



**HAL**  
open science

# Transferts de solutés dans un lysimètre en conditions contrôlées : expériences et simulations

Robert Schoen

► **To cite this version:**

Robert Schoen. Transferts de solutés dans un lysimètre en conditions contrôlées : expériences et simulations. Interfaces continentales, environnement. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1996. Français. NNT: . tel-00801945

**HAL Id: tel-00801945**

**<https://theses.hal.science/tel-00801945>**

Submitted on 19 Mar 2013

**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**

présentée par

17 AOÛT 2003

**Robert SCHOEN**Univ. J. Fourier - O.S.U.G.  
MAISON DES GÉOSCIENCES  
DOCUMENTATION  
B.P. 53F. 38041 GRENOBLE CEDEX  
Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58  
Mail : ptalour@ujf-grenoble.fr

Pour obtenir le titre de DOCTEUR

de l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

Spécialité : GEOPHYSIQUE, GEOCHIMIE, GEOMECHANIQUE

**TRANSFERTS DE SOLUTES DANS UN LYSIMETRE EN  
CONDITIONS CONTROLEES : EXPERIENCES ET SIMULATIONS**

Soutenue le 25 Octobre 1996, devant le jury composé de :

**Président :****Laurent CHARLET***Professeur Univ. Joseph Fourier, LGIT (Grenoble)***Rapporteurs :****Thierry BARIAC***Directeur de Recherches CNRS, BGCI (Paris VI)***Jean-Pierre SAUTY***Ingénieur, chef du dépt. HYT, BRGM (Orléans)***Examineurs :****Jean-Paul GAUDET***Directeur de thèse, LTHE***Michel SARDIN***Directeur de Recherches CNRS, LSGC (Nancy)***Michel VAUCLIN***Directeur de Recherches CNRS, LTHE*Thèse préparée au sein du Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et  
Environnement (LTHE) - UMR 5564 (CNRS - UJF - INPG)



**THESE**

présentée par

**Robert SCHOEN**

Pour obtenir le titre de DOCTEUR

de l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

Spécialité : GEOPHYSIQUE, GEOCHIMIE, GEOMECHANIQUE

**TRANSFERTS DE SOLUTES DANS UN LYSIMETRE EN  
CONDITIONS CONTROLEES : EXPERIENCES ET SIMULATIONS**

Soutenue le 25 Octobre 1996, devant le jury composé de :

**Président :**

Laurent CHARLET      *Professeur Univ. Joseph Fourier, LGIT (Grenoble)*

**Rapporteurs :**

Thierry BARIAC      *Directeur de Recherches CNRS, BGCI (Paris VI)*

Jean-Pierre SAUTY      *Ingénieur, chef du dépt. HYT, BRGM (Orléans)*

**Examineurs :**

Jean-Paul GAUDET      *Directeur de thèse, LTHE*

Michel SARDIN      *Directeur de Recherches CNRS, LSGC (Nancy)*

Michel VAUCLIN      *Directeur de Recherches CNRS, LTHE*

Thèse préparée au sein du Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et  
Environnement (LTHE) - UMR 5564 (CNRS - UJF - INPG)

10153399

## AVANT-PROPOS

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire a été effectué au sein du LTHE, Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement, UMR 5564 (UJF - INPG - CNRS), à Grenoble. Cette étude pluridisciplinaire n'aurait pas été possible sans l'aide et les compétences de divers partenaires, et notamment :

- Le Lycée Agricole et la Ferme Expérimentale de la Côte Saint André (38)
- Le Service Central d'Analyses du CNRS (Vernaison)
- Le Laboratoire de Physiologie Cellulaire et Végétale (UJF, Grenoble I)
- Le Laboratoire d'Ecologie Microbienne du Sol (UMR-CNRS 5557, Lyon)
- Le laboratoire de BioGéoChimie Isotopique (UMR 162 CNRS-UPMC-INRA, Paris VI)
- La Section d'Application des Traceurs (CEA/DAMRI/SAR/SAT, Grenoble)
- Le Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique (UMR 5559 CNRS-UJF, Grenoble I)

Par ailleurs, rien n'est possible sans soutien financier, apporté dans notre cas par les financements suivants :

- DBT (INSU/CNRS)
- Contrat EC EV5V - CT94 - 0467
- GDR "exosol" (CNRS)
- Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, pour mon allocation de recherche, même si elle n'a été que de 2 ans ½...

Michel VAUCLIN, directeur du LTHE, m'a accueilli au laboratoire, et a accepté de faire partie du jury de soutenance. Il a su faire preuve, tout au long de mon séjour, d'une disponibilité et d'une ouverture fort appréciables face aux divers tracés des doctorants. Pour tout cela, je le remercie vivement.

Laurent CHARLET, du LGIT (Grenoble), a présidé le jury de thèse. Je tiens à le remercier pour sa disponibilité, pour les nombreuses discussions géochimiques, sa bonne humeur, et aussi pour la proximité de son laboratoire, qui m'a facilité la tâche pour les visites !



Je voudrais remercier Thierry BARIAC, de BGCI (Paris VI), qui a accepté d'être rapporteur de ce travail de thèse. Ce rapport a été réalisé dans des délais records, et je m'en veux de lui avoir infligé cela. Merci aussi pour les longues discussions fructueuses au téléphone ou de visu.

Ma gratitude va à Jean-Pierre SAUTY, du BRGM (Orléans), qui a également accepté d'être rapporteur de ce mémoire. Je lui adresse les mêmes compliments et les mêmes excuses qu'à Thierry Bariac pour les délais de rédaction du rapport. Merci aussi pour son accueil lors de mon passage au BRGM.

Michel SARDIN, du LSGC (Nancy), a accepté de faire partie du jury de thèse, et je l'en remercie. J'espère qu'après une rencontre tardive nous aurons aussi l'occasion de collaborer à l'avenir.

Une mention spéciale à Jean-Paul GAUDET, qui a dirigé cette thèse. Je crois pouvoir affirmer, malgré ma courte expérience, qu'il est le meilleur chef du monde ! En effet, il a toujours été disponible malgré la pile astronomique des dossiers qui s'entassaient sur son bureau et la file d'attente devant sa porte, et ceci avec une bonne humeur quasi permanente. Qu'il excuse mon manque apparent de gratitude à son égard pendant ces trois années (tel Droopy, je ne suis pas très expressif), mais je tente de me rattraper ici... Merci aussi pour les bonnes conditions de travail dont j'ai bénéficié.

Je tiens aussi à remercier, David E. ELRICK, qui pendant son séjour au laboratoire m'a permis de profiter de ses connaissances et de sa gentillesse, Béatrice NORMAND pour les diverses discussions scientifiques ou non, qui m'ont permis de me sentir un peu moins seul avec mon lysimètre, et André NETTO qui a participé utilement à diverses activités, et notamment à la mort du lysimètre.

A la Côte Saint André, j'ai bénéficié de l'aide précieuse de Bernard GARINO, directeur du Lycée Agricole, de Michel MATHIEU, Isabelle LEGRAND et des stagiaires du Lycée Agricole (Sebastien, Cyril, Gilbert) pour l'aide sur le terrain. Je les remercie pour leur bonne humeur et leur gentillesse, qui ont rendu le travail plus agréable.

Merci à Stéphane BOUBKRAOUI, Lucien FELIX, Robert LATY et Hervé DENIS, qui outre les bons conseils et l'aide techniques ont introduit une bonne dose d'humour et/ou de gentillesse dans l'ambiance du travail... ou des pauses !

Merci aussi à nos merveilleuses secrétaires, Hélène RIVAUX, Sylviane FABRY et Odette ARCHINARD, sans lesquelles ce labo perdrait une bonne partie de sa valeur...

De nombreux thésards, stagiaires, et autres précaires ont égayé l'ambiance de ce labo (liste non exhaustive) : Amar TAHA, Zakaria SAADI (Zak et son rire légendaire), Christophe LAROCHE l'africain, Nathalie COURTOIS, Tarik ZAKRI (que je ne remercie pas pour son couscous), Luiz SANTOS (très fatigué), Françoise LE MEILLOUR (titulaire incontestée du *thésard d'or*), Christian ZAMMIT (le SOS-info-superman), Isabella ZIN (italienne mais ça ne se voit pas), Françoise BIGILLON, Sophie CAUDAL (malheureusement docteur avant moi, fidèle voisine de bureau, discussions sur tout et sur rien qui ont rendu la longue période de rédaction plus sympathique, bonne humeur malgré les redondants "ah la la.."), Sophie GUILBAUD (l'invitée d'honneur du bureau hall de gare), Rachel DATIN, Stéphanie ROULIER (København n'est pas très loin de Copenhague), Florentina MOATAR, Jean-Pierre VANDERVAERE (l'autre traître de la glaciologie) et les collègues mais néanmoins amis du bâtiment A pour les déjeuners à Condillac (Fayçal BOURAOUI, Jean LECOQ, Fred CAZENAVE, Soumia SERRAR...)...

Le (Docteur) Georges-Marie SAULNIER (titulaire incontesté du *thésard d'argile*), a droit à un paragraphe pour lui tout seul puisqu'il m'a fait l'honneur de m'accorder le même privilège dans sa thèse. Quant au compliment que je lui transmets, se référer au paragraphe sur les secrétaires, car GMS alias Georges-Bill Gates mérite la même mention qu'elles.

Enfin, je voudrais remercier quelques (enseignants-)chercheurs du Bâtiment G, Rafaël ANGULO, Jean Paul LAURENT et Jean-Louis THONY, avec qui j'ai partagé des moments sympathiques.

Pour terminer, je n'oublierai bien sûr pas Kitty. Toutefois, pour lui détailler mes remerciements, il vaudrait probablement mieux que j'écrive un autre mémoire...



