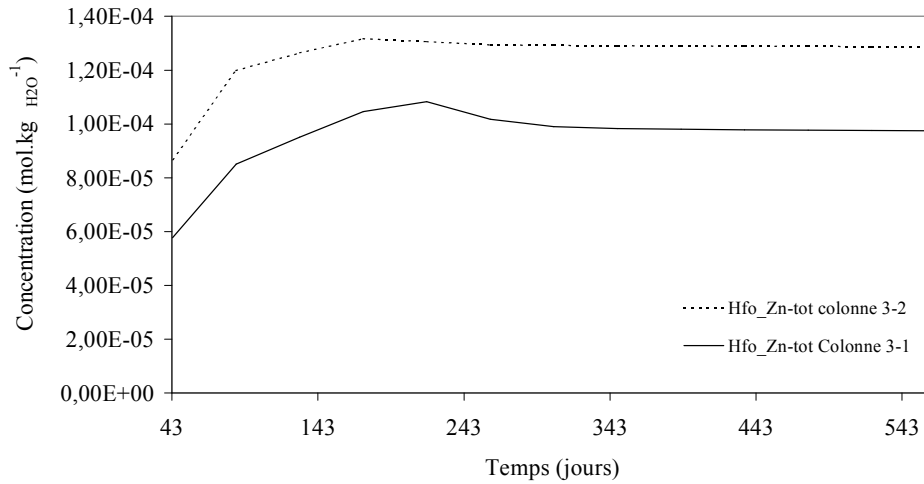
Figure 28. pH de la solution de la zone mobile et de la zone stagnante à 0,1 m de profondeur pour les colonnes polluées capillaire (3-1) et de référence (3-2).

A 0,1 m de profondeur, les sites de surfaces des colonnes polluées sont principalement occupés par le zinc (Figure 29). En conditions capillaires à une pression de solution de -150 MPa (colonne 3-1), les sites Hfo_wZn_{tot} sont moins nombreux que pour les conditions de références pour une pression de 0,1 MPa et ceci étant d'autant plus marqué en zone stagnante concordant avec un écart de pH plus important entre les colonnes polluées capillaire et de référence.

Comparaison sites d'adsorption Zn à 0,1m de profondeur Zone mobile



Comparaison sites d'adsorption Zn à 0,1m de profondeur Zone stagnante



Comparaison sites d'adsorption Zn à 0,1m de profondeur TOTAL

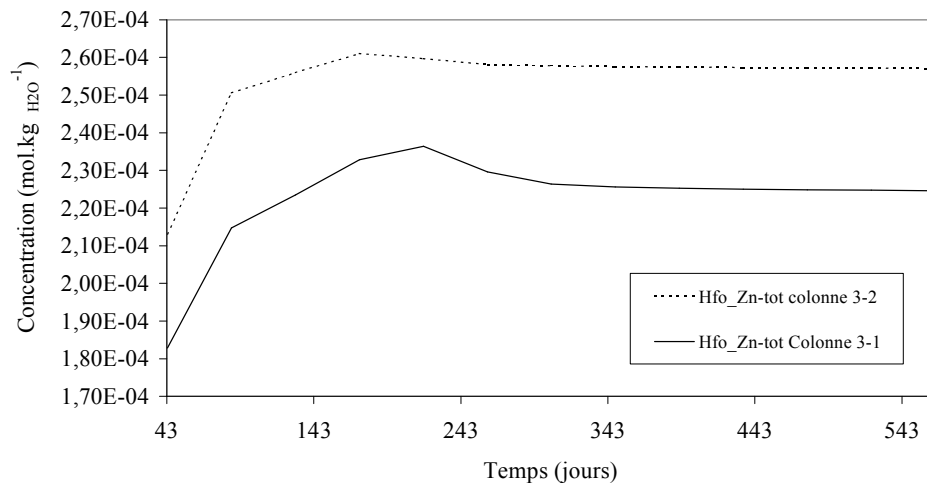
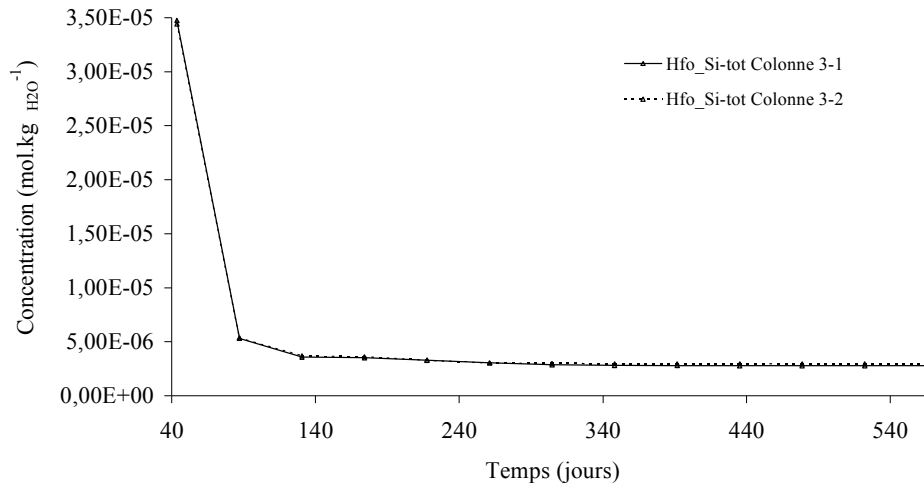


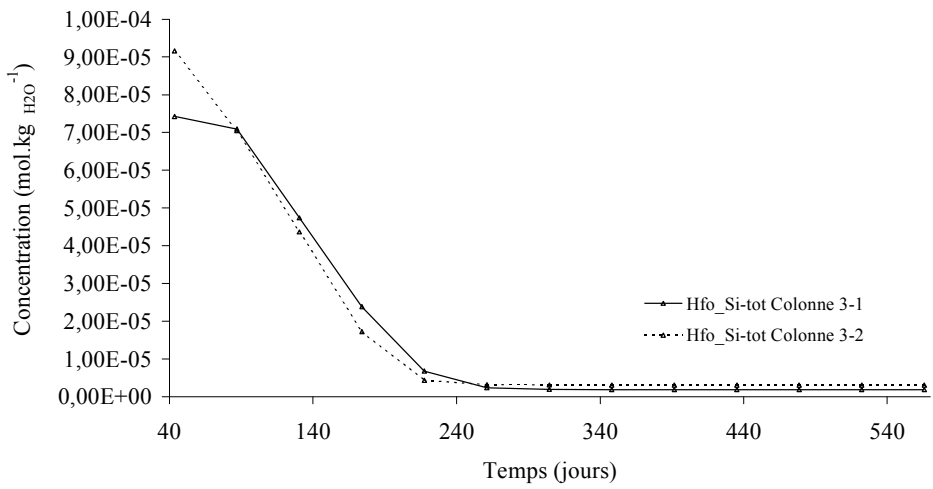
Figure 29. Concentration en sites faibles occupés par le zinc dans les zones mobile (ZM) et stagnante (ZS) des colonnes polluées capillaire (3-1) et de référence (3-2) à 0,5 m de profondeur et total des sites (ZM+ZS) occupés par le zinc à 0,1 m.

Les tests de pH sur la solution porale du régolite ont montré que l'adsorption du zinc était favorisée à des pH basiques. La solution de la zone stagnante est rapidement à l'équilibre avec la calcite pour une pression de 0,1 MPa entraînant des conditions de pH basiques favorables à l'adsorption du zinc. En zone stagnante de la colonne capillaire, la solution est rapidement à l'équilibre avec la calcite pour une pression de -150 MPa, entraînant des conditions de pH légèrement plus acides qu'en contexte de référence, moins favorables à l'adsorption du zinc. Contrairement à ce qui est observé pour le zinc, la silice est quasi identique quelles que soient les colonnes étudiées (Figure 30). Cependant de façon générale, à partir de 86 jours, la concentration en sites Hfo_wSi_{tot} quasiment d'un ordre de grandeur et ceci quelle que soit la colonne et la zone étudiée. Cette diminution correspond au pic de concentration des sites Hfo_wZn_{tot} ainsi qu'avec l'augmentation du pH. Malgré l'augmentation du pH favorisant l'adsorption de la silice comme le montre la Figure 27 et la forte concentration initiale en silice dans la solution, le zinc est préférentiellement adsorbé à la surface de la goethite. L'arsenic est également une espèce dominante sur les sites d'adsorption et ceci sur toute la gamme de pH (Figure 27). En ce qui concerne la solution des colonnes à 0,1 m, le pH plus acide en zone stagnante favorise la création de sites protonés et l'adsorption anionique. L'arsenic est donc préférentiellement adsorbé en contexte capillaire (Figure 31) dans la zone stagnante de la colonne 3-1. Cette forte adsorption en zone stagnante conduit à un bilan total d'arsenic adsorbé plus important en contexte capillaire qu'en contexte de référence. La même remarque peut être faite pour les espèces carbonatées préférentiellement adsorbées à des pH plus acides favorisant la création de surface protonées comme le montre la Figure 32 avec l'adsorption préférentielle des carbonates en contexte capillaire. Cependant l'occupation des sites de surface décroît de façon proportionnelle à l'occupation des sites par l'arsenic. Le test pH réalisé précédemment montre en effet, que l'arsenic est l'espèce anionique principalement adsorbée pour cette gamme de pH. Les deux espèces rentrent ainsi en compétition pour l'occupation des sites de surface de la goethite en fonction de la variation du pH des solutions des zones stagnantes et mobiles des colonnes 3-1 et 3-2.

Comparaison sites d'adsorption Si à 0,1m de profondeur Zone mobile



Comparaison sites d'adsorption Si à 0,1m de profondeur Zone stagnante



Comparaison sites d'adsorption Si à 0,1m de profondeur TOTAL

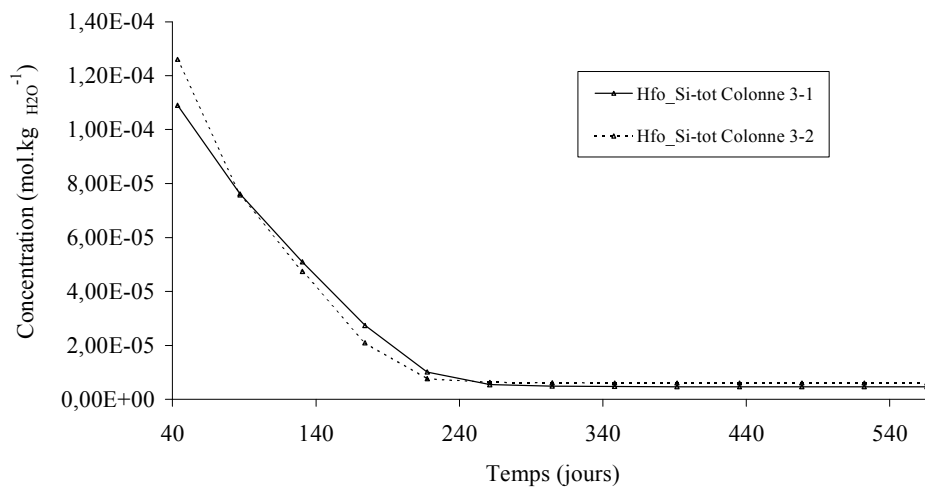
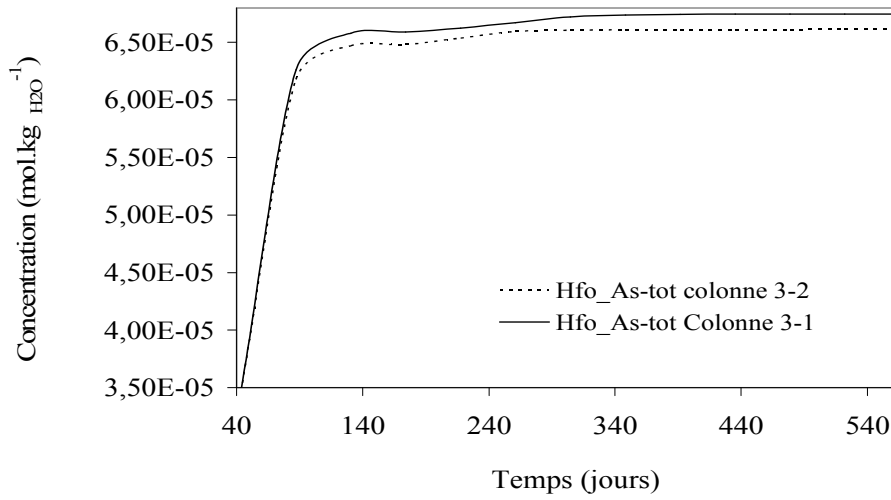
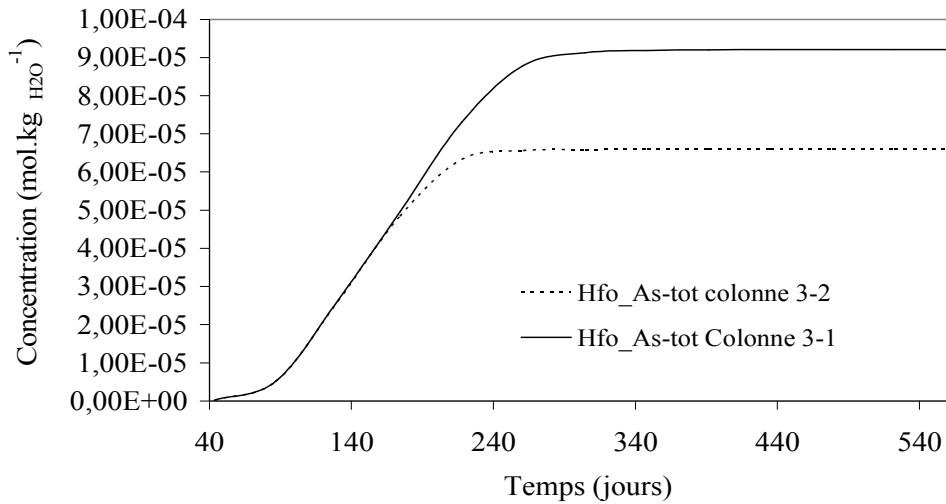