**SOMMAIRE**

<b>I. INTRODUCTION - OBJECTIFS</b>	<b>1</b>
<b>II. ANALYSE THEORIQUE ET METHODES</b>	<b>9</b>
II.1. Mécanismes et modélisation.....	11
II.2. Approches expérimentales et techniques d'investigation.....	38
<b>III. DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET PROTOCOLES</b>	<b>45</b>
III.1. Contexte.....	48
III.2. Dispositif expérimental.....	51
III.3. Protocole.....	60
III.4. Estimation des erreurs.....	76
<b>IV. RESULTATS - DISCUSSION - SIMULATIONS</b>	<b>87</b>
IV.1. Paramètres physiques.....	90
IV.2. Traceurs.....	104
IV.3. Azote.....	134
IV.4. pH.....	143
IV.5. Cations et autres anions.....	147
IV.6. Atrazine.....	166
IV.7. Variabilité spatiale.....	173
<b>V. CONCLUSION</b>	<b>207</b>
<b>A. ANNEXES</b>	<b>A-1</b>
<b>B. BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>B-1</b>

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.  
MAISON DES GEOSCIENCES  
DOCUMENTATION  
B.P. 53  
F. 38041 GRENOBLE CEDEX  
Tél. 04 76 63 54 27 Fax 04 76 51 40 58  
Mail : ptaidou@ujf-grenoble.fr

17 AOÛT 2003

# TABLE DES MATIERES

<b>I. INTRODUCTION - OBJECTIFS</b>	<b>1</b>
<b>I.1. LE TRANSPORT DE SUBSTANCES CHIMIQUES PAR L'EAU : UN PROCESSUS VITAL, NATUREL ET DENATURE</b>	<b>3</b>
<b>I.2. APPROCHE FONDAMENTALE - APPROCHE APPLIQUEE</b>	<b>5</b>
<b>I.3. ETAT DES LIEUX ET OBJECTIFS</b>	<b>6</b>
<b>I.4. STRUCTURE DU MEMOIRE</b>	<b>8</b>
<b>I.5. UTILISATION FUTURE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX</b>	<b>8</b>
<b>II. ANALYSE THEORIQUE ET METHODES</b>	<b>9</b>
<b>II.1. MECANISMES ET MODELISATION</b>	<b>11</b>
II.1.1. HYDRODYNAMIQUE	11
II.1.1.1. Milieux saturés en eau	11
II.1.1.1.a. Approche microscopique	11
II.1.1.1.b. Approche macroscopique	11
II.1.1.2. Milieux non saturés en eau	12
II.1.1.3. Hétérogénéité	12
II.1.2. TRANSPORT DE COMPOSANTS NON INTERACTIFS	13
II.1.2.1. Diffusion moléculaire	13
II.1.2.2. Convection	15
II.1.2.3. Dispersion cinématique	15
II.1.2.4. Ecoulements préférentiels - zones stagnantes	16
II.1.3. MODELISATION DU TRANSPORT NON INTERACTIF	16
II.1.3.1. Convection - dispersion (déterministe conceptuel mécaniste)	17
II.1.3.1.a. Convection - dispersion classique	17
II.1.3.1.b. Convection-dispersion à deux régions d'eau et échange de soluté	20
II.1.3.1.c. Concentration de flux - concentration résidente	21
II.1.3.2. Propriétés de la dispersion cinématique	22
II.1.3.2.a. Relation entre dispersion et vitesse	23
II.1.3.2.b. Relation entre dispersion et distance	23
II.1.3.3. Fonctions de transfert (stochastique empirique fonctionnel)	23
II.1.3.4. Modèles discrets (déterministes conceptuels fonctionnels)	26
II.1.4. INTERACTIONS AVEC LA MATRICE - REACTIONS	27
II.1.4.1. Exclusion d'anions	27
II.1.4.2. Adsorption	28
II.1.4.3. Echange ionique	30
II.1.4.4. Dissolution (solides et gaz) - précipitation	32
II.1.4.5. Réactions de (bio)dégradation et de (bio)transformation	32
II.1.4.5.a. Pesticides	32
II.1.4.5.b. Azote	33
II.1.4.6. Influence des conditions hydr(odynam)iques	35
II.1.5. MODELISATION COUPLEE TRANSPORT - CHIMIE	35
II.1.5.1. Du point de vue de l'écoulement	36
II.1.5.2. Du point de vue de la réaction	37
<b>II.2. APPROCHES EXPERIMENTALES ET TECHNIQUES D'INVESTIGATION</b>	<b>38</b>
II.2.1. TECHNIQUES D'INVESTIGATION	39
II.2.1.1. Traceurs	39
II.2.1.2. Extraction de la solution du sol	39
II.2.1.3. Prélèvement d'échantillons de sol	40

17 AOÛT 2003

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.  
MAISON DES GEOSCIENCES  
DOCUMENTATION  
B.P. 53  
GRENoble CEDEX 2  
F. 38041 - Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58  
Mail : ptaloux@ujf-grenoble.fr



II.2.1.4. Concentration résidente - concentration de flux	40
II.2.2. IN SITU (LE TERRAIN)	41
II.2.3. "COLONNES" DE SOL	41
II.2.3.1. Laboratoire	41
II.2.3.2. Lysimètres de grande taille	42
II.2.4. PROBLEMES D'ECHELLE	43
II.2.5. APPROCHE RETENUE	43
<b>III. DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET PROTOCOLES</b>	<b>45</b>
<b>III.1. CONTEXTE</b>	<b>48</b>
III.1.1. CADRE GEOGRAPHIQUE	48
III.1.2. CONTEXTE AGRONOMIQUE	49
III.1.3. CLIMAT	49
III.1.4. LE SOL DU SITE DE LA COTE SAINT ANDRE	49
<b>III.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL</b>	<b>51</b>
III.2.1. LE LYSIMETRE	51
III.2.1.1. Cylindre de sol non remanié	52
III.2.1.2. Cuve de sable et gravier	53
III.2.1.3. Aménagements associés	53
III.2.2. LES MESURES PHYSIQUES DANS LE LYSIMETRE	53
III.2.2.1. Tensiomètres à mercure	53
III.2.2.2. Humidimètre neutronique	54
III.2.2.3. Sondes de température	54
III.2.3. LE SYSTEME D'ALIMENTATION EN EAU	55
III.2.3.1. Conteneurs	55
III.2.3.2. Apport de pression	56
III.2.3.3. Réseau d'alimentation en eau du lysimètre	56
III.2.4. LA RECUPERATION DES EAUX DE DRAINAGE	59
III.2.4.1. Pluviomètres enregistreurs	59
III.2.4.2. Echantillonneurs automatiques	59
III.2.5. LES CELLULES DE PRELEVEMENT DE L'EAU DU SOL	59
<b>III.3. PROTOCOLE</b>	<b>60</b>
III.3.1. ESSAIS NON DESTRUCTIFS	60
III.3.1.1. Principe des essais 1a et 1b	60
III.3.1.2. Essai 1a	61
III.3.1.2.a. Débit d'entrée	61
III.3.1.2.b. Créneau de solutés	61
III.3.1.3. Essai 1b	61
III.3.1.3.a. Débit d'entrée	62
III.3.1.3.b. Créneau d'eau enrichie en Oxygène 18	62
III.3.1.3.c. Créneau de solutés	62
III.3.1.3.d. Créneau de Iodure de Sodium	62
III.3.1.4. Méthodologie d'exploitation : échantillonnage, unités, hypothèses	63
III.3.1.4.a. Temps, volumes	63
III.3.1.4.b. Problèmes inhérents à la cuve de sable et graviers (120 - 150 cm)	63
III.3.1.4.c. Concentrations	64
III.3.1.4.d. Echantillonnage	65
III.3.1.4.d.i Erreur sur le temps des prélèvements	65
III.3.1.4.d.ii Erreur de lissage des variations de concentrations	68
III.3.1.4.e. Distinction ou regroupement des 2 sorties du lysimètre	68
III.3.1.4.e.i Regroupement des deux sorties	69
III.3.1.4.e.ii Distinction des deux sorties	70
III.3.2. ESSAI 2 : VARIABILITE SPATIALE	70
III.3.2.1. Principe de l'essai "2"	70
III.3.2.2. Débit d'entrée	70
III.3.2.3. Créneau de solutés	70
III.3.2.4. Arrêt de l'infiltration et prélèvement du sol	70

III.3.2.5. Extraction de la solution du sol	72
III.3.2.5.a. Procédure entre 0 et 40 cm :	72
III.3.2.5.b. Procédure entre 40 et 130 cm :	72
III.3.2.6. Séchage des échantillons à l'étuve	73
III.3.2.7. Méthodologie d'exploitation des résultats	73
III.3.2.7.a. Calcul de la concentration initiale de la solution du sol	73
III.3.2.7.b. Calcul de la teneur en eau massique de l'eau du sol	73
III.3.2.7.c. Calcul de la densité sèche et de la teneur en eau volumique	73
III.3.3. METHODES D'ANALYSE DES ECHANTILLONS	74
III.3.3.1. Chromatographie ionique	74
III.3.3.2. ICP-ES (Inductively Coupled Plasma - Emission Spectroscopy)	74
III.3.3.3. Isotopes de l'eau	75
III.3.3.4. Test immuno - enzymatique	75
III.3.3.5. Chromatographie en phase gazeuse	75
III.3.3.6. pH	76
III.3.3.7. Iodure	76
<b>III.4. ESTIMATION DES ERREURS</b>	<b>76</b>
III.4.1. MESURES PHYSIQUES	76
III.4.1.1. Temps	76
III.4.1.2. Volumes d'entrée	76
III.4.1.3. Volumes de sortie	77
III.4.1.4. Pression de l'eau du sol	78
III.4.1.5. Teneurs en eau	78
III.4.2. CONCENTRATIONS	79
III.4.2.1. Concentrations d'entrée	79
III.4.2.2. Concentrations de sortie	80
III.4.2.2.a. Chromatographie ionique et ICP-ES	80
III.4.2.2.b. Chromatographie en phase gazeuse et méthode ELISA	83
III.4.2.2.c. Isotopes	83
III.4.2.2.d. Iodure	83
III.4.2.3. Concentrations des échantillons de sol	83
III.4.2.3.a. Erreur due à l'analyse	83
III.4.2.3.b. Erreur due à l'extraction de la solution du sol, et correction proposée	84
<b>IV. RESULTATS - DISCUSSION - SIMULATIONS</b>	<b>87</b>
<b>IV.1. PARAMETRES PHYSIQUES</b>	<b>90</b>
IV.1.1. DEBITS D'ENTREE ET DE SORTIE	90
IV.1.2. TENEURS EN EAU	93
IV.1.3. BILANS HYDRIQUES	97
IV.1.4. PRESSION DE L'EAU DU SOL	99
IV.1.5. TEMPERATURE	101
<b>IV.2. TRACEURS</b>	<b>104</b>
IV.2.1. METHODE DE CALCUL DES TAUX DE RESTITUTION	104
IV.2.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX - ANALYSE	105
IV.2.2.1. Oxygène 18 naturel et artificiel	105
IV.2.2.1.a. Résultats expérimentaux	105
IV.2.2.1.b. Analyse	107
IV.2.2.1.c. Taux de restitution	108
IV.2.2.1.d. Exploitation de ces traçages	109
IV.2.2.2. Eau deutériée	109
IV.2.2.2.a. Résultats expérimentaux	109
IV.2.2.2.b. Analyse	111
IV.2.2.2.c. Taux de restitution	111
IV.2.2.3. Chlorure et bromure	111
IV.2.2.3.a. Résultats expérimentaux	111
IV.2.2.3.b. Analyse	116
IV.2.2.3.b.i Pour l'essai 1A	116



IV.2.2.3.b.ii Pour l'essai 1B	117
IV.2.2.3.b.iii Pour les deux essais	117
IV.2.2.3.c. Taux de restitution	117
IV.2.2.4. Comparaisons entre anions et isotopes	118
IV.2.2.5. Iodure	120
IV.2.3. SIMULATIONS	122
IV.2.3.1. Temps de transfert - fraction mobile	122
IV.2.3.2. Simulations avec les courbes moyennées	123
IV.2.3.2.a. Convection-Dispersion classique	123
IV.2.3.2.a.i Bromure (essai 1B)	123
IV.2.3.2.a.ii Deutérium (essai 1B)	124
IV.2.3.2.a.iii Chlorure (essai 1A)	124
IV.2.3.2.a.iv Avance de Br <sup>-</sup> sur <sup>2</sup> H <sub>2</sub> O	124
IV.2.3.2.b. Convection-Dispersion à deux régions d'eau et échange du 1 <sup>er</sup> ordre	126
IV.2.3.2.b.i Essai 1B (bromure)	126
IV.2.3.2.b.ii Essai 1A (chlorure)	126
IV.2.3.2.c. Modèles à fonction de transfert	129
IV.2.3.2.d. Modèle IMPACT	129
IV.2.3.2.d.i Essai 1A	130
IV.2.3.2.d.ii Bromure (1B)	130
IV.2.3.3. Comparaison entre les deux sorties	133
IV.2.3.4. Comparaison des deux essais	133
<b>IV.3. AZOTE</b>	<b>134</b>
IV.3.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX	135
IV.3.2. TAUX DE RESTITUTION	139
IV.3.3. MINERALISATION	139
IV.3.4. SIMULATION (ESSAI 1B)	141
<b>IV.4. pH (ESSAI 1B)</b>	<b>143</b>
IV.4.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX	143
IV.4.2. MESURES COMPLEMENTAIRES	143
IV.4.2.1. Généralités	143
IV.4.2.2. Mesures directes	145
IV.4.2.3. pH du sol	145
IV.4.2.4. Eau de la nappe	146
IV.4.2.5. Synthèse	146
<b>IV.5. CATIONS ET AUTRES ANIONS</b>	<b>147</b>
IV.5.1. GENERALITES	147
IV.5.2. ESSAI 1A	148
IV.5.2.1. Résultats expérimentaux	148
IV.5.2.2. Bilan des charges	152
IV.5.2.3. Bougies poreuses	153
IV.5.3. ESSAI 1B	153
IV.5.3.1. Résultats expérimentaux	153
IV.5.3.2. Bilan des charges	153
IV.5.3.3. Bougies poreuses	153
IV.5.3.4. Simulation	163
<b>IV.6. ATRAZINE (ESSAI 1B)</b>	<b>166</b>
IV.6.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX	166
IV.6.2. TAUX DE RESTITUTION	169
IV.6.3. SIMULATION	171
<b>IV.7. VARIABILITE SPATIALE</b>	<b>173</b>
IV.7.1. PROBLEMES ENGENDRES PAR LE DRAINAGE PENDANT LES PRELEVEMENTS	174
IV.7.1.1. Estimation du déficit de teneur en eau	174
IV.7.1.1.a. Tranche 0 à 60 cm de profondeur	174
IV.7.1.1.b. Tranche 60 à 150 cm de profondeur	177
IV.7.1.2. Estimation du déplacement de la solution	178
IV.7.2. VARIABLES PHYSIQUES	179

IV.7.2.1. Résultats de teneur en eau massique	180
IV.7.2.2. Calcul des densités sèches	185
IV.7.2.2.a. Tranche 0-40 cm	185
IV.7.2.2.b. Tranche 40-120 cm	186
IV.7.2.2.c. Tranche 120-150 cm	186
IV.7.2.3. Comparaisons entre sonde à neutrons et gravimétrie, calcul du volume de pore	187
IV.7.2.4. Température	189
IV.7.3. VARIABLES CHIMIQUES	189
IV.7.3.1. Résultats de concentration	189
IV.7.3.2. Taux de restitution	197
IV.7.3.3. Simulation	198
IV.7.4. ARTEFACT DU A LA MISE EN PLACE DU LYSIMETRE	199
IV.7.5. REPRESENTATIVITE DES BOUGIES POREUSES	200
IV.7.5.1. Perturbations hydrodynamiques	200
IV.7.5.1.a. Sphère de prélèvement	202
IV.7.5.1.b. Sphère d'influence	203
IV.7.5.2. Perturbations chimiques	204
IV.7.5.3. Comparaison entre bougies poreuses et échantillons de sol	205
IV.7.6. MODELISATION	205

**V. CONCLUSION** 207

**A ANNEXES** A-1

**A.I. LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES** A-3

**A.II. CALCUL DU TEMPS DE PRELEVEMENT "REEL"** A-4

**A.III. VARIATIONS DU RAPPORT DES DEBITS DES 2 SORTIES DU LYSIMETRE POUR LES ESSAIS 1A ET 1B** A-6

**A.IV. CONCENTRATIONS MOYENNEES ENTRE LES DEUX SORTIES (MOYENNE ARITHMETIQUE OU PONDEREE PAR LES DEBITS)** A-11

**A.V. CALCUL DES DISTANCES DE PROGRESSION DE LA SOLUTION ENTRE LES DEUX CAMPAGNES DE PRELEVEMENT DE L'ESSAI 2** A-13

**A.VI. CARTOGRAPHIES COMPLEMENTAIRES DE L'ESSAI 2** A-15

**B. BIBLIOGRAPHIE** B-1

**B.I. OUVRAGES DE REFERENCE** B-2

**B.II. BIBLIOGRAPHIE** B-3

**I. INTRODUCTION - OBJECTIFS**

<b>I. INTRODUCTION - OBJECTIFS</b>	<b>1</b>
<b>I.1. LE TRANSPORT DE SUBSTANCES CHIMIQUES PAR L'EAU : UN PROCESSUS VITAL, NATUREL ET DENATURE</b>	<b>3</b>
<b>I.2. APPROCHE FONDAMENTALE - APPROCHE APPLIQUEE</b>	<b>5</b>
<b>I.3. ETAT DES LIEUX ET OBJECTIFS</b>	<b>6</b>
<b>I.4. STRUCTURE DU MEMOIRE</b>	<b>8</b>
<b>I.5. UTILISATION FUTURE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX</b>	<b>8</b>



## I.1. LE TRANSPORT DE SUBSTANCES CHIMIQUES PAR L'EAU : UN PROCESSUS VITAL, NATUREL ET DENATURE

Notre environnement recèle une variété d'exemples du transport des substances chimiques par les eaux naturelles. Les phénomènes d'altération et d'érosion modèlent le relief, et la végétation se nourrit des minéraux transportés par les eaux souterraines et superficielles. Les animaux en dépendent à leur tour, qui se nourrissent de ces végétaux et ont besoin de consommer de l'eau minéralisée.

L'homme ne fait pas exception vis-à-vis de cette dépendance, mais son action sur l'environnement est quant à elle exceptionnelle, dans la mesure où son développement a exercé une empreinte souvent radicale sur les processus hydrogéochimiques. Les dénaturations en question ne sont pas chose nouvelle. Parmi les plus anciennes on trouve des pollutions "industrielles". Un exemple est le plomb utilisé pendant l'antiquité, qui est à l'origine du saturnisme. Anciennes sont aussi les pollutions liées à l'agriculture : l'irrigation peut contribuer à la salinisation des sols. Plus récemment, l'utilisation de fertilisants et de produits phytosanitaires a posé et pose encore un certain nombre de problèmes. Actuellement, il existe de nombreux cas de pollutions réelles ou potentielles des eaux naturelles, comme le problème des déchets radioactifs qu'il faut stocker avec un minimum de risques pour la qualité des eaux souterraines.

La prise de conscience vis-à-vis du problème de la qualité des eaux est beaucoup plus récente que le phénomène lui-même. En effet, elle n'est possible qu'à partir du moment où on est capable de *décrire* les pollutions en question. Cette description nécessite une *connaissance* des phénomènes, qui passe notamment par la maîtrise des *techniques de mesure* des pollutions. Encore aujourd'hui, les normes définies par les instances décisionnelles sont souvent fixées à partir des *seuils de détection* des méthodes analytiques, à défaut d'être fondées sur une réelle connaissance de *l'écotoxicologie*, qui est une science jeune.

Le travail proposé ici s'intègre dans le cadre de l'étude du transport de substances chimiques dans les *milieux poreux naturels*. Une schématisation de certains problèmes posés par la qualité des eaux souterraines est montrée sur la **Figure I. 1**. L'expérimentation qui sera présentée est réalisée dans un milieu poreux naturel *non saturé* en eau : le sol.