Figure 30. . Concentration en sites faibles occupés par le silicium dans les zones mobile (ZM) et stagnante (ZS) des colonnes polluées capillaire (3-1) et de référence (3-2) à 0,5m de profondeur et total des sites (ZM+ZS) occupés par le silicium à 0,1 m.

Comparaison sites d'adsorption As à 0,1m de profondeur Zone mobile



Comparaison sites d'adsorption As à 0,1m de profondeur Zone stagnante



Comparaison sites d'adsorption As à 0,1m de profondeur TOTAL

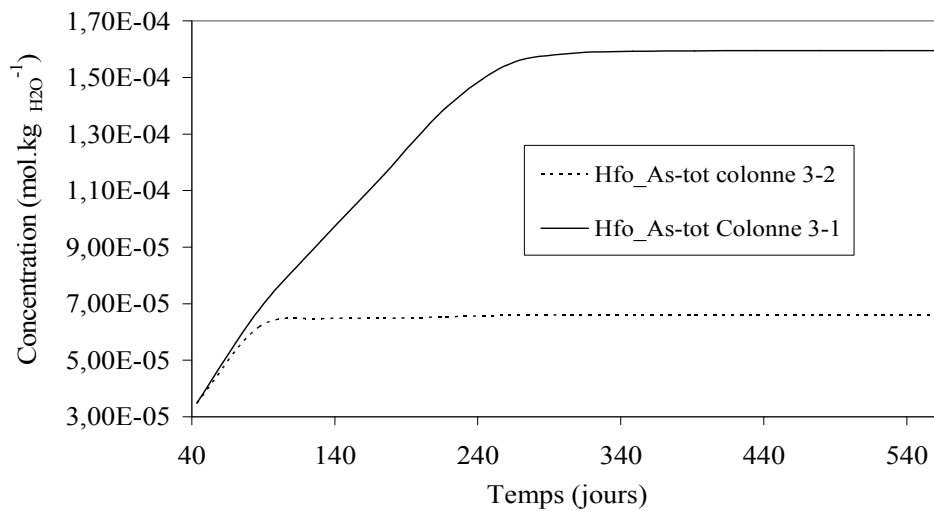
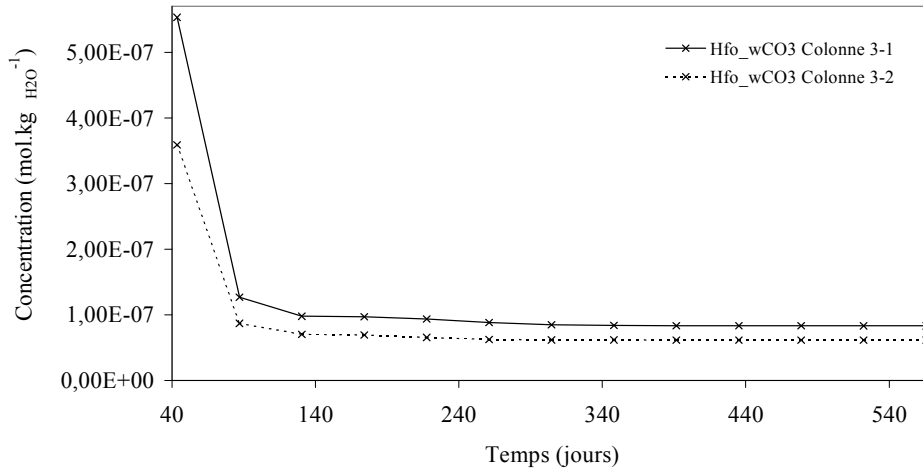
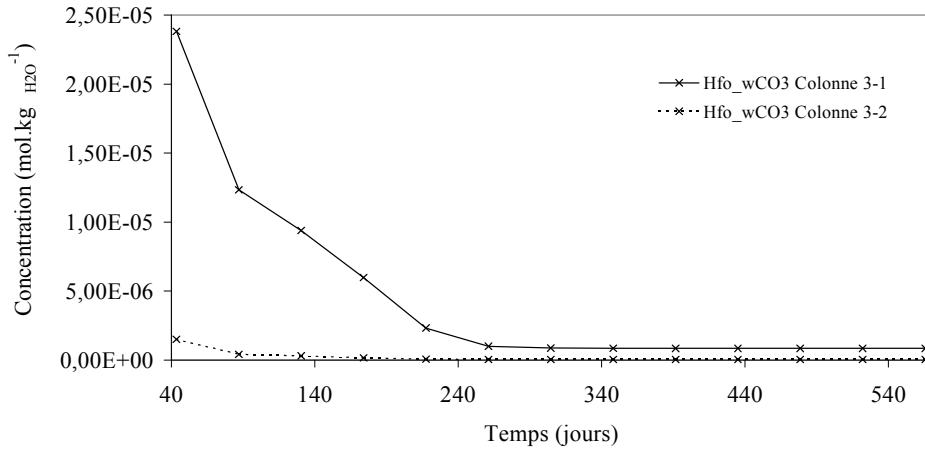


Figure 31. Concentration en sites faibles occupés par l'arsenic dans les zones mobile (ZM) et stagnante (ZS) des colonnes polluées capillaire (3-1) et de référence (3-2) à 0,5 m de profondeur et total des sites (ZM+ZS) occupés par l'arsenic à 0,1 m.

Comparaison sites d'adsorption carbonatés à 0,1m de profondeur Zone mobile



Comparaison sites d'adsorption carbonatés à 0,1m de profondeur Zone stagnante



Comparaison sites d'adsorption carbonatés à 0,1m de profondeur TOTAL

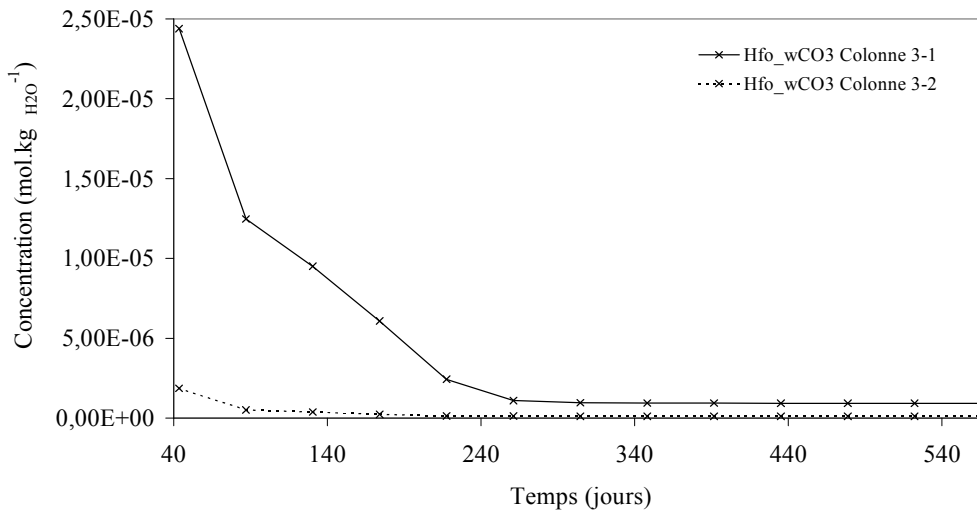
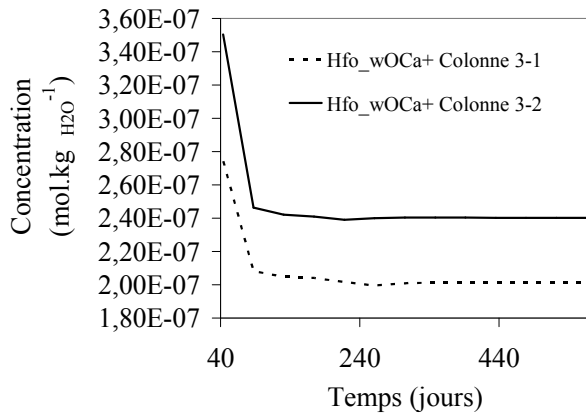


Figure 32. Concentration en sites faibles occupés par les carbonates dans les zones mobile (ZM) et stagnante (ZS) des colonnes polluées capillaire (3-1) et de référence (3-2 à 0,5 m de profondeur et total des sites (ZM+ZS) occupés par les carbonates à 0,1 m.

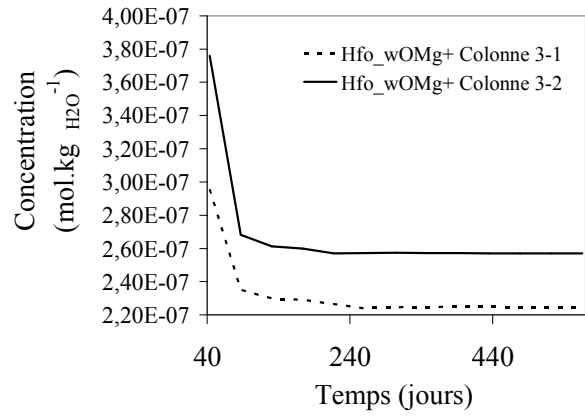
Les conditions de pH plus basiques dans la zone stagnante de la colonne de référence que dans la colonne capillaire vont favoriser la création de sites de surface négatifs et ainsi l'adsorption cationique. Ainsi on observe des concentrations de sites Hfo_wCa^+ et Hfo_wMg^+ plus élevées en contexte de référence pour la colonne 3-2 qu'en contexte capillaire pour la colonne 3-1 (Figure 33). A ceci nous pouvons ajouter que les concentrations en Mg^{2+} et en Ca^{2+} produites respectivement par l'altération de la phlogopite et de la calcite sont inférieures dans la colonne capillaire car la stabilité de ces minéraux est favorisée dans la solution de la zone stagnante soumise aux pressions capillaires variant de -150 à -32 MPa. Les concentrations en Mg^{2+} et en Ca^{2+} produites par ces conditions particulières sont inférieures aux concentrations en Mg^{2+} et en Ca^{2+} de la colonne de référence. Les concentrations en solution des ions influençant la composition des sites de surface de la goethite, il est ainsi logique d'observer des concentrations de sites Hfo_wCa^+ et Hfo_wMg^+ de la colonne 3-1 inférieurs à ceux de la colonne 3-2.