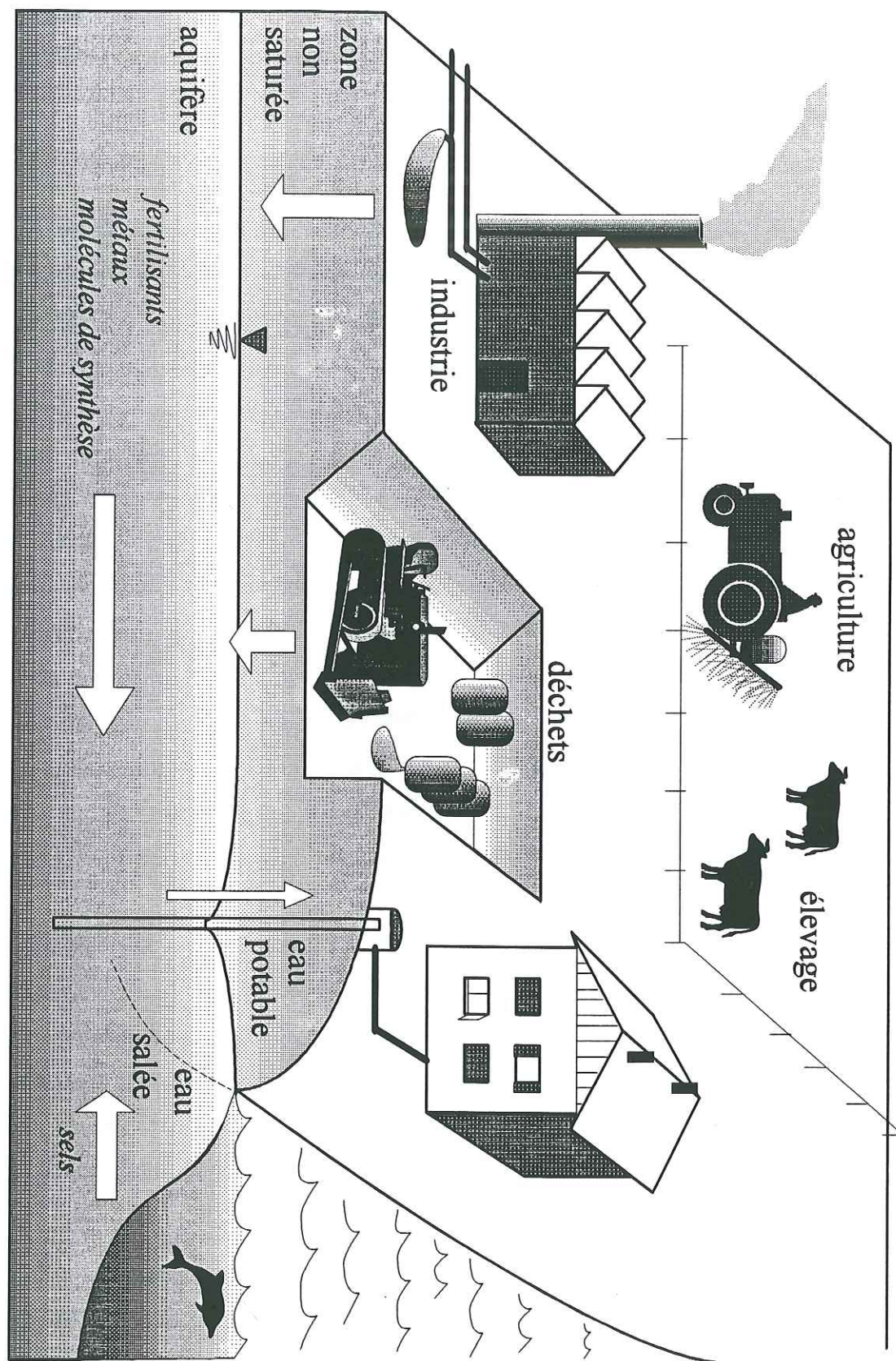
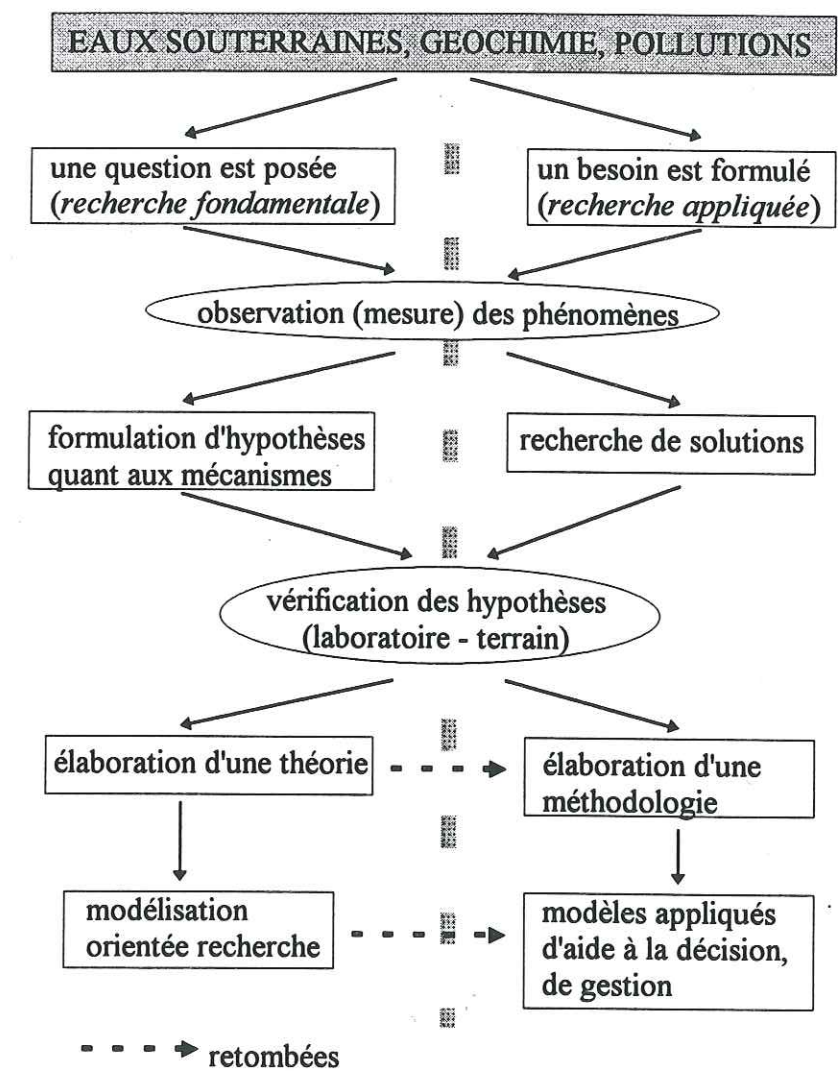


Figure I. 1 : Schématisation des problèmes de qualité des eaux souterraines

## I.2. APPROCHE FONDAMENTALE - APPROCHE APPLIQUEE

Face aux questions sur le transport de substances chimiques dans les milieux poreux, des recherches sont entreprises. Les efforts de recherche sont généralement fondés sur deux types de motivations : soit ils répondent à un besoin spécifique de la (ou d'une) société, soit ils sont issus d'une curiosité scientifique. Le premier cas correspond à la recherche dite *appliquée*, et le deuxième à la recherche dite *fondamentale*. Les différentes motivations engendrent différentes méthodologies, qu'on peut schématiser comme suit :

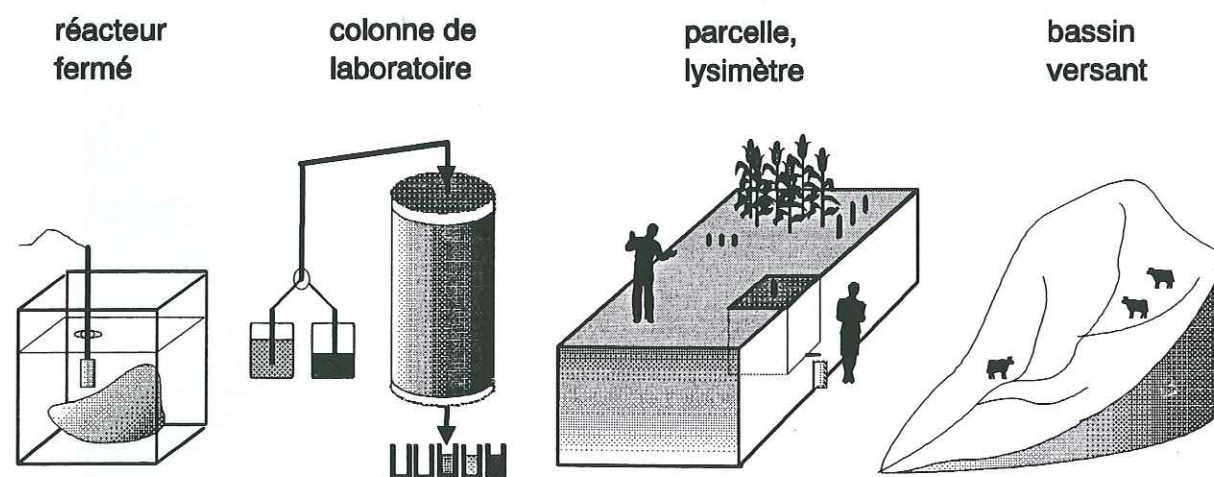


Selon l'approche, les objectifs ne sont certes pas les mêmes, mais notre domaine d'intérêt est de ceux pour lesquels la différence entre *fondamental* et *appliqué* est moins évidente que pour d'autres disciplines, car les cas étudiés en recherche fondamentale sont souvent des exemples concrets de problématiques environnementales.



### I.3. ETAT DES LIEUX ET OBJECTIFS

Des expériences sont réalisées en laboratoire sur des échantillons, afin de comprendre et de quantifier les mécanismes mis en jeu. Certains phénomènes sont alors observés et mieux compris. Ces expériences ne prennent cependant pas en compte l'écoulement de l'eau. Les mécanismes observés restent-ils valables ? Des expériences en colonnes de laboratoire sont alors réalisées, et confirment ou infirment les explications antérieures. Toutefois, ces colonnes de matériau poreux sont-elles représentatives des conditions de terrain ? Des études in-situ sont alors mises en oeuvre. Néanmoins, étant donnée la variabilité spatiale, les mesures effectuées à cette échelle sont-elles encore exactes ? Pour un lysimètre c'est le cas, mais à l'échelle d'une parcelle il devient plus difficile de quantifier les flux. A l'échelle d'un bassin versant les choses sont bien entendu encore plus aléatoires...



La modélisation est l'outil principal d'interprétation des résultats expérimentaux. Dans le domaine du transport des solutés dans les milieux poreux les modèles sont déjà nombreux. **Addiscott et Wagenet (1985)** donnent une bonne synthèse des différents modèles qui existent pour le transport de solutés dans les sols. Ils précisent que les modèles qui ont été "validés" par d'autres personnes que leurs auteurs sont rares (**Pennell et al., 1990**). Selon eux, on manque en outre cruellement de données expérimentales, et au lieu de tester des modèles existants, on préfère écrire des nouveaux modèles, ce qui est plus valorisant.

Souvent les paramètres des modèles ne sont pas physiquement significatifs, et la calibration est fréquemment considérée comme validation. Ainsi, voit-on selon **Konikow et**

**Bredehoeft (1992)** et **Beven (1993)** des publications trop sûres d'elles-mêmes, qui ne laissent pas assez de place aux incertitudes, même si cette vision n'est pas partagée par tout le monde (**de Marsily et al., 1992**). **Jury et Flühler (1992, p.169)** et **Vauclin (1994)** vont dans le même sens : des modèles fondés sur des hypothèses physiques très différentes arrivent à simuler de manière identique des données expérimentales, surtout si le nombre de paramètres est élevé. Pis, les solutions mathématiques de ces modèles peuvent être identiques (**Nkedi-Kizza et al., 1984**). Ainsi, une simulation réussie n'est en rien une justification des hypothèses du modèle utilisé. En revanche, on peut calibrer les modèles à une certaine cote et comparer les résultats obtenus en "prévision" à d'autres profondeurs (**Jury et Sposito, 1985**, **Butters et Jury 1989**, **Jacobsen et al. 1992**, **Zhang 1995**). Ce type d'exercice, ainsi que la simulation de manière générale, sont facilités par l'utilisation de conditions contrôlées, notamment en ce qui concerne le flux hydrique.

Afin de concilier au mieux les deux objectifs suivants :

- d'une part une représentation des phénomènes plus proche des conditions de terrain,
- d'autre part la possibilité de contrôler les conditions expérimentales,

nous adopterons donc une approche hybride entre les colonnes de laboratoire et les études in-situ, qui consiste à utiliser une colonne de sol non remaniée de grande taille, en conditions contrôlées. Nous espérons ainsi pouvoir, du point de vue expérimental, comparer différentes méthodes de mesure, et du point de vue théorique différents modèles mathématiques.

Le système, constitué d'un lysimètre, sera sollicité par différents solutés, chacun représentant une classe de problème environnemental :

- Les isotopes stables de l'eau représenteront les meilleurs traceurs de l'écoulement de l'eau.
- Les anions inorganiques (beaucoup plus économiques) seront testés pour relayer les traceurs isotopiques.
- Les échanges cationiques seront suivis à partir de la mesure des éléments "majeurs" (cations et anions).
- Une molécule organique, l'atrazine, représentera les produits phytosanitaires, fortement fixés sur le sol et biodégradés.
- L'azote sera utilisé et analysé sous les formes ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) et nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), et représentera les fertilisants.



#### I.4. STRUCTURE DU MEMOIRE

Après avoir situé le contexte général de ce travail dans la première partie, nous exposerons dans la deuxième partie les outils théoriques et expérimentaux utilisés. Après un bref rappel des mécanismes fondamentaux mis en jeu, du point de vue physique autant que chimique, nous détaillerons les modèles qui seront utilisés et les hypothèses qui seront formulées. Enfin, les différentes approches expérimentales seront présentées et des choix seront effectués.

Dans la troisième partie, nous décrirons le dispositif expérimental dont nous avons bénéficié et le protocole des essais réalisés. Les méthodes d'interprétation y sont également détaillées.

Enfin, la quatrième partie de ce mémoire présentera les différents résultats. Pour chaque catégorie d'espèces chimiques, l'analyse et la simulation succéderont à la présentation des résultats expérimentaux. Nous tenterons de faire une synthèse dans une cinquième partie qui fera office de conclusion générale.

Avertissement : certains passages sont écrits en caractères plus petits et légèrement en retrait : ils contiennent des informations et réflexions non indispensables à la compréhension de la suite du mémoire, et peuvent par conséquent être sautées par le lecteur "pressé".

#### I.5. UTILISATION FUTURE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats expérimentaux de ce travail de thèse sont nombreux et variés, au point qu'en définitive ils sont loin d'être totalement exploités et interprétés dans le présent mémoire.

Etant donné le potentiel qu'ils représentent, il nous paraît important de les rendre exploitables pour des travaux ultérieurs. Nous avons par conséquent essayé, dans la mesure du possible, de faciliter l'utilisation des résultats par des personnes extérieures à ces recherches. Dans ce but, nous avons tenté :

- de présenter des problèmes posés ou à résoudre,
- de mettre à disposition quelques références bibliographiques pouvant servir de pistes de départ pour des recherches ultérieures,
- de présenter les résultats expérimentaux d'une manière qui facilite l'utilisation par d'autres personnes,
- de mettre à disposition des fichiers de données sous le format Excel 5, référencés et commentés.

## II. ANALYSE THEORIQUE ET METHODES



<b>II. ANALYSE THEORIQUE ET METHODES</b>	<b>9</b>
<b>II.1. MECANISMES ET MODELISATION</b>	<b>11</b>
II.1.1. HYDRODYNAMIQUE	11
II.1.1.1. Milieux saturés en eau	11
II.1.1.1.a. Approche microscopique	11
II.1.1.1.b. Approche macroscopique	12
II.1.1.2. Milieux non saturés en eau	12
II.1.1.3. Hétérogénéité	13
II.1.2. TRANSPORT DE COMPOSANTS NON INTERACTIFS	13
II.1.2.1. Diffusion moléculaire	15
II.1.2.2. Convection	15
II.1.2.3. Dispersion cinématique	15
II.1.2.4. Ecoulements préférentiels - zones stagnantes	16
II.1.3. MODELISATION DU TRANSPORT NON INTERACTIF	16
II.1.3.1. Convection - dispersion (déterministe conceptuel mécaniste)	17
II.1.3.1.a. Convection - dispersion classique	17
II.1.3.1.b. Convection-dispersion à deux régions d'eau et échange de soluté	20
II.1.3.1.c. Concentration de flux - concentration résidente	21
II.1.3.2. Propriétés de la dispersion cinématique	22
II.1.3.2.a. Relation entre dispersion et vitesse	23
II.1.3.2.b. Relation entre dispersion et distance	23
II.1.3.3. Fonctions de transfert (stochastique empirique fonctionnel)	23
II.1.3.4. Modèles discrets (déterministes conceptuels fonctionnels)	26
II.1.4. INTERACTIONS AVEC LA MATRICE - REACTIONS	27
II.1.4.1. Exclusion d'anions	27
II.1.4.2. Adsorption	28
II.1.4.3. Echange ionique	30
II.1.4.4. Dissolution (solides et gaz) - précipitation	32
II.1.4.5. Réactions de (bio)dégradation et de (bio)transformation	32
II.1.4.5.a. Pesticides	32
II.1.4.5.b. Azote	33
II.1.4.6. Influence des conditions hydr(odynam)iques	35
II.1.5. MODELISATION COUPLEE TRANSPORT - CHIMIE	35
II.1.5.1. Du point de vue de l'écoulement	36
II.1.5.2. Du point de vue de la réaction	37
<b>II.2. APPROCHES EXPERIMENTALES ET TECHNIQUES D'INVESTIGATION</b>	<b>38</b>
II.2.1. TECHNIQUES D'INVESTIGATION	39
II.2.1.1. Traceurs	39
II.2.1.2. Extraction de la solution du sol	39
II.2.1.3. Prélèvement d'échantillons de sol	40
II.2.1.4. Concentration résidente - concentration de flux	40
II.2.2. IN SITU (LE TERRAIN)	41
II.2.3. "COLONNES" DE SOL	41
II.2.3.1. Laboratoire	41
II.2.3.2. Lysimètres de grande taille	42
II.2.4. PROBLEMES D'ECHELLE	43
II.2.5. APPROCHE RETENUE	43

Préliminaire : pour les variables et les coefficients utilisés dans ce chapitre, on trouvera le rappel des définitions et des unités dans la liste des symboles à l'annexe A.I.

## II.1. MECANISMES ET MODELISATION

La physique des milieux poreux ne sera considérée que sous son aspect **dynamique**, et uniquement par rapport à la **phase liquide**. La chimie prendra en compte aussi les phases solide et gazeuse.

Par ailleurs, une des hypothèses permanentes de ce travail est la **stabilité** des milieux concernés. Les phénomènes de gonflement, de tassement, de déstabilisation ou d'altération seront exclus. Ainsi, les variables définies plus loin de porosité et de densité sèche sont des constantes dans le temps.

Les mécanismes mis en jeu en matière de devenir des espèces chimiques dans les milieux poreux sont liés à la fois à leur transport par la phase liquide (hydrodynamique) et aux interactions et réactions chimiques qu'elles subissent.

### II.1.1. HYDRODYNAMIQUE

Lorsqu'on s'intéresse aux écoulements d'eau dans les milieux poreux, les variables fondamentales sont la pression et le flux de l'eau lorsque le milieu est saturé en eau. Lorsqu'il est désaturé, d'autres variables interviennent, comme la *teneur en eau* et les forces de capillarité qui provoquent la *suction*. On peut trouver dans **Musy et Soutter (1991)** ou **De Marsily (1981)** une description détaillée des écoulements hydriques dans les milieux poreux. Nous nous contenterons de rappeler brièvement certains aspects fondamentaux.

#### II.1.1.1. MILIEUX SATURES EN EAU

##### II.1.1.1.a. Approche microscopique

Les écoulements peuvent être étudiés de manière microscopique, en s'attachant à décrire les écoulements dans le réseau de cavités du système poral, en prenant en compte les forces de frottement. Si la distribution des vitesses peut être calculée pour des géométries simples (loi de Poiseuille pour un tube capillaire, par exemple), la complexité des milieux poreux interdit en général le passage à l'échelle macroscopique à partir de cette approche.