Le test de pH effectué précédemment montre qu'à partir d'un $\text{pH} = 6,5$, l'adsorption du cuivre devient effective. La Figure 34 montre en effet l'augmentation de l'adsorption de cuivre en fonction du temps, supérieure en contexte capillaire qu'en conditions de référence. Les concentrations en Hfo_wCa^+ et Hfo_wMg^+ de la colonne 3-1 inférieurs à celles de la colonne 3-2 permettent de laisser plus de sites disponibles à l'adsorption du cuivre dans la zone stagnante de la colonne capillaire. Par contre la forte occupation des sites par le cuivre dans cette colonne, inhibe l'adsorption du cadmium en contexte capillaire qui devient plus faible qu'en contexte de référence (Figure 34). L'impact de l'adsorption préférentielle de l'arsenic et du cuivre est directement répercuté sur les concentrations de ces espèces en solution de la zone mobile avec une concentration en arsenic ($5,9 \times 10^{-6} \text{ mol.kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ à 0,1m de profondeur et $t=564\text{j}$) et en cuivre ($3,9 \times 10^{-8} \text{ mol.kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ à 0,1m de profondeur et $t=564\text{j}$) inférieure à la concentration en cuivre ($4,9 \times 10^{-8} \text{ mol.kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ à 0,1m de profondeur et $t=564\text{j}$ en zone mobile) et en arsenic ($7 \times 10^{-6} \text{ mol.kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ à 0,1m de profondeur et $t=564\text{j}$) de la colonne 3-1 par rapport à la colonne 3-2 (Figure 35). Ainsi pour le zinc et le cadmium, les concentrations sont légèrement plus élevées en zone mobile de la colonne 3-1 (respectivement $5,5 \times 10^{-5}$ et $4,7 \times 10^{-8} \text{ mol.kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ à 0,1m de profondeur et $t=564\text{j}$) que pour la colonne 3-2 (respectivement $5,4 \times 10^{-5}$ et $4,5 \times 10^{-8} \text{ mol.kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ à 0,1m de profondeur et $t=564\text{j}$).

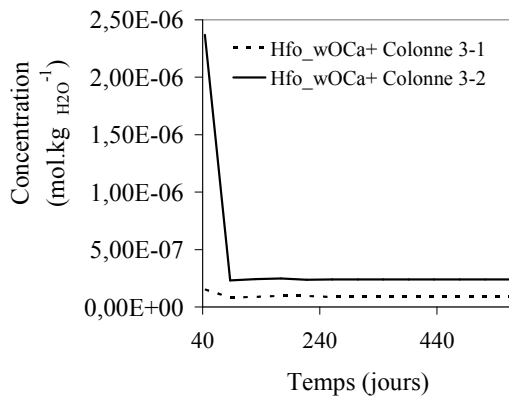
Comparaison sites d'adsorption Ca^{2+}
à 0,1m de profondeur Zone mobile



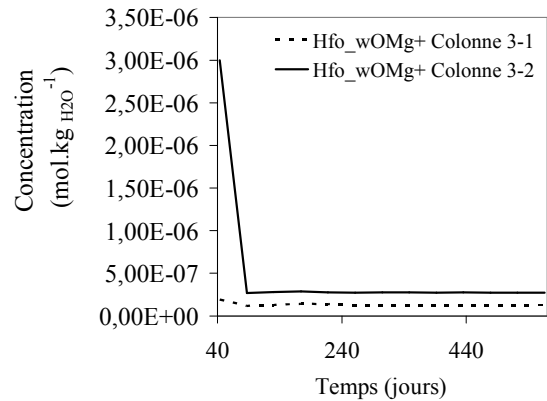
Comparaison sites d'adsorption Mg^{2+}
à 0,1m de profondeur Zone mobile



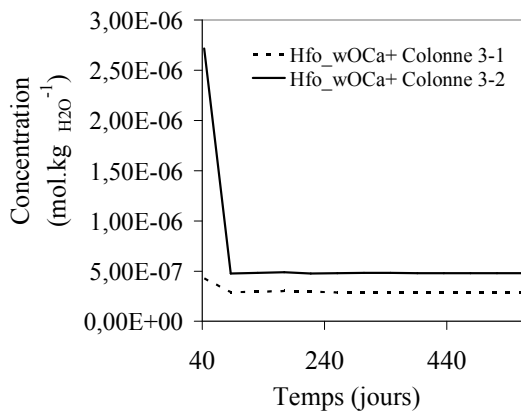
Comparaison sites d'adsorption Ca^{2+}
à 0,1m de profondeur Zone stagnante



Comparaison sites d'adsorption Mg^{2+}
à 0,1m de profondeur Zone stagnante



Comparaison sites d'adsorption Ca^{2+}
à 0,1m de profondeur TOTAL



Comparaison sites d'adsorption Mg^{2+}
à 0,1m de profondeur TOTAL

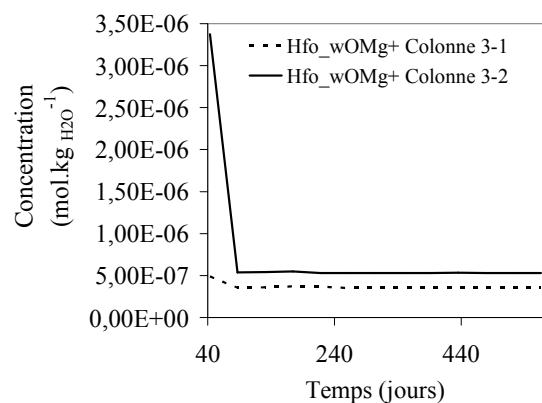
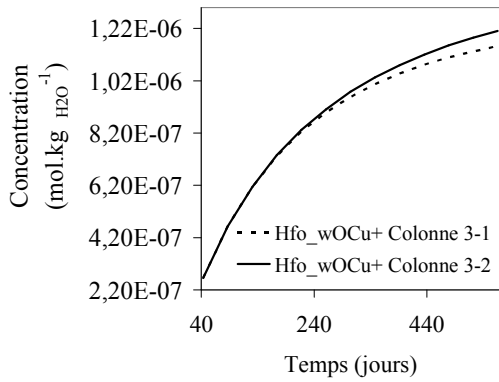
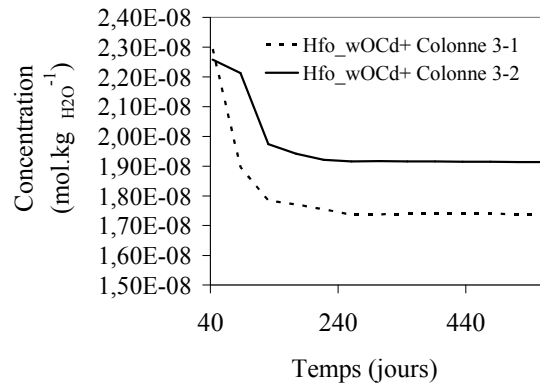


Figure 33. Concentration en sites faibles occupés par Ca^{2+} et Mg^{2+} dans les zones mobiles (ZM) et stagnantes (ZS) des colonnes polluées capillaire (3-1) et de référence (3-2) à 0,5 m de profondeur et total des sites (ZM+ZS) occupés par Ca^{2+} et Mg^{2+} à 0,1 m.

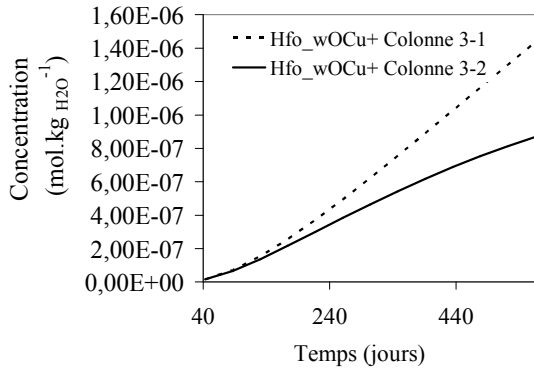
Comparaison sites d'adsorption Cu^{2+}
à 0,1m de profondeur Zone mobile



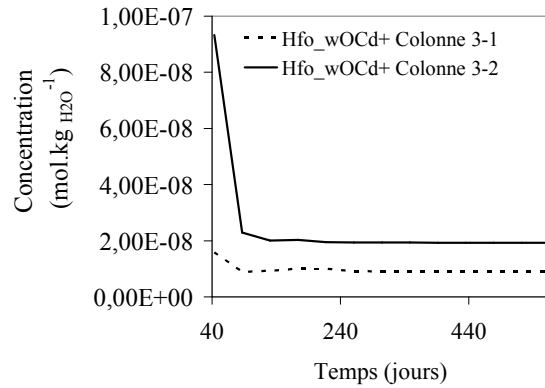
Comparaison sites d'adsorption Cd^{2+}
à 0,1m de profondeur Zone mobile



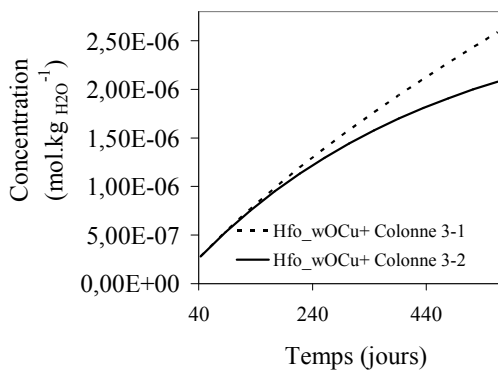
Comparaison sites d'adsorption Cu^{2+}
à 0,1m de profondeur Zone stagnante



Comparaison sites d'adsorption Cd^{2+}
à 0,1m de profondeur Zone stagnante



Comparaison sites d'adsorption Cu^{2+}
à 0,1m de profondeur TOTAL



Comparaison sites d'adsorption Cd^{2+}
à 0,1m de profondeur TOTAL

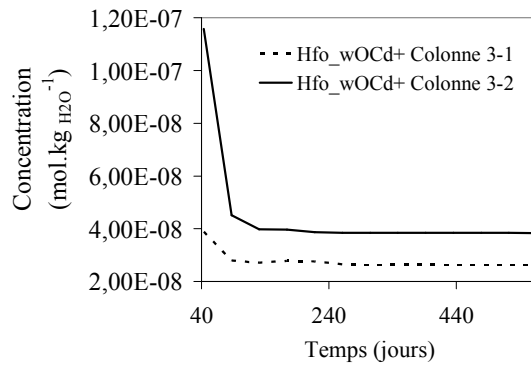
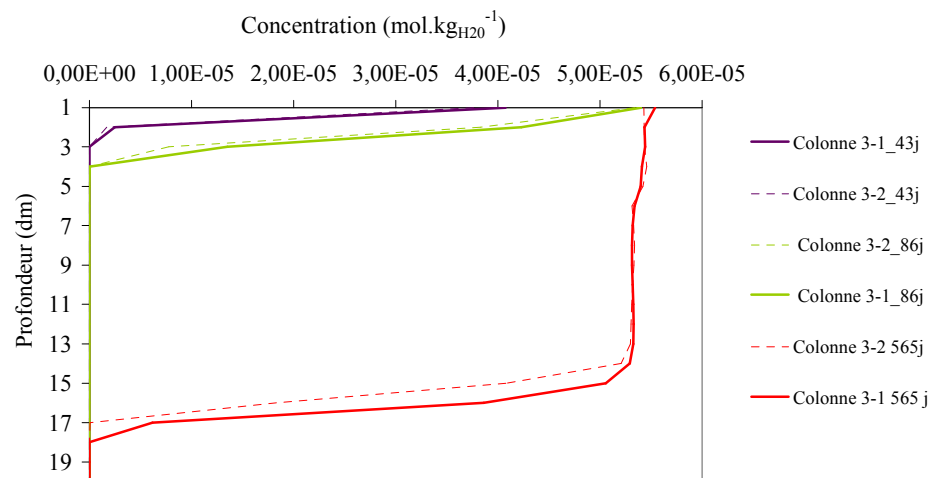
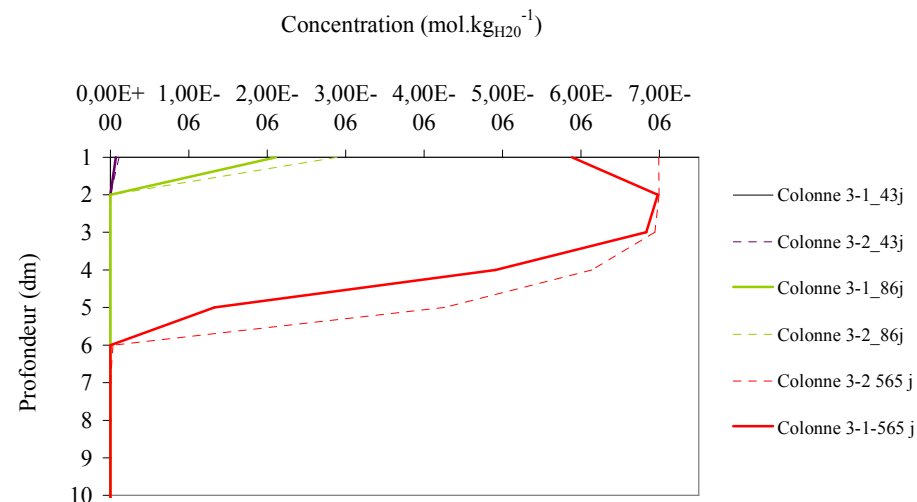


Figure 34. Concentration en sites faibles occupés par Cu^{2+} et Cd^{2+} dans les zones mobiles (ZM) et stagnantes (ZS) des colonnes polluées capillaire (3-1) et de référence (3-2 à 0,5 m de profondeur et total des sites (ZM+ZS) occupés par Cu^{2+} et Cd^{2+} à 0,1 m.