### II.1.1.1.b. Approche macroscopique

Pour l'approche macroscopique, on étudie un élément de volume macroscopique, dans lequel les écoulements sont considérés comme homogènes. A cette échelle, les écoulements peuvent dans la plupart des cas être décrits par la loi de comportement hydrodynamique de Darcy qui stipule la proportionnalité entre le gradient du potentiel total  $H$  (ou charge hydraulique), et la densité de flux hydrique  $q$  (ou débit par unité de section).  $H$  est la somme du potentiel de gravité et du potentiel de pression, et  $q$  est le débit par unité de surface. On définit ainsi une **conductivité hydraulique** (à saturation)  $K_s$ .

$$\bar{q} = -K_s \bar{\nabla}H$$

La conductivité hydraulique à saturation reflète la résistance aux écoulements du milieu considéré, dont elle constitue une grandeur caractéristique (pour un liquide et une température donnés). A cette équation dynamique on ajoute l'équation de continuité qui exprime la conservation de la masse. La combinaison des deux équations donne l'équation générale des écoulements en milieu saturé :

$$\bar{\nabla} \cdot \bar{q} = 0 \quad \Rightarrow \quad \nabla^2 H = 0$$

### II.1.1.2. MILIEUX NON SATURÉS EN EAU

Dans le cas des milieux non saturés interviennent la variabilité de **teneur volumique en eau**  $\theta$  en fonction du temps et de l'espace, et la variabilité des **forces de capillarité** en fonction de la teneur en eau. On a ainsi une **charge de pression**  $h$  de l'eau (positive en milieu saturé) qui dépend de  $\theta$  et qui est négative en milieu non saturé. Les forces de frottement sont donc aussi dépendantes de la teneur en eau, ainsi que la conductivité hydraulique  $K$ . A l'échelle macroscopique, la loi de Darcy peut être généralisée aux milieux non saturés, et l'équation de continuité prend en compte la variation de teneur en eau :

$$\bar{q} = -K(\theta) \bar{\nabla}H \quad \bar{\nabla} \cdot \bar{q} = -\frac{\partial \theta}{\partial t}$$

La combinaison des deux équations donne l'équation de Richards, qui constitue l'équation générale des écoulements en milieu non saturé :

$$\bar{\nabla} \cdot (K(\theta) \bar{\nabla}H) = \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad \text{avec} \quad H(\theta) = h(\theta) - z,$$

Si  $H$  et  $h$  sont exprimés en hauteur d'eau équivalente, alors la cote  $z$  sur un axe orienté positivement vers le bas est égale à la charge de gravité.

Dans le cadre de ce travail, la teneur en eau sera la plupart du temps considérée comme constante au cours du temps.

### II.1.1.3. HETEROGENEITE

L'hypothèse d'homogénéité, pour les milieux poreux naturels, est rarement satisfaite. Le cas de la **stratification** fréquente des sols (et notamment de celui de l'étude présente) est un exemple. Morel-Seytoux (1992) a fait une étude théorique des phénomènes hydriques au voisinage de deux couches de sol de propriétés contrastées, notamment l'effet de barrière capillaire lorsqu'une couche de texture fine surmonte une couche grossière. Il montre que si cet effet est réel au début d'une infiltration avec l'accumulation d'eau au-dessus de l'interface, on passe rapidement à un transfert plus important, qui aboutit au régime permanent si l'alimentation continue. En régime permanent, la stratification joue donc un rôle faible pour les propriétés hydrodynamiques, à condition que les strates soient horizontales, c'est à dire perpendiculaires aux écoulements. Snow et al. (1994) notent aussi, pour le transport de solutés, un effet faible de la stratification.

La distribution de la **taille des pores** est un autre exemple d'hétérogénéité. Dans les milieux poreux, il est fréquent d'observer des pores de tailles très différentes. On parle ainsi de *microporosité, mésoporosité et macroporosité*.

Les sens ne sont pas les mêmes pour tout le monde, aussi Luxmoore (1981) a essayé de faire adopter une définition universelle, suscitant diverses réactions : Bouma (1981) pose le problème de l'influence de la méthode de mesure, Beven (1981) pense préférable de se fier directement aux propriétés hydrodynamiques plutôt qu'à la taille des pores qui n'expliquent pas tout, et Skopp (1981) rejoint ces deux derniers auteurs.

La microporosité peut être l'objet d'écoulements très lents voire nuls, ce qui crée des zones d'eau immobile. La macroporosité peut être l'objet d'écoulements "préférentiels" très rapides dans certains cas. Dans l'approche macroscopique cette hétérogénéité est toutefois intégrée si l'élément choisi est suffisamment grand. Ce n'est en revanche pas le cas pour le transport de solutés, comme nous le verrons au paragraphe suivant.

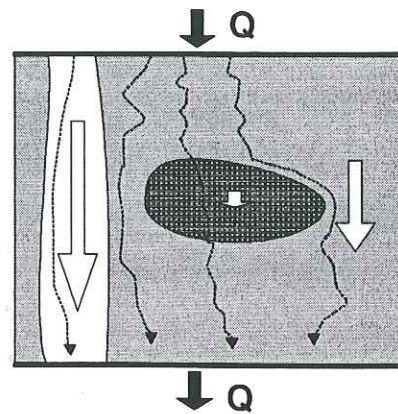
### II.1.2. TRANSPORT DE COMPOSANTS NON INTERACTIFS

A partir du moment où on s'intéresse non plus seulement aux pressions ou aux flux d'eau dans le milieu poreux, mais à des molécules particulières contenues dans cette eau, une description plus détaillée s'avère nécessaire. En effet, d'une part la description microscopique



est incapable d'être extrapolée à l'échelle supérieure, et d'autre part, l'hypothèse d'homogénéité nécessaire à l'approche macroscopique est incapable de décrire certains phénomènes dus à l'hétérogénéité "microscopique".

Prenons un exemple simple, schématisé sur la **Figure II. 1**. Soit un milieu sableux contenant une fracture et une lentille d'argile, soumis à un flux permanent d'eau. Dans l'argile, la vitesse d'écoulement est négligeable. On mesure un débit entrant  $Q$  et un débit sortant identique. On mesure un volume  $V_0$  d'eau contenue dans le milieu.



**Figure II. 1 : Variabilité des propriétés hydrodynamiques**

Si on se place du point de vue macroscopique, en ne considérant que  $Q$  et  $V_0$  (autrement dit en écoulement "piston"), une molécule d'eau introduite à l'instant  $t = 0$  doit ressortir au temps  $t = V_0/Q$ . Cependant, si la molécule entre dans la fracture, ce temps sera beaucoup plus court. Si au contraire elle arrive au bord de la lentille d'argile et qu'elle y pénètre par diffusion moléculaire, ce temps sera extrêmement long.

Par ailleurs, même dans le cas d'un milieu homogène, la molécule peut avoir été "freinée" par son passage près des parois des particules ou au contraire avoir bénéficié du transport plus rapide au centre des pores, ce qui fait que le temps de transfert sera encore différent de  $V_0/Q$ . Ainsi, si la dispersion et l'hétérogénéité peuvent ne pas être prises en compte pour l'hydrodynamique, elles sont en revanche indispensables pour le transport de molécules.

Pour l'instant, nous nous limitons aux molécules inertes et non interactives, c'est-à-dire les traceurs (paragraphe II.2.1.4.a). Novy-Quadri, (1993) a fait une synthèse, et Fried et Combarrous (1971) une description détaillée de ces phénomènes, que nous ne décrivons que sommairement ci-après.

### II.1.2.1. DIFFUSION MOLECULAIRE

Les molécules en solution sont sujettes à la diffusion moléculaire. En l'absence d'écoulements elle est le principal processus de transport des molécules. Les paramètres descriptifs sont les coefficients de diffusion dans l'eau libre  $D_0$  et dans le milieu poreux  $D_p$ , exprimés en  $\text{cm}^2/\text{h}$ .  $D_0$  dépend de la concentration et de la masse des molécules, et  $D_p$  dépend en plus du milieu poreux et de sa teneur en eau.

La diffusion moléculaire dans l'eau libre est d'environ  $0,06 \text{ cm}^2/\text{h}$  pour des sels "simples" comme NaCl et KCl, à des concentrations comprises entre 0,01 et 0,1 mol/l. Les isotopes de l'eau sont parfois utilisés comme traceurs de l'écoulement. On peut considérer qu'ils subissent la même diffusion moléculaire que les molécules d'eau "normales", dans la mesure où leur masse est peu différente (Fried et Combarrous, 1971).

Shackelford et al. (1989) et Mehta et Shiozawa (1995) ont fait des mesures de  $D_p$  dans divers milieux poreux. Le rapport  $\tau = D_p/D_0$  constitue un facteur de tortuosité, égal à  $2/3$  pour des billes de verre ou du sable (Novy-Quadri, 1993), inférieur à  $2/3$  pour des milieux poreux plus complexes. Nous verrons que dans notre cas, la diffusion moléculaire pourra être négligée par rapport à la dispersion cinématique, qui sera de l'ordre de  $5 \text{ cm}^2/\text{h}$ .

### II.1.2.2. CONVECTION (OU ADVECTION)

La convection correspond au transport des solutés par l'eau en écoulement, et elle est décrite par les équations générales de l'écoulement présentées plus haut. La convection pure, sans dispersion ni diffusion, est parfois appelée *écoulement piston*.

### II.1.2.3. DISPERSION CINEMATIQUE

La présence d'écoulement produit une dispersion mécanique des molécules suite aux gradients de vitesses au voisinage des particules, aux écoulements transversaux et aux "détours" variables subis par les différentes molécules (Nielsen et Biggar 1962). Deux molécules initialement voisines auront ainsi tendance à s'éloigner l'une de l'autre avec le temps, et ce d'autant plus rapidement que la vitesse d'écoulement est plus élevée. On utilise alors souvent une relation linéaire entre la dispersion cinématique et la vitesse d'écoulement (paragraphe II.2.2.1).



#### II.1.2.4. ECOULEMENTS PREFERENTIELS - ZONES STAGNANTES

Les écoulements préférentiels peuvent se produire s'il existe des fissures ou des réseaux de pores de grande taille, à condition que la teneur en eau soit suffisamment élevée pour que des écoulements dits "gravitaires" aient lieu.

Les écoulements préférentiels ont déjà été décrits il y a plus d'un siècle par Schumacher (1864) et Lawes et al. (1882), (in Jury et Flühler, 1992). Tombé par la suite dans l'oubli, l'intérêt pour ce phénomène est réapparu avec l'utilisation de lysimètres de sol non remanié et la réalisation d'études de terrain à l'aide de traceurs colorés (Saffigna et al. 1977, Beven et Germann 1982, Booltink et Bouma 1991, Bowman et al. 1994, Steenhuis et al. 1995, Flury et al. 1995, Tindall et Vencill 1995, Dekker et Ritsema 1996). Les sols argileux sont fréquemment l'objet d'écoulements préférentiels en raison de la présence de fractures.

On peut alors observer des discontinuités dans les propriétés de transport, selon l'échelle à laquelle on se place. La modélisation de ces discontinuités fait appel à des approches particulières, qui ne seront pas décrites dans ce mémoire.

La présence de zones stagnantes peut également influencer sur le transport de solutés. L'écoulement n'étant dû qu'à une partie de l'eau, les solutés peuvent être transférés plus rapidement que prévu. Par ailleurs, les molécules qui arrivent dans ces zones stagnantes par dispersion ou diffusion peuvent subir un retard important. Ce phénomène a aussi été décrit dans des réacteurs chimiques (Villermaux, 1985, Jauzein, 1988). La modélisation permet de prendre en compte cette eau immobile (paragraphe II.2.2.1).

#### II.1.3. MODELISATION DU TRANSPORT NON INTERACTIF

On peut trouver dans Addiscott et Wagenet (1985), Jury et Flühler (1992), Vauclin (1994), des synthèses sur les divers modèles existants dans le domaine du transport de solutés dans les milieux poreux, interactifs ou non. Des classifications peuvent être effectuées entre ces modèles :

- *déterministes* ou *stochastiques* (probabilistes) :

- déterministes s'ils donnent pour un ensemble donné d'événements un aboutissement unique,
- stochastiques si les propriétés hydrodynamiques du système sont des variables aléatoires ; la solution est alors exprimée en termes de probabilité.

- *conceptuels* ou *empiriques* :

- conceptuels s'ils sont fondés sur la connaissance même imparfaite des processus,

- empiriques s'ils sont déduits de l'expérience.

- *mécanistes* ou *fonctionnels* :

- mécanistes s'ils sont fondés sur les mécanismes fondamentaux connus,
- fonctionnels s'ils traitent les phénomènes de manière simplifiée.

- *"évolutifs"* ou *capacitifs* :

- évolutifs s'ils sont fondés sur des taux de variation,
- capacitifs s'ils cherchent plutôt à faire des bilans (hydriques et/ou de matière).

De fait, les deux dernières distinctions se superposent souvent, car les modèles mécanistes sont généralement évolutifs, et les fonctionnels capacitifs.

Trois types de modèles seront utilisés dans ce travail : des modèles fondés sur l'équation de convection-dispersion (*déterministes, conceptuels, mécanistes*), un modèle à fonction de transfert fondé sur une fonction densité de probabilité des temps de séjour (*stochastique, empirique, fonctionnel*), et un modèle discret (*déterministe, conceptuel, fonctionnel*).

#### II.1.3.1. CONVECTION - DISPERSION (DETERMINISTE CONCEPTUEL MECANISTE)

Comme son nom l'indique, cette approche est fondée sur les mécanismes de transport des molécules non interactives décrits plus haut : la convection et la diffusion-dispersion. L'équation classique qui en résulte est montrée au paragraphe suivant. Cette équation peut s'avérer insuffisante dans certains cas, ce qui amène à la définition du modèle à deux régions d'eau, au 2<sup>e</sup> paragraphe. Enfin, la prise en compte des interactions et réactions à partir de cette approche sera décrite au paragraphe II.1.5.

##### II.1.3.1.a. Convection - dispersion classique

L'équation générale est donnée ci-dessous pour un écoulement permanent unidirectionnel,  $R$  étant le facteur retard (adimensionnel),  $C$  étant la concentration (en général exprimée en masse ou nombre par litre),  $D$  le coefficient de dispersion ( $\text{cm}^2/\text{h}$ ),  $v$  la vitesse apparente ( $\text{cm}/\text{h}$ ),  $q$  la densité de flux définie précédemment (constante,  $\text{cm}/\text{h}$ ),  $\theta$  la teneur volumique en eau (constante,  $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ),  $t$  le temps (h) et  $z$  la coordonnée spatiale (cm).

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} \quad \text{avec} \quad v = \frac{q}{\theta}$$



Le facteur retard sera discuté au paragraphe II.1.5.1, il n'intervient que pour les solutés interactifs (pour les non interactifs  $R=1$ ). Le terme de droite est la somme d'un terme dispersif (le 1<sup>er</sup>) et d'un terme convectif (le 2<sup>e</sup>). L'intégration analytique de cette équation est réalisable pour diverses conditions initiales et aux limites. Dans notre cas, nous utiliserons des variations de concentration en forme de créneau de durée  $t_0$  à l'entrée du système. Ce système sera supposé semi-infini, l'entrée des solutés se faisant par l'extrémité finie. Compte tenu de ces considérations, la solution analytique la plus simple est la suivante (condition de concentration à la limite supérieure) :

Conditions initiales et aux limites :

$$\begin{aligned} C(z,0) &= C_i & ; & & \frac{\partial C}{\partial z}(\infty,t) &= 0 \\ C(0,t) &= C_0 & \text{pour } 0 < t \leq t_0 \\ C(0,t) &= 0 & \text{pour } t_0 < t \end{aligned}$$

Solution analytique :

$$\begin{aligned} C(z,t) &= C_i + (C_0 - C_i) A(z,t) & \text{pour } 0 < t \leq t_0 \\ C(z,t) &= C_i + (C_0 - C_i) A(z,t) - C_0 A(z,t-t_0) & \text{pour } t_0 < t \end{aligned}$$

avec

$$A(z,t) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[ \frac{Rz - vt}{2\sqrt{DRt}} \right] + \frac{1}{2} \exp \left( \frac{vz}{D} \right) \operatorname{erfc} \left[ \frac{Rz + vt}{2\sqrt{DRt}} \right]$$

Rappel :

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-y^2} dy \quad \text{et} \quad \operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$$

Toutefois, certaines considérations d'ordre physique peuvent amener à définir d'autres conditions aux limites. En effet, à l'entrée du système étudié, la solution subit immédiatement un mélange avec la solution initialement présente dans le sol, ce qui est contradictoire avec l'hypothèse  $C(0,t) = C_0$ . On peut alors écrire que pendant le créneau, le *flux* entrant de solutés est égal au *flux* sortant du système d'alimentation en eau (condition de flux à la limite supérieure) :

Conditions initiales et aux limites :

$$\begin{aligned} C(z,0) &= C_i & ; & & \frac{\partial C}{\partial z}(\infty,t) &= 0 \\ -D\theta \frac{\partial C}{\partial z} + qC \Big|_{z=0} &= qC_0 & (0 < t \leq t_0) \\ &= 0 & (t_0 < t) \end{aligned}$$

Solution analytique : mêmes expressions pour  $C(z,t)$  que ci-dessus, avec :

$$A(z,t) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[ \frac{Rz - vt}{2\sqrt{DRt}} \right] + \sqrt{\frac{v^2 t}{\pi DR}} \exp \left[ -\frac{(Rz - vt)^2}{4DRt} \right] - \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{vz}{D} + \frac{v^2 t}{DR} \right) \exp \left( \frac{vz}{D} \right) \operatorname{erfc} \left[ \frac{Rz + vt}{2\sqrt{DRt}} \right]$$

Pour avoir une idée des erreurs que l'on peut commettre par un choix inapproprié de conditions aux limites, nous avons tracé sur la Figure II. 2 une comparaison des deux solutions pour les mêmes valeurs des paramètres, ajustées sur les résultats exposés dans la IV<sup>e</sup> partie du mémoire.

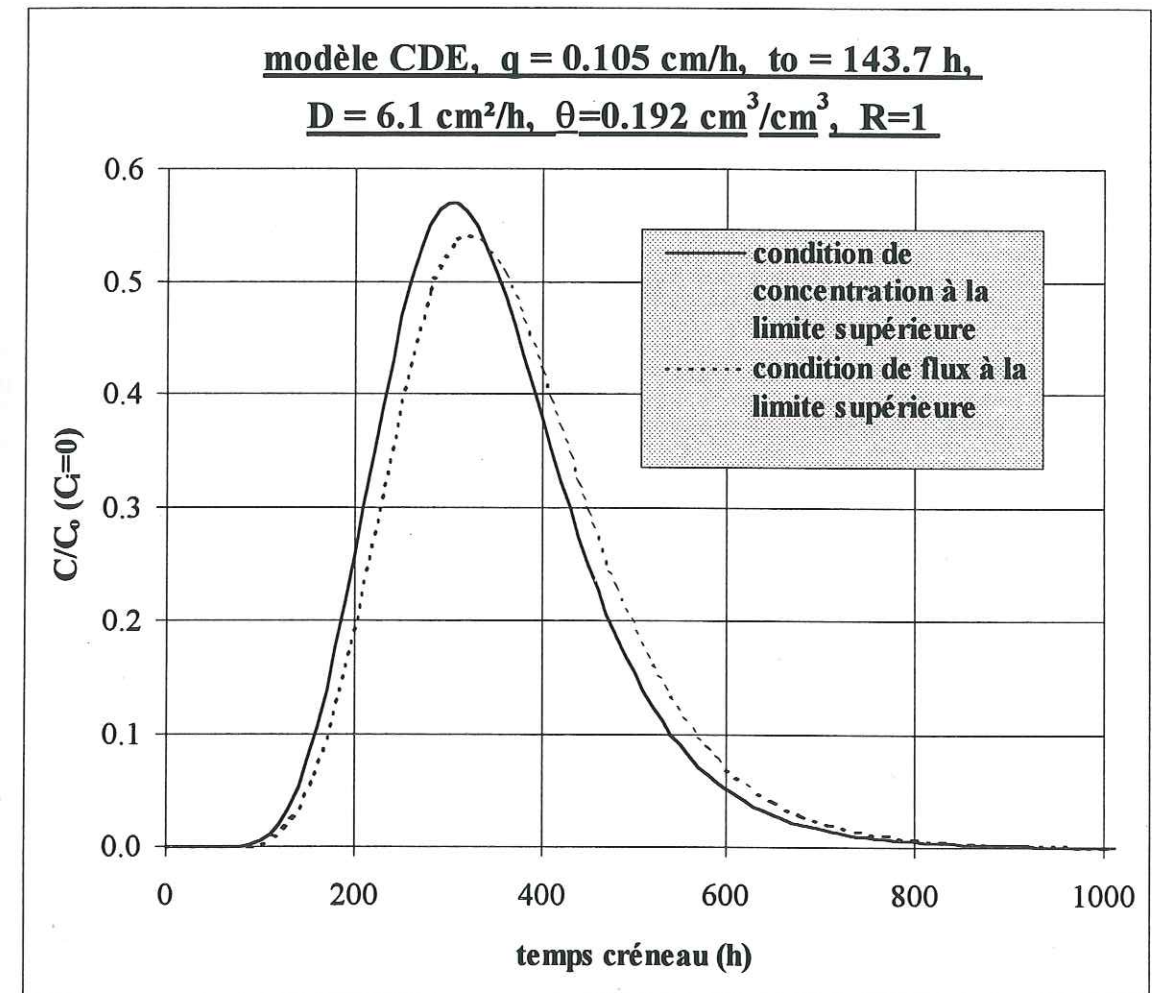


Figure II. 2. : Comparaison de deux conditions à la limite supérieure, modèle CDE

La différence n'est pas négligeable. Nous utiliserons la condition de flux pour les simulations de la IV<sup>e</sup> partie, car elle est physiquement plus en accord avec notre protocole expérimental.