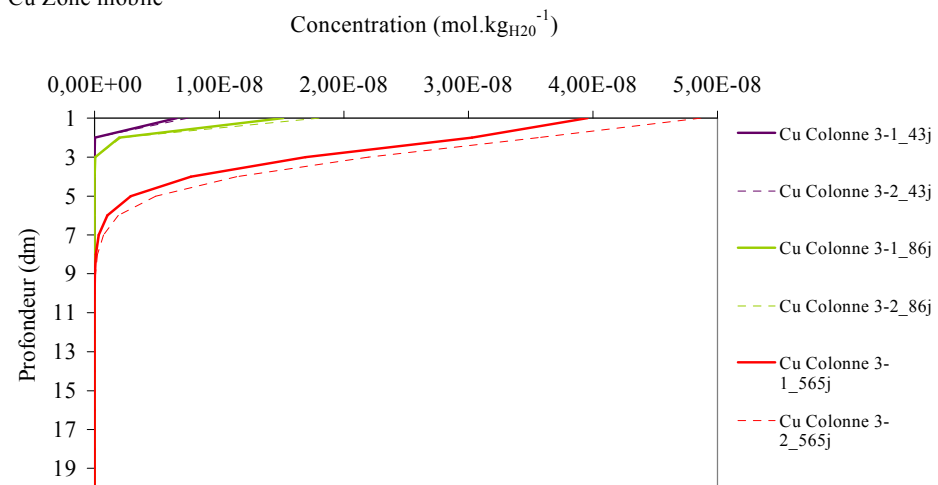
Zinc Zone mobile



Arsenic Zone mobile



Cu Zone mobile



Cd Zone mobile

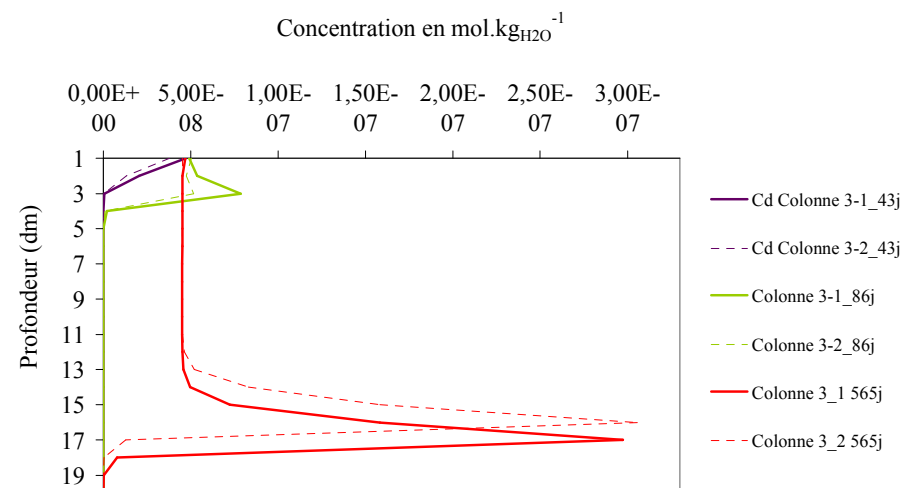


Figure 35. Concentration en zinc, arsenic, cuivre et cadmium dans la zone mobile des colonnes polluées capillaire (3-1) et de référence (3-2 en fonction de la profondeur et du temps.

6.2. Conclusion

L'étude des complexations de surface a permis de mettre en évidence l'influence de la capillarité sur la rétention des polluants dans la colonne 1 D à double porosité soumise de façon constante à l'infiltration d'une solution chargée en arsenic, zinc, cuivre et cadmium. La composition des sites de surfaces en contexte capillaire diffère de celle observée en contexte de référence. Ces différences de compositions sont engendrées par plusieurs effets causés directement ou indirectement par l'imposition de la pression capillaire dans le compartiment immobile de la colonne à double porosité :

- ✓ La diminution du pH en zone stagnante causée par la mise à l'équilibre de la solution soumise à une pression de -150 à -32 MPa en fonction de la profondeur avec la calcite isobare moins soluble que la calcite en contact avec une solution soumise à une pression de $0,1$ MPa
- ✓ La diminution de solubilité de la calcite en contexte capillaire (Zone stagnante) entraînant la diminution des espèces dissoutes Ca^{2+} et HCO_3^-
- ✓ Le couplage diffusif zone mobile/zone stagnante permettant l'export des solutés d'une zone à l'autre, export créé par le gradient de concentration entretenu par la différence de solubilité des minéraux entre la solution de la zone mobile à $0,1$ MPa et les solutions des zones stagnantes à des pressions variant entre -150 à -32 MPa
- ✓ Importance du rapport de volumes d'eau entre zone stagnante et zone mobile pour l'export de solutés
- ✓ Variation du log K de complexation de surface en fonction de la succion imposée à la solution.

Ces mécanismes sont responsables des différences de compositions de surface de la goethite des colonnes polluées capillaire et de référence. Ces mécanismes s'amorçant dans la zone stagnante de la colonne, l'effet est beaucoup plus marqué pour les compositions de surface de la zone stagnante soumise à la pression capillaire. Ainsi les espèces majoritairement adsorbées telles que le zinc et l'arsenic représentent respectivement $64,4$ % et 33 % de la surface de la goethite en zone stagnante de la colonne de référence à $0,1$ m en fin de modélisation contre $48,7$ et 46 % de la surface de la goethite en zone stagnante de la colonne soumise aux pressions capillaires (Figure 36)

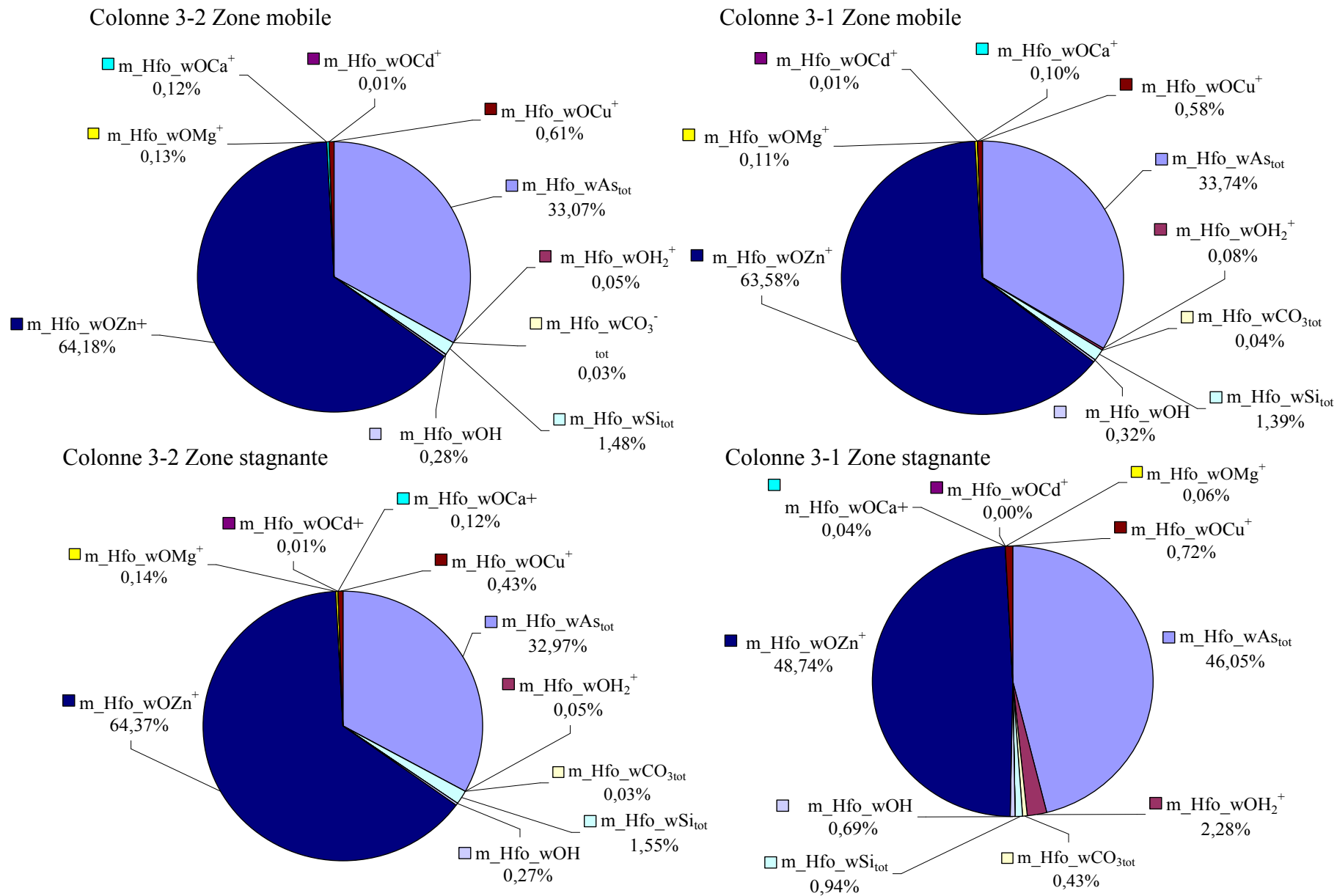


Figure 36. Composition des sites de surface de la goethite à 0,1 m de profondeur à t= 564 jours pour les colonnes polluées capillaire (3-1) et de référence (3-2).

La zone stagnante de la colonne capillaire est donc beaucoup plus rétentrice du point de vue de l'arsenic par rapport aux conditions de référence et beaucoup moins vis à vis du zinc.

Cette différence de propriétés d'adsorption est principalement due à la différence de pH étant d'environ une unité entre les solutions des zones stagnantes des colonnes polluées capillaire et de référence. Il faut bien garder en tête que ces colonnes sont issues d'un système simulé mais qui nous permet d'avoir une idée de l'importance de l'influence des paramètres capillaires sur les bilans globaux de transferts au sein d'un profil de sol. Si l'on se reporte au test pH réalisé plus haut, une différence d'une unité pH « déplacée » sur la gamme de pH imposée peut avoir de multiples conséquences sur la composition des sites de surface et ainsi sur le largage des espèces polluantes dans la solution de la zone mobile (Figure 37).

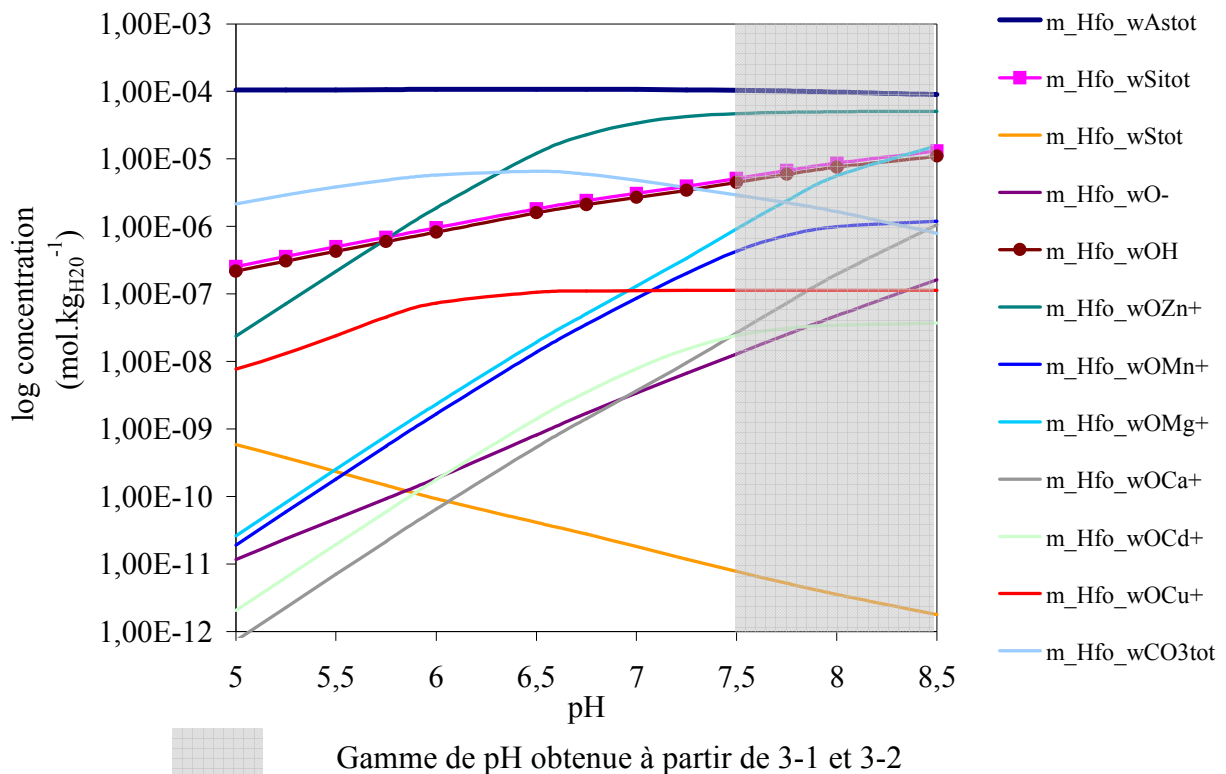


Figure 37. Spéciation de surface des hydroxydes de fer dans la solution porale du régolite selon les conditions de pH à 25°C, 0,1 MPa

Ainsi si on se concentre par exemple sur la rétention du cuivre, une différence d'une unité pH entre 6 et 5 entraîne une diminution de la concentration en cuivre à la surface de la goéthite d'un ordre de grandeur. De la même façon entre les pH 5,5 et 6,5, le zinc ne devient plus majoritaire et les carbonates, la silice et la création de sites de surface neutre deviennent dominants à la surface de la goéthite.

Ces simulations n'ont pas permis d'obtenir des chroniques de résultats dépassant les 600 jours. En effet les itérations numériques d'autant plus conséquentes dans les modélisations de transport réactif soumis aux lois cinétiques et aux particularités physiques d'une double porosité et l'utilisation d'un système physico-chimique conceptuel tel que nous l'avons proposé, aussi proche de la réalité soit-il, ne converge plus à partir d'un certain pas de temps. Malgré le temps limité de modélisation, les résultats sont en accord avec un impact non négligeable des effets capillaires sur la rétention des polluants dans le cas de transferts dans un sol à double porosité.

7. Synthèse

La colonne 1D à double porosité PHREEQC donne un bon départ pour l'intégration des propriétés thermodynamiques de solutions capillaires affectées à la zone stagnante.

Les résultats sur la stabilité des minéraux en contexte capillaire, sont en accord avec l'étude des profils latéritiques inversés étudiés au chapitre 1 où la stabilité de la kaolinite est favorisée en surface par les conditions capillaires (Tardy et Nahon, 1985 ; Tardy et Novikoff, 1988 ; Trolard et Tardy, 1987, 1989 ; Furian *et al.*, 2002). Le rôle de la double porosité couplée à la capillarité montre que l'effet capillaire mis en évidence par les simulations en batch réalisées en chapitre 3 n'a pas forcément le même impact sur la stabilité des minéraux en zone mobile. Ainsi pour la calcite, les effets vont dans le sens opposé à la stabilité dans la zone mobile alors que la calcite est stable en zone stagnante soumise à la capillarité. Ceci est le résultat de l'effet cumulé de la diffusion zone mobile/immobile et du pH imposé par l'équilibre avec la calcite en zone stagnante soumise à la succion. Plassard *et al.* (2000) ont à ce propos déterminé que la capacité de rétention des métaux (Zn, Cd, Pb) en milieu carbonaté comparée en batchs et en colonnes de sol non saturées en eau est difficilement interprétable par les données thermodynamiques et les réactions cinétiques seules. Ils attribuent ainsi ces différences aux écoulements préférentiels dans les expériences de colonnes favorisant l'élution des métaux sans pour autant le justifier de façon quantitative. L'introduction de cette composante carbonatée tamponnant le pH de la solution de la colonne est la principale cause des différences de pH observés entre les colonnes polluées 3-1 et 3-2. Ces résultats concordent avec ceux obtenus par Février (2001) qui observe une influence maximale de la cinétique chimique de dissolution de la calcite et de la cinétique physique d'échange entre zone mobile et immobile d'une colonne à double porosité sur la rétention des métaux tels que le zinc, au cours de leur transfert dans la colonne pour les écoulements en conditions non saturées.

Jusqu'ici, l'observation des variations de concentrations en solutés dans les zones à écoulements préférentiels ont été mis en évidence par les différences de surface spécifiques et de temps de résidence provoqués par ces hétérogénéités porales (Richards et Kump, 2003 ; O'Brien *et al.*, 2004 ; Gérard *et al.*, 2003). A ceci nous pouvons maintenant intégrer le rôle de la capillarité comme moteur du gradient de concentration des espèces chimiques induit par les différences de stabilité des minéraux entre zone mobile et zone immobile soumises à des potentiels matriciels différents. Même aux faibles volumes d'eau imposés en zone stagnante

(72 l.m⁻³ de sol en zone stagnante contre 430 l.m⁻³ en zone mobile) on distingue donc l'effet capillaire.

Ces simulations numériques mettent également en évidence le fait que les cinétiques sont directement influencées par l'imposition de la succion qui conduit soit à l'accélération du taux de précipitation soit à sa diminution. Ce résultat est d'ailleurs en accord avec les mécanismes de piégeage des grains de sables exposé par Shearman (1981) détaillé au chapitre 3.

En milieu naturel il est généralement difficile d'apprécier la capacité filtrante du sol. L'estimation du retard à l'écoulement de certains polluants est difficile à mettre en oeuvre avec des tests de traceurs classiques non réactifs qui ne prennent pas en compte les effets géochimiques réactionnels tels que la complexation de surface et mécanismes de co-précipitations mis en jeu dans les interactions métaux-minéraux. Les retards à l'écoulement dans le cas de prise en compte des mécanismes de sorption sont généralement attribués aux effets cinétiques causés par les différentes vitesses des eaux porales en milieu hétérogène (Shimajima et Sharma, 1995). L'introduction de la composante capillaire jouant sur les logs K de spéciation de surface et sur les équilibres minéraux-solution capillaire entraîne la variation des compositions de surface par rapport à une eau à une pression de 0,1 MPa. L'étude de la complexation à la surface des hydroxydes de fer, du zinc, du cadmium, du cuivre et de l'arsenic dans le cadre de la simulation numérique de l'écoulement en colonne 1D double porosité affectée à un système d'altération de régo-lite auquel nous avons ajouté une composante carbonatée, a permis de mettre en évidence cette influence indirecte de la capillarité sur la composition des sites de surfaces dépendant des conditions de pH et de concentration des ions en solution et de disposer ainsi d'un outil permettant d'évaluer de façon quantitative la capacité de rétention des métaux polluants dans la matrice fine du sol soumise aux conditions de non saturation (pressions capillaires).

L'adsorption des métaux dans cette étude a été uniquement considérée à la surface des hydroxydes de fer. Dans les milieux riches en carbonates, la calcite offre des moyens de rétention directe, par adsorption sur sa surface et indirecte, par précipitation de phases solides carbonatées (Février, 2001). Les futures modélisations ont ainsi tout intérêt à prendre en compte, les mécanismes d'adsorption directe des métaux divalents à la surface de la calcite comme le zinc et le cadmium (Zachara *et al.*, 1991), ainsi que les mécanismes de coprecipitation des métaux afin de caractériser l'effet induit par la capillarité sur la rétention des métaux polluants en ZNS. En effet, il existe un continuum entre adsorption et précipitation de surface (Stumm, 1992). La phase de précipitation peut faire place à une phase de recristallisation pendant lequel le soluté peut être intégré au réseau cristallin et conduisant

ainsi à la formation des solutions solides (Davis *et al.*, 1987). L'introduction de la variation des constantes de dissolution en fonction de la pression capillaire pour la précipitation du zinc à la surface de la calcite par exemple, en fonction des conditions de solubilité du solide de zinc carbonaté (Zachara *et al.*, 1989), peut amener ainsi à une meilleure interprétation de la capacité de rétention en milieu capillaire.

De plus, l'étude des conditions d'aération des milieux à forts contrastes de conditions de saturation en eau par Greslowiak *et al.* (2005), a mis en évidence que le passage drastique des conditions de saturation en eau aux conditions de non saturation cause des changements géochimiques incluant la rapide oxydation des sulfures et la dissolution de calcite présents dans le système. L'hétérogénéité chimique du sédiment et les conditions d'écoulements hétérogènes semblent être responsable du chemin redox non uniforme. L'impact de la capillarité sur les conditions redox serait également important à déterminer car les processus de purification pendant l'infiltration de l'eau sont causés par la biodégradation des substances organiques fortement dépendantes du redox.

Conclusion Générale

Conclusion générale

La difficulté du concept capillaire dans les sols réside surtout dans le changement d'échelle des propriétés capillaires entre le pore et le profil de sol. Les courbes de rétention ont permis d'intégrer la pression capillaire du pore au profil de sol et surtout d'associer un volume d'eau (teneur en eau θ) à une succion donnée, ce qui est une information indispensable pour quantifier l'influence potentielle de la capillarité. La modélisation des courbes de rétention en eau est le meilleur outil pour accéder aux quantités d'eau en zone non saturée. Le modèle $\Psi(\theta)$ et $K(\theta)$ de Rossi et Nimmo (1994) permet actuellement de calculer ces teneurs en eau capillaire et d'estimer les valeurs des conductivités hydrauliques dans la gamme de fortes succions. Le potentiel matriciel dépendant des forces capillaires et des forces d'adsorption, les potentiels $\Psi_{c(spi)}$ et Ψ_{min} permettent de borner le domaine strictement capillaire pour lequel la thermodynamique particulière de l'eau capillaire peut jouer un rôle. Le passage en revue des mesures de forts potentiels matriciels enregistrés dans les sols a également montré que les volumes d'eau calculés correspondant peuvent atteindre des valeurs avoisinant la dizaine de litres par m^3 de sol, et ainsi participer au transfert de masse en profondeur.

L'expression des paragenèses « anormales » aussi bien à l'échelle du profil de sol qu'au sein d'un même horizon a permis d'insister sur le caractère discontinu des niveaux capillaires, à la fois en terme de localisation pratique, mais aussi d'intensité de la succion à travers de possibles hétérogénéité d'HR. Celle-ci peut d'ailleurs être évaluée, au moins pour l'instant en laboratoire, par un nouvel outil, le sonomètre. Son utilisation permet de caractériser l'existence de l'eau (capillaire) métastable dans le milieu et permettrait d'explorer de manière un peu plus « physique » l'état de l'eau en divers points du même milieu poreux.

L'approche capillaire utilisée dans ce travail ouvre de nouvelles perspectives d'interprétation des phénomènes de transferts de masse en ZNS. Le passage de l'échelle du pore à l'échelle macroscopique du terrain grâce à l'intégration de la vision capillaire dans les outils de modélisation classiques est réalisé à l'aide du modèle à double porosité de van Genuchten et Wierenga. Ce modèle utilisé dans PHREEQC sous la forme d'un milieu double porosité

intègre ici les particularités thermodynamiques capillaires dans un modèle de représentation classique de transfert en colonne 1D entre zone microporale (faible volumes d'eau et pression capillaire) avec une partie macroporale expression de la zone saturée en eau, moteur de l'export des solutés vers l'aquifère.

Les résultats de simulation des colonnes mettent ainsi en évidence l'effet de la capillarité sur la stabilité des minéraux, la vitesse des réactions et la complexation de surface, consistant avec les observations naturelles de terrain. La géochimie de la ZNS est actuellement étudiée par la thermodynamique classique en prenant en compte les effets d'écoulements préférentiels sur les transferts de masse. Nous pouvons maintenant intégrer le rôle de la capillarité comme moteur de modification de la géochimie des solutions porales de la ZNS.