### II.1.3.1.b. Convection-dispersion à deux régions d'eau et échange de soluté

Nous avons vu au paragraphe II.1.2.4 qu'on observe souvent des zones d'eau stagnante ou au contraire des écoulements préférentiels. Ces phénomènes peuvent être incompatibles avec le modèle CDE classique. Pour rendre compte des phénomènes liés à l'eau immobile, notamment la présence de "traînés" de concentration en fin de signal de sortie, un modèle a été développé à partir des bases de CDE (Coats et Smith, 1964, Van Genuchten et Wierenga, 1976, Gaudet et al., 1977). Ce modèle est un modèle de convection-dispersion, à deux régions d'eau (mobile et immobile), et échange de solutés avec cinétique de 1<sup>er</sup> ordre. Nous le noterons CDE-MIM. Les équations de base pour un écoulement permanent sont :

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} + \frac{\theta_{im}}{\theta_m} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - \frac{q}{\theta_m} \frac{\partial C_m}{\partial z} \quad \text{avec} \quad \theta = \theta_m + \theta_{im}$$

$$\frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \frac{\alpha}{\theta_{im}} (C_m - C_{im})$$

Les indices "m" et "im" se réfèrent aux régions mobile et immobile,  $\alpha$  (h<sup>-1</sup>) est le coefficient d'échange de solutés entre les deux régions d'eau. Les conditions initiales et aux limites retenues sont :

$$C_m(\infty, t) = C_{im}(\infty, t) = 0 \quad C_m(z, 0) = C_{im}(z, 0) = C_{ini} = 0$$

$$\text{à } z = 0 : \quad -D_m \theta_m \frac{\partial C_m}{\partial z} + q C_m \Big|_{z=0} = q C_0 \quad (0 < t \leq t_0)$$

$$= 0 \quad (t_0 < t)$$

La condition à la limite supérieure est une **condition de flux**. La condition initiale est la même que pour CDE. La condition à la limite inférieure diffère de celle de CDE, dans la mesure où les concentrations à l'infini sont nulles et non pas leur dérivée spatiale.

Lorsque  $\alpha$  est petit, l'approximation  $\alpha = 0$  aboutit au modèle CDE classique avec  $\theta = \theta_m$ , ce qui revient à "ignorer" la partie immobile.

Sur la **Figure II. 3** nous avons schématisé les différents aspects du modèle CDE-MIM.

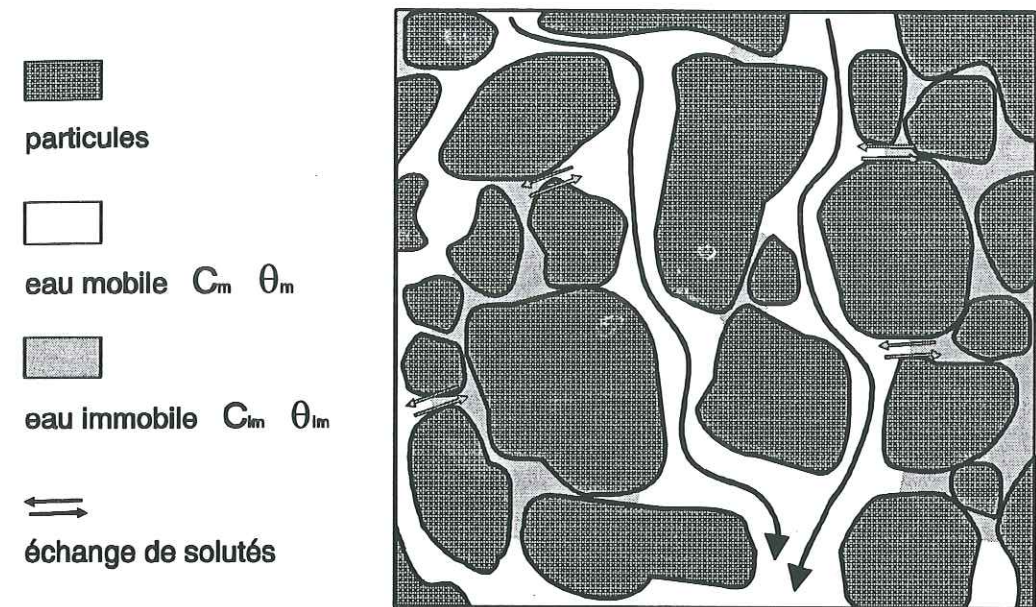


Figure II. 3 : Schématisation du modèle CDE-MIM

On peut se demander jusqu'à quel point la schématisation à deux régions d'eau a une réalité physique. En effet, ne serait-il pas plus réaliste de considérer non pas deux régions d'eau mais un gradient de vitesses qui va de l'immobilité à une vitesse maximale ? Durner (1996) va dans ce sens. Certains ont cependant développé des méthodes de mesure directe de la teneur en eau immobile (Clothier et al. 1992, Angulo-Jaramillo et al. 1995, Jaynes et al. 1995a, Angulo-Jaramillo et al. 1996). En effet, pour des sols à agrégats, la réalité physique n'est probablement pas très loin du concept mobile-immobile, si la vitesse est très petite dans les agrégats et plus importante à l'extérieur (De Smedt et Wierenga, 1979). La partie immobile agit alors comme un "puits" et une "source" de solutés vis-à-vis de la partie mobile, qui correspondent à des réactions qu'on décrit la plupart du temps avec une cinétique de premier ordre (voir paragraphe II.1.5.1).

### II.1.3.1.c. Concentration de flux - concentration résidente

Selon les mesures faites ou le problème traité (voir paragraphe II.2.1.4), on définit deux concentrations différentes. La **concentration de flux**  $C^f$  à travers une surface, permet notamment de chiffrer les masses de soluté percolant en profondeur vers les nappes phréatiques. La **concentration résidente**  $C^r$  est relative à la masse de soluté contenu dans la solution d'un volume de sol. Les premiers à faire la distinction sont Brigham (1974), Krefl et Zuber (1978). Parker et Van Genuchten (1984) ont adapté cette approche aux sols.



$C^f$  est défini par la relation ( $J_s$  étant la densité de flux de soluté en  $\text{mol.l}^{-1}.\text{cm.h}^{-1}$ , la concentration  $\text{mol/l}$  peut être exprimée avec d'autres unités):

$$C^f = J_s / q$$

La concentration de flux peut être représentée par "la quantité de soluté qui traverse une section donnée pendant un intervalle de temps donné, divisée par la quantité d'eau qui traverse la même section pendant le même temps". Pour le modèle de convection-dispersion, l'expression de  $J_s$  donne une relation entre  $C^f$  et  $C^r$  (Parker et Van Genuchten, 1984, Jury et Roth, 1990) :

$$C^f = C^r - \frac{D}{v} \frac{\partial C^r}{\partial z}$$

On montre alors que l'équation de convection-dispersion reste mathématiquement la même pour  $C^f$ . Toutefois, il faut faire attention à la cohérence de l'écriture des conditions aux limites. Si on part du principe que la condition de flux de soluté à la limite supérieure est la seule valable physiquement, alors quand on cherche une solution en  $C^r$  il faut prendre la condition de flux, mais quand on cherche une solution en  $C^f$ , il faut prendre la condition de concentration (en  $C^f$ ).

Afin que la modélisation corresponde à la réalité, il faut se demander **quelle concentration on mesure expérimentalement**, selon les conditions opératoires. Ce point est discuté au paragraphe II.2.1.4.

Dans le modèle CDE-MIM,  $C_m$  et  $C_{im}$  sont des concentrations résidentes  $C_m^r$  et  $C_{im}^r$ . Toutefois, la concentration résidente totale est donnée par :

$$C^r = [\theta_m C_m^r + \theta_{im} C_{im}^r] / \theta \quad \text{avec} \quad \theta = \theta_m + \theta_{im}$$

### II.1.3.2. PROPRIETES DE LA DISPERSION CINEMATIQUE

Le coefficient de dispersion  $D$  ( $\text{cm}^2/\text{h}$ ) est le seul paramètre du modèle CDE (si la teneur en eau est connue et si  $R = 1$ ). Il ne peut être considéré comme une constante pour un milieu donné. Il est en effet dépendant des vitesses d'écoulement. Fried et Combarous (1971) donnent une description détaillée des propriétés de la dispersion.

Par ailleurs, longtemps supposé constant pour un milieu homogène, il a été montré que  $D$  pouvait dépendre des distances spatiales (effet d'échelle).

### II.1.3.2.a. Relation entre dispersion et vitesse

La dépendance de  $D$  par rapport à  $v$  est détaillée par Novy-Quadri (1993). Diverses simplifications aboutissent à considérer que pour des vitesses suffisamment élevées, il existe une relation linéaire entre  $D$  et  $v$  :

$$D = \lambda v$$

On définit ainsi la **dispersivité**  $\lambda$  (cm), qui dépend du milieu poreux. Par exemple, pour des distributions granulométriques à large spectre, la dispersivité sera plus élevée. Pour certains milieux poreux synthétiques, il est possible de calculer  $\lambda$  de manière indépendante (Hayot, 1992). La complexité des milieux poreux naturels interdit toutefois ce calcul. Il est par conséquent impossible d'utiliser le modèle CDE en **prévision "pure"**, sans passer par un calage de  $D$ , ou sans utiliser des corrélations établies sur des sols analogues.

### II.1.3.2.b. Relation entre dispersion et distance

Certains