Ces conclusions permettent d'envisager un certain nombre de perspectives. Dans un premier temps, il s'agirait d'affiner les simulations en déterminant l'impact de la capillarité sur des systèmes chimiques naturels bien spécifiques tels que les systèmes carbonaté, systèmes granitiques, systèmes gneissique, etc, afin de comprendre les effets capillaires propres à chaque système chimique. Les paramètres hydrauliques de chaque système chimique telles que la pluviométrie, la vitesse de percolation, le rapport d'eau mobile/eau immobile, doivent également être bien pris en compte dans ces modèles.

L'utilisation d'un logiciel tel qu'HYDRUS-2D couplé aux calculs géochimiques de PHREEQC permettrait de ne pas limiter l'intégration des données capillaires à la double porosité mais de pouvoir utiliser ces données dans un logiciel spécifique aux propriétés hydraulique de la ZNS.

Ces résultats permettent de disposer d'un nouvel outil dans le traitement du transfert des espèces chimiques en milieu finement poreux et permet ainsi une application directe dans divers domaines industriels et environnementaux. L'approche a été développé pour renouveler les études de transfert de polluants dans les sols, problème environnemental complexe qui dépasse largement le cadre de la capillarité. Néanmoins, une compréhension approfondie du couplage zone mobile / zone immobile est certainement une clé de modélisation à ouvrir. Au-delà, la même trame peut être appliquée en effet à l'étude du comportement de solutions vis-à-vis des matériaux poreux industriels. En prenant en compte les effets de salinités des solutions, les effets capillaires pourraient être étudiés dans le cas des détériorations engendrées par la précipitation des sels dans les matériaux de construction et également dans l'étude de la purification des gaz dans les matériaux de silice microporeux. A

plus grande échelle, les effets de taille de pores dans les milieux saturés finement poreux, comme ceux choisis pour le stockage de déchets nucléaires, font appel à maints concepts communs avec l'approche capillaire. A la même échelle, le problème du stockage de gaz dans les zones non saturées mondiales, spécialement celles des zones arides et semi-arides, pourraient modifier drastiquement les bilans géochimiques des grands cycles, comme celui du CO₂ par exemple.

Bibliographie

A

- Appelo, C.A.J., Verweij, E. and Schäfer, H. (1998) A hydrogeochemical transport model for an oxidation experiment with pyrite/calcite/exchangers/organic matter containing sand. *Appl. Geochem.* 13, 257-268.
- Andraski, B. (1997) Soil-water movement under natural-site and waste-site conditions: A multiple-year study in the Mojave Desert, Nevada. *Water Resour. Res.* 33, 1901-1916.
- Azaroual, M., Durst, P., Menjot, A. (2004) Modélisation thermocinétique des effets de l'injection des gaz acides (CO₂ et H₂S) dans un réservoir carbonaté. Rapport final BRGM/RC-53410, 75p.

B

- Basile, A., Ciollaro, G., Coppola, A. (2003) Hysteresis in soil water characteristics as key to interpreting comparisons of laboratory and field measured hydraulic properties. *Water Resour. Res.* 39, 1355.
- Benavente, D., Garcia del Cura, M. A., Garcia-Guinea, J., Sanchez-Moral, S., Ordonez, S. (2004) Role of pore structure in salt crystallisation in unsaturated porous stone, *J. Crystal Growth*, 260, 532-544.
- Belzile, N., Tessier, A. (1990) Interaction between arsenic and iron oxyhydroxydes in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 54, 103-109.
- Boving, B. T., Grathwohl, P. (2001) Tracer diffusion coefficients in sedimentary rocks : correlation to porosity and hydraulic conductivity. *J. Cont. Hyd.* 53, 85-100.
- Brooks, R.H., Corey, A.T. (1966) Properties of porous media affecting fluid flow. *J. Irrig. Drain. Div. ; Am. Soc. Civil Eng.* 92, 61-88.
- Bruce, R. R., Luxmoore, R. J. (1986) Water retention : Field methods. In : Klute, A. (Ed.), *Methods of Soils Analysis : Part I. Physics and Mineralogy Methods.* Klute, A., Madison,

Wisconsin, USA. American Society of Agronomy, Inc., Soil Science Society of America, Inc.

Buckingham, E. (1907) Studies on the movement of soil moisture. US Dept Agr., Bur. Soils Bull. 38, 1-61.

Bulut R., Lytton R., Wray. W. (2001) Soil suction measurements by Filter Paper. 115, 243-261.

C

Campbell, G.S., Shiozawa, S. (1992) Prediction of hydraulic properties of soils using particle-size distribution and bulk density data. In M.Th. van Genuchten et al. (ed.) Indirect methods for estimating the hydraulic properties of unsaturated soils. University of California, Riverside, CA. p. 317–328.

Carsel, R. F., Parrish, R. S. (1988) Developing joint probability distributions of soil water retention characteristics. Water Resour. Res. 24, 755-769.

Childs, E. C. (1947) The water table equipotentials and streamlines in drained land. Soil Sci. 63, 361-376.

Childs, E. C., Collis-George, N. (1950) The permeability of porous materials. Proc. R. Soc. London Ser. A. 201, 292-405.

Chuarev, N. V. (2000) Liquid and vapor flows in porous bodies. Topics in chemical engineering, vol. 13. Gordon and Breach Science Publishers Amsterdam.

Cochard, H. (1991) Vulnerability of several conifers to air embolism. Tree Physiol. 11, 73-83.

Coppola, A. (2000) Unimodal and bimodal description of hydraulic properties for aggregated soils. Soil Sci.Soc.Am.J. 64, 1252-1262.

Corey, A. T. (1977) Mechanics of heterogeneous fluids in porous media. Ft. Collins, CO: Water Resources Publications.

Criaud, A., Fouillac, C. (1986) Study of CO₂-rich thermomineral waters from the central French massif. 2. Behavior of some trace-metals, arsenic, antimony and germanium. Geochim. Cosmochim. Acta. 50, 1573–1582.

Cruziat, P., Améglio, T., Cochard, H. (2001) La cavitation : un mécanisme perturbant la circulation de l'eau chez les végétaux. Mec. Ind. 2, 289-298.

Cuisinier, O. (2002) Comportement hydromécanique des sols gonflants compactés. Thesis / PhD, Laboratoire Environnement Géomécanique & Ouvrages LAEGO, Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL.

D

Davis, J. A., Fuller, C. C., Cook, A. D. (1987) A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: Adsorption of Cd^{2+} and subsequent solid solution formation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 51, 1477-1490.

Doussan, C., Jouniaux, L., Thony, J.L. (2002) Variations of self-potential and unsaturated water flow with time in sandy loam and clay loam soils. *J. of Hyd.* 267, 173–185.

Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M. (1987) Development of a Data Base for Modelling Adsorption of Inorganics on Iron and Aluminum Oxides. *Environmental Progress.* 6, 133-137.

Dzombak, D.A, Morel, F.M.M. (1990) Surface complexation modeling. *Hydrous ferric oxide.* John Wiley & Sons, 393 p.

Du Gardin B., Grimaldi M., Lucas Y. (2002) Effets de la déshydratation sur les sols du système ferralsol-podzol d'Amazonie centrale. Reconstitution de la courbe de désorption d'eau à partir de la porosimétrie au mercure. *Bull.Soc.géol.France*, 173, 113-128.

Duchaudour, P. (2001) Introduction à la science du sol. Sol, végétation, environnement. 6ième édition de l'Abrégé de pédologie. Dunod éditions, Sciences de la nature et de la vie, France. 331p.

F

Fernández., D. P., Goodwin, A. R. H., Lemmon, E. W., Levelt Sengers, J. M. H., Williams, R. C. (1997) *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 26, 1135-1169.

Février, L. (2001) Transfert d'un mélange Zn-Cd-Pb dans un dépôt fluvio-glaciaire carbonaté. Approche en colonnes de laboratoire. Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

- Flint, A. L., Campbell, G.S., Ellet, K. M., Calissendorff, C. (2002) Calibration and temperature correction of heat dissipation matric potential sensors. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 1439-1445.
- Flühler, H., Durner, W., Flury, M. (1996) Lateral solute mixing processes—a key for understanding field-scale transport of water and solutes. *Geoderma* 70, 165–183.
- Forbes, J. (1998) Air temperature and relative humidity study: Torgac cave, New Mexico. *J of. Cave and Karst Studies.* 60, 27-32.
- Fouillac, C., Michard, G., Bocquier, G. (1977) Une méthode de simulation de l'évolution des profils d'altération. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 41, 207-213.
- Fuller, C.C., Davis, J.A., Waychunas, G.A. (1993) Surface chemistry of ferrihydrite : Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 57, 2271-2282.
- Furian, S., Barbiéro, L., Boulet, R., Curmi, P., Grimaldi M., Grimaldi, C. (2002) Distribution and dynamics of gibbsite and kaolinite in an oxisol of Serra do Mar, southeastern Brazil. *Geoderma.* 106, 83-100.
- Fritz, B., Tardy, Y. (1973) Etude thermodynamique du système gibbsite, quartz, kaolinite, gaz carbonique. Application à la genèse des podzols et des bauxites. *Sci. Geol., Bull,* 26, 339-367.
- Fritz, B. (1975) Etude thermodynamique et modélisation des réactions entre minéraux et solutions. Application à la géochimie des altérations et des eaux continentale: Strasbourg, University of Louis Pasteur. 152 p.
- Fuentes, J., Flury, M., Bezdicek, D. (2004) Hydraulic properties in silt loam soil under natural prairie, conventional till, and no-till. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68, 1679-1688.
- Furian, S., Barbiéro, L., Boulet, R., Curmi, P., Grimaldi M., Grimaldi, C. (2002) Distribution and dynamics of gibbsite and kaolinite in an oxisol of Serra do Mar, southeastern Brazil. *Geoderma.* 106, 83-100.

G

- Gamerding, A.P., Wagenet, R.J., van Genuchten, M.Th (1990) Application of two-site/two-region models for studying simultaneous nonequilibrium transport and degradation of pesticides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54, 957-963.

- Gardner, W., Israelsen, O. W., Edlefsen, N. E., Clyde, H. (1922) The capillary potential function and its relation to irrigation practice. *Phys. Rev.* 20, 196.
- Gardner, W. R., Mayhugh, M. S. (1958) Solutions and tests of the diffusion equation for the movement of water in soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 22, 197-201.
- Gardner, W. R. (1960) Dynamic aspects of water availability to plants. *Soil Sci.* 89, 63-73.
- Gérard, F., Ranger, J., Ménétrier, C., Bonnaud, P. (2003) Silicate weathering mechanisms determined using soil solutions held at high matric potential. *Chem. Geol.* 202, 443–460.
- Grenthe, I., Stumm, W., Laaksuharju, M., Nilsson, A. C., Wikberg, P. (1992) Redox potentials and redox reactions in deep groundwater systems. *Chem. Geol.* 98, 131-150.
- Greskowiak, J., Prommer, H., Massmann, G., Johnston, C. D., Nützmann, G., Pekdeger, A. (2005) The impact of variably saturated conditions on hydrogeochemical changes during artificial recharge of groundwater. *Appl. Geochem.* 20, 1409-1426.

H

- Hillel, D., Warrick, A. W., Baker, R. S., Rosenzweig, C. (1998) *Environmental soil physics*. San Diego, CA, United States (USA). Academic Press.
- Hölttä, T., Vesala, T., Nikinmaa, E., Perämäki, M., Siivola, E., Mencuccini, M. (2005) Field measurements of ultrasonic acoustic emissions and stem diameter variations. New insight into the relationship between xylem tensions and embolism. *Tree Physiol.* 25, p. 237-243.

I

- Iwata S., Tabuchi T., Warkentin B. P. (1995) *Soil-water interactions; mechanisms and applications*. New York [u.a.], United States (USA). Dekker.

J

- Jain, A., Raven, K.P., Loeppert, R.H. (1999) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite : Surface charge reduction and net OH⁻ release stoichiometry. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1179-1184

- Jarvis, N.J. (1998) Modeling the impact of preferential flow on nonpoint source pollution. In: Selim, H.M., Ma, L. (Eds.), *Physical Nonequilibrium in Soils: Modeling and Application*, Ann Arbor Press, Chelsea, MI, pp. 195–221.
- Johnson, J. W., Oelkers, E. H., Helgeson, H. C. (1992) SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals gases and aqueous species from 1 to 5000 bars and 0° to 1000°C. *Comp.Geosci.* 18, 899-947.

K

- Kara, R. (1998) Mesures in situ des très faibles perméabilités. Contribution à l'amélioration des méthodes de mesure par expérimentation en vraie grandeur et modélisation numérique. Institut national polytechnique de Lorraine. pp.183.
- Kikuta, S. B., Lo Gullo, M. A., Nardini, A., Richter, H., Salleo, S. (1997) Ultrasound acoustic emissions from dehydrating leaves of deciduous and evergreen trees. *Plant Cell Environ.* 20, 1381-1390.
- Köhne, J., M., Köhne, Simunek, J. (2006) Multi-process herbicide transport in structured soil columns: Experiments and model analysis. *J. Contam. Hydrol.* 85, 1-32.
- Klute, A. (1986) Water retention : Laboratory methods. In : Klute, A. (Ed.), *Methods of Soils Analysis : Part I. Physics and Mineralogy Methods*. Klute, A., Madison, Wisconsin, USA. American Society of Agronomy, Inc., Soil Science Society of America, Inc.
- Kronberg, B., Fyfe, W., Mc Kinnon, B., Couston, J., Stilianidi Filho, B., Nash, R. (1982) Model for bauxite formation: Paragominas (Brazil). *Chem. Geol.* 35, 311-320.

L

- Lang, A. R. G. (1967) Osmotic coefficients and water potentials of sodium chloride solutions from 0–40 C. *Australian J. Chem.* 20, 2017–2023.
- Lasaga, A. C. (1984) Chemical kinetics of water-rock interactions. *Journal of Geophysical Research B* 89, B6, 4009-4025.
- Lasaga, A. C., Soler, J. M., Ganor, J., Burch, T. E., Nagy, K. L. (1994) Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 2361-2386.

- Lasaga, A. C. (1995) Fundamental approaches to describing mineral dissolution and precipitation rates. In *Reviews in Mineralogy Volume 31: Chemical Weathering Rates of Silicate 55 Minerals* (eds. A. F. White and S. L. Brantley). Mineralogical Society of America, Washington, D.C. pp. 23-86.
- Lasaga, A. C. (1998) *Kinetic Theory In the Earth Sciences*. Princeton University Press, Princeton.
- Lassin, A., Azaroual, M. (2001) Thermodynamique de la zone non saturée en eau des systèmes géologiques. BRGM/RP-51306-FR, 1-138.
- Lassin, A., Pinault, J.-L., Azaroual, M. (2003) Thermodynamique de la zone non saturée en eau des systèmes géologiques. BRGM/RP-52010-FR. 1-125.
- Lassin, A., Azaroual, M., Mercury, L. (2005) Geochemistry of unsaturated soil systems : aqueous speciation and solubility of minerals and gases in capillary solutions. Article in press.
- Law, B. M. (2001) Wetting, adsorption and surface critical phenomena. *Progress in Surface Science*. 66, 159-216.
- Lee, J., Horton, R., Jaynes, D. B. (2000) A time domain reflectometry method to measure immobile water content and mass exchange coefficient. *Soil Sci.Soc.Am.J.* 64, 1911-1917.
- Li, A., Tham, L., Yue, Z., Lee, C., Law, K. (2005) Comparison of Field and Laboratory Soil Water Characteristic Curves. *J. Geotech. And Geoenv. Eng.* 9, 1176-1180.
- Lorenzetti, R., Bartelt-Hunt, S., Burns, S., Smith, J. 2005. Hydraulic conductivities and effective diffusion coefficients of geosynthetic clay liners with organobentonite amendments. *Geotextiles and Geomembranes*. 23, 385–400.
- Lucas, Y., Nahon, D., Cornu, S., Eyrolle, F. (1996) Genèse et fonctionnement des sols en milieu équatorial. *C.R.Acad. Sci. Paris*, 322, 1-16.
- Luizão, F., Luizão, R., Chauvel, A. (1992) Premiers résultats sur la dynamique des biomasses racinaires et microbiennes dans un latosol d'Amazonie centrale (Brésil) sous forêt et sous pâturage. *Cah. Orstorm, sér. Pédol.* 27, 69-79.

M

- Majdoub, R., Gallichand, J., Caron, J. (2002) Simulation du lessivage des bromures par un modèle de transport en phases mobile-immobile. *Canadian Biosystems Engineering/Le génie des biosystèmes au Canada*. 44, 1.35-1.45.
- Mallants, D., Tseng, P., Toride, N., Tirmmerman, A., Feyen, J. (1997) Evaluation of multimodal hydraulic functions in characterizing a heterogeneous field soil. *J.Hydrol.* 195, 172-199.
- Mercury, L. and Tardy, Y. (1997) Negative pressure and thermodynamic properties of capillary water. " concise review paper ", *C. R. Acad. Sci. Paris* 324. 11, 863-873.
- Mercury, L., Tardy, Y. (2001) Negative pressure of stretched liquid water. *Geochemistry of soil capillaries. Geochim. Cosmochim. Acta.* 65, 3391-3408 .
- Mercury, L., Azaroual, M., Zeyen, H., Tardy, Y. (2003) Thermodynamic properties of solutions in metastable systems under negative or positive pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 67, 1769-1785.
- Mercury, L. (2004) Gas solubilities in capillary water confined in finely dispersed systems. In *Encyclopedia of Surface and Colloid Science ; Somasundara P. Ed.; Marcel Dekker, Inc. New York.* 1, 1-14.
- Mercury, L., Tardy, Y. (2004) Response to the Comment by J.V. Walther on: "Negative pressure of stretched liquid water. *Geochemistry of soil capillaries.*" and "Thermodynamic properties of solutions in metastable systems under negative or positive pressures.". *Geochim. Cosmochim. Acta.* 68, 2775-2780.
- Mercury, L., Pinti, D., Zeyen, H., (2004) The effect of the negative pressure of capillary water on atmospheric noble gas solubility in ground water and palaeotemperature reconstruction. *Earth Planet. Sci. Lett.* 223, 147-161.
- Merill, S., Rawlins, S. (1972) Field measurement of soil water potential with thermocouple psychrometers. *Soil Sci.* 113, 102-109.
- Millington R. J. et Quirck J. P. (1961) Permeability of porous media. *Nature.* 183, 387-388.
- Mualem Y. (1976) A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resour. Res.* 32, 225-250.
- Musiak, K., Oka, Y., Koike, M. (1988) Unsaturated zone soil moisture behaviour under temperate humid climatic conditions-Tensiometric observations and numerical simulations. *J. of Hyd.* 102, 179-200.

Mulyanto, B., Stoop, G. (2003) Mineral neoformation in pore spaces during alteration and weathering of andesitic rocks in humid tropical Indonesia. *Catena*, 54, 395-391.

Mutakyahwa, M., Ikingura, J., Mruma, A. (2003) Geology and geochemistry of bauxite deposits in Lushoto District, Usambara Mountains, Tanzania. *J. of Afr. Earth Sci.*, 36, 357–369.

N

Nagy, K., Cygan, R., Hanchar, J., Sturchio, N. (1999) Gibbsite growth kinetics on gibbsite, kaolinite, and muscovite substrates : Atomic force microscopy evidence for epitaxy and an assessment of reactive surface area. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 63, 2337-2351.

Nahon, D. (1976) Cuirasses ferrugineuses et encroûtements calcaires au Sénégal occidental et en Mauritanie. *Systèmes évolutifs : géochimie, structure, relais et coexistence. Sci. Géol. Mém.* 44, 232p.

O

O'Brien, R., Keller, C. K., Strobridge, D.M. (2004) Plant-cover effects on hydrology and pedogenesis in a sandy vadose zone. *Geoderma.* 118, 63-76.

Oelkers, E. H., Schott, J., and Devidal, J.-L. (1994) The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 2011-2024.

Or, D., Tuller, M. (2002). Cavitation during desaturation of porous media under tension. *Water Resour. Res.* 38, 1-19.

P

Palandri, J., L., Kharaka, Y., K. (2004) A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modelling. U.S. Geological Survey, open file report 2004-1068, 61 pp.

- Parker, J.C., van Genuchten, M.Th. (1984) Determining transport parameters from laboratory and field tracer experiments. Blacksburg: Virginia Agric. Exp. Stn. Bull. 84-3.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. (1999) User's Guide to PHREEQC (Version 2)- a computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculation. U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigation. Report 99-4259, 312 p.
- Perfect, E., Kay, B.D. (1995) Applications of fractals in soil and tillage research :a review. *Soil Till.Res.* 36, 1-20.
- Perfect, E. (1999) Estimating soil mass fractal dimensions from water retention curves. *Geoderma.* 88, 221-231.
- Perfect, E., Kenst, A. B., Diaz-Zorita, M., Grove, J. H. (2004) Fractal Analysis of soil cater desorption data collected on disturbed samples with water activity meters. *Soil Sci.Soc.Am.J.* 68, 1177-1184.
- Perrier, E., Rieu, M., Sposito, G., De Marsily, G. (1996) Models of the water retention curve for soils with a fractal pore size distribution. *Water Resour.Res.* 32, 3025-3031.
- Pierce, M.L., Moore, C.B. (1982) Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxyde. *Wat. Res.* 16, 1247-1253.
- Plassard, F., Winiarski, T., Petit-Ramel, M. (2000) Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil: comparison between batch and unsaturated column studies. *J. Contam. Hydrol.* 42, 99-111.
- Pruess, K. (2004) A composite medium approximation for unsaturated flow in layered sediments. *J. Contam. Hydrol.* 70, 225-247.
- Puckett, W., Dane, J., Hajek, B. (1985) Physical and mineralogical data to determine soil hydraulic properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49, 831-836.

R

- Rassam, D.W., Williams, D. J. (2000) A Dynamic Method for Determining the Soil Water Characteristic Curve for Coarse-Grained Soils. *Geotechnical Testing Journal.* 67-71.
- Richards, L. A. (1931) Capillary conduction of liquids through porous mediums. *Physics.* 1, 318-333.
- Richards, L. A., Gardner, W. (1936) Tensiometers for measuring the capillary tension of soil water. *J. Am. Soc. Agron.* 28, 352-358.

- Richards, P.L., Kump, L.R. (2003) Soil pore water distributions and the temperature feedback of weathering in soils. *Geochim.Cosmochim.Acta* 67, 3803-3815.
- Ridley, A.M., Wray, W.K. (1996) Suction measurement - Theory and Practice. A state-of-the-art-review. In *Unsaturated Soils: Proc. 1st International Conference on Unsaturated Soils, Paris* (Eds. Alonso & Delage). Vol. 3, pp1293-1322. Balkema, 1996.
- Rimstidt, J. D., Barnes, H. L. (1980) The kinetics of silica-water reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 44, 1683-1699.
- Ronen, D., Scher, H., Blunt, M. (1997) On the structure and flow processes in the capillary fringe of phreatic aquifers. *Trans. Porous Media.* 28, 159-180.
- Ross P.J., Williams J., Bristow K. L. (1991) Equation for extending water-retention curves to dryness. *Soil Sci.Soc.Am.J.* 55, 923-927.
- Ross, P. J., Smettem, K. R. J. (1993) Describing soil hydraulic properties with sums of simple functions. *Soil Sci. Soc. Am. j.* 57, 26-29.
- Rossi, C., Nimmo, J.R., (1994) Modeling of soil water retention from saturation to oven dryness. *Water Resour. Res.* 30, 701-708.

S

- Samingan, S., Schanz, T. (2005) Comparison of four methods for measuring total suction. *Vadose Zone J.*, 4, 1087-1095.
- Sastre, J., Rauret, G., Vidal, M. (2006) Effect of the cationic composition of sorption solution on the quantification of sorption-desorption parameters of heavy metals in soils. *Environmental Pollution.* 140, 322-339.
- Sato, H., Shibutani, T., Yui, M. (1997) Experimental and modelling studies on diffusion of Cs, Ni and Sm in granodiorite, basalt and mudstone. *J. Contam. Hydrol.* 26, 119-133.
- Scanlon, B. R., Andraski, B. J., and Bilskie, J. (2002) Miscellaneous methods for measuring matric or water potential, in Dane, J. H., and Topp, G. C., eds., *Methods of soil analysis, part 4, physical methods: Soil Science Society of America, Inc.*, No. 5, p. 643–670.
- Scanlon, B. R., Keese, K., Reedy, R. C., Simunek, J., and Andraski, B. J. (2003) Variations in flow and transport in thick desert vadose zones in response to paleoclimatic forcing (0–90 kyr): field measurements, modeling, and uncertainties. *Water Resour. Res.* 39, 1179.
- Shearman, D. J. (1981) Displacement of sand grains in sandy gypsum crystals. *Geol. Mag.* 118, 303-306.

- Shimajima, E., Sharma, M. L. (1995) The influence of pore water velocity on transport of sorptive and non-sorptive chemicals through an unsaturated sand. *J. of Hydrol.* 1624, 239-261.
- Shock, E. L., Oelkers E. H., Johnson, J. W., Sverjensky, D. A., Helgeson, H. C. (1992) Calculation of the thermodynamic properties of aqueous species at high pressures and temperatures. Effective electrostatic radii, dissociation constants and standard partial molar properties to 1000°C and 5 kbar. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88, 803-826.
- Skierucha, W. (2005) Design and performance of psychrometric soil water potential meter. *Sensor and Actuators A*, 118, 86-91.
- Skopp, J. (1981) Comment on 'Micro- meso- and macroporosity of soil'. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45, 1246.
- Smith, D.C., Sacks, J., Senior, E. (1999) Irrigation of Soil with Synthetic Landfill Leachate - Speciation and Distribution of Selected Pollutants. *Environmental Pollution*, 106, 429-441.
- Span, R., Wagner, W., 2000. Das Software-Gruppenpaket zur Berechnung thermodynamischer Daten in Referenzqualität. Ruhr-Universität Bochum Report.
- Speedy, R. J. (1982) Stability-limit conjecture. An interpretation of the properties of water. *J.Phys.Chem.* 86, 982-991.
- Stengel, P., Gélin, S., Coord. (1998) *Sol : interface fragile*. INRA, Paris. 214p.
- Stonestrom, D. A., White, A. F., Akstin, K. C. (1998) Determining rates of chemical weathering in soils-solute transport versus profile evolution. *J. Hydrol.* 209, 331-345.
- Stumm, W. (1992) *Chemistry of the solid-water interface. Processes at the mineral-water and particule-water interface in natural systems*. New York : John Wiley & Sons Inc. 428p.
- Sverdrup, H. (1990) *The Kinetics of base cation release due to chemical weathering*, Lund University Press, 245 pp.

T

- Tanger, J. C., Helgeson H. C. (1988) Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. *Am. J. Sci.* 288, 19-98.

- Tardy, Y. (1969) Géochimie des altérations. Etude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. Mém. Service Carte Géol. Alsace-Lorraine. 31, 190p.
- Tardy, Y., Nahon, D., (1985) Geochemistry of laterites, stability of Al-Goethite, Al-Hematite, and Fe³⁺-Kaolinite in bauxites and ferricretes: an approach to the mechanism of concretion formation. *Am. J. Sci.*, 285, 865-903.
- Tardy, Y. et Novikoff, A. (1988) Activité de l'eau et déplacement des équilibres gibbsite-kaolinite dans les profils latéritiques. *C. R. Acad. Sci. Paris.* 306, 39-44.
- Tardy, Y. (1996) Petrology of laterites and tropical soils. Balkema, Rotterdam.
- Tindal, J., Kunkel, J. (1999) *Unsaturated Zone Hydrology for Scientists and Engineers.* 113 Sylvan Ave. Englewood Cliffs NJ 07632 USA.
- Toledo, P. G., Novy, R. A., Davis, H. T., Scriven, L. E. (1990) Hydraulic conductivity of porous media at low water content. *Soil Sci.Soc.Am.J.* 54, 673-679.
- Trolard, F. and Tardy, Y. (1987) The stabilities of gibbsite, boehmite, aluminous goethites and aluminous hematites in bauxites, ferricretes and laterites as a function of water activity, temperature and particle size. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 51, 945-957.
- Trolard, F. (1988) Physico-chimie des cuirasses latéritique . Domaines de stabilité des oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium. *Mem. Sci. Geol.* 88, 131 p.
- Trolard, F. and Tardy, Y. (1989) A model of Fe³⁺-kaolinite, Al³⁺-goethite, Al³⁺-hematite equilibria in laterites. *Clay minerals.* 24, 1-21.
- Tuller, M., Or, D., Dudley, L. M. (1999) Adsorption and capillary condensation in porous media : Liquid retention and interfacial configurations in angular pores. *Water Resour. Res.* 35, 1949-1964.
- Tuller, M., Or, D. (2002) Unsaturated hydraulic conductivity of structured porous media: a review of liquid configuration -based models. *Vadose Zone Journal* 1, 14-37.
- Tuller, M., Or, D. (2004) Water retention and characteristic curve. In : Hillel, D., (Ed.), *Encyclopedia of Soils in the Environment* , Vol. 4. Elsevier Ltd., Oxford, pp.278-289.
- Tuller, M., Or, D. (2005) Water Retention and Soil Water Characteristics Curve, chapter in *Encyclopedia of Soils in the Environment*, (D. Hillel, ed.), Elsevier Science, Oxford, 278-284.
- Tyler, S. W., Muñoz, J. F., Wood, W. W. (2005) The response of Playa and Sabkha hydraulics and mineralogy to climate forcing. *Ground Water.* 44, 329-339.

V

- van Cappellen, P., Charlet, L., Stumm, W. and Wersin, P. (1993) A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 57, 3505-3518.
- van Dam, J.C., Wosten, J.H.M., Nemes, A. (1996) Unsaturated soil water movement in hysteretic and water repellent field soils. *J. of Hyd.* 184,n 153-173.
- van Genuchten, M., Wierenga, P. J. (1976) Mass transfert studies in sorbin porous media : I. Analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40, 473-480.
- van Genuchten, M., Wierenga, P. J. (1977) Mass transfert studies in sorbing porous media : II. Experimental evaluation with tritium ($^3\text{H}_2\text{O}$) *Soil Sci.Soc.Am.J.* 41, 272-278.
- van Genuchten, M. (1980) A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci.Soc.Am.J.* 44, 892-898.
- Van Genuchten, M., Nielsen, D. (1985) On decribing and predicting the hydrulic properties of usaturated soils. *Ann. Geophys.* 3, 615-628.
- Van der Hoven S. J., Solomon D. K., Moline G. R. (2003) Modeling unsaturated flow and transport in the saprolite of fractured sedimentary rocks : Effects of periodic wetting ad drying. *Water Resour. Res.* 39, 1186.

W

- Wagner, W., Pruss, A. (2002) The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary substance for general and scientific use. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 31, 387-535.
- Wang, Y., Bryan, C., Xu, H., Gao, H. (2003) Nano geochemistry: geochemical reactions and mass transfers in nanopores. *Geology*, 31, 387-390.
- White, A. F., Blum, A. E., Schulz, M.S., Vivit, D. V., Stonestrom, D. A., Larsen, M., Murphy, S. F., Eberl, D. (1998) Chemical weathering in a tropical watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico: I. Long-term versus short-term weathering fluxes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 62, 209-226.
- Wilkie, J.A., Hering, J. G. (1996) Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxyde : effect of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloids & Surf.* 107, 97-110.

- Wolery, T. J. (1992) EQ3NR, A computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: theoretical manual, user's guide and related documentation (version 7.0): UCRL-MA-110662-PT-III, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California.
- Wood, W. W., Sanford, W. E., Frappe, S. K. (2005) Chemical openness and potential for misinterpretation of the solute environment coastal sabkhat. *Chem. Geol.* 215, 361-372.
- Wraith, J. M., Or, D. (2001) Soil water characteristic determination from concurrent water content measurements in reference porous media. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65, 1659-1666.

X

- Xu, T., Sonnenthal, E., Spycher, N., Pruess, K. (2006) THOUGHREACT-A simulation program for non-isothermal multiphase reactive geochemical transport in variably saturated geologic media: Applications to geothermal injectivity and CO₂ geological sequestration. *Computers & Geosciences.* 32, 145-165.

Z

- Zachara, J. M., Kittrick, J. A., Dake, L. S., Harsh, J. B. (1989) Solubility and surface spectroscopy of zinc precipitates on calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 53, 9-19.
- Zachara, J. M., Cowan, C. E., Resch, C. T. (1991) Sorption of divalent metals on calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 55, 1549-1562.
- Zand-Parsa, Sh., Sepaskhah, A. (2004) Soil hydraulic conductivity function based on specific liquid-vapor interfacial area around the soil particles. *Geoderma.* 119, 143-157.
- Zhang, H., Davison, W., Knight, B., McGrath, S. (1998) In situ measurements of solution concentrations and fluxes of trace metals in soils using DGT. *Environ. Sci. Technol.* 32, 704-710.
- Zhang, J., Jiao, J., Yang, J. (2000) In situ rainfall infiltration studies at a hillside in Hubei Province, China. *Eng. Geol.* 57, 31-38.
- Zheng, Q., Durben, D. J., Wolf, G. H., Angell, C. A. (1991) Liquids at large negative pressures: water at the homogeneous nucleation limit. *Science.* 254, 829-832.

Zhou, X., Wan, L., Fang, B., Cao, W. B., Wu, S. J., Hu, F. S., Feng, W. D. (2004) Soil moisture potential and water content in the unsaturated zone within the arid Ejina Oasis in Northwest China. *Env. Geol.*, 46, 831–839.

GEOCHIMIE CAPILLAIRE ET COUPLAGE RETENTION-PERCOLATION EN ZONE NON SATURÉE DES SOLS

La zone non saturée (ZNS) des sols contient de l'eau plus ou moins fortement retenue par succion capillaire. Concrètement, cette succion modifie la pression interne de l'eau capillaire et donc modifie ses propriétés thermodynamiques. De ce fait, la spéciation des solutés aqueux, la solubilité des gaz et des solides sont modifiées. Pour permettre de faire des bilans de masse à l'échelle des profils, on a utilisé les courbes de rétention en eau du sol, qui relient un volume d'eau porale à une gamme de succion capillaire. A cette dernière gamme sont associées les propriétés de la succion moyenne. Certains modèles de courbes de rétention sont spécialement adaptés au domaine des fortes succions et ils sont ici étudiés en détail. Leur utilisation permet de constater que les volumes retenus à des succions géochimiquement significatives peuvent atteindre plusieurs dizaines de litres par mètre cube de sol et ainsi participer au transfert de masse en profondeur. Plusieurs faits d'observations pourraient être re-interprétés par cette approche capillaire, comme les successions anormales de paragenèses dans certains régolites.

Des premières études de bilans de masse ont été réalisées en s'appuyant sur un modèle en double porosité, avec un domaine macroporal de percolation, et un domaine microporal de rétention. Ces deux zones sont couplées par des échanges diffusifs. Le modèle utilisé est celui des colonnes de transfert-réactif 1D de PhreeqC, un des modèles géochimiques les plus courants. Les caractéristiques géochimiques des solutions capillaires sont calculées avec Thermo-ZNS, un logiciel de calculs thermodynamiques développé pour la ZNS au BRGM. Les résultats de simulation des colonnes mettent en évidence l'effet de la capillarité sur la stabilité des minéraux, la vitesse des réactions et la complexation de surface, consistant avec les observations naturelles de terrain.

Mots clés : Thermodynamique capillaire, courbes de rétention, bilans de masse, couplage macropores/micropores.

CAPILLARY GEOCHEMISTRY AND RETENTION/PERCOLATION COUPLING IN NON-SATURATED ZONE OF SOILS

Non-saturated zone (NSZ) of soils is partially filled with water more or less strongly held to the solid matrix by capillary suction. Such suction makes the water internal pressure to change, what modifies its thermodynamic properties. As a consequence, the aqueous solutes speciation, the solubilities of gases and solids, are modified as well. To go further and calculate mass balances at a soil profile scale, retention curves have been used. Based on field measurements, they relate the volume of capillary water with a certain suction interval. Different models are specially adapted to the high suction range and are here studied in details. Using them leads to the conclusion that capillary volumes up to several tenths of liters per cubic meters of soil are possible. Thus, capillarity should participate to mass transfer in depth.

First computations on mass balance have been carried out, using a dual porosity model, with water percolating in macropores coexisting with water held in micropores. These two zones exchange by diffusion process. The used model is the 1D column facility of Phreeqc, probably the most used geochemical software. The geochemical features of the capillary solutions are calculated with Thermo-ZNS, a soft for thermodynamic calculations especially developed for NSZ studies by BRGM. Results of columns simulation give evidence of capillary effect on minerals stability, reactions velocity and surface complexation, according to field observations.

Key words: Capillary thermodynamic, retention curves, mass balances, macropores/micropores exchanges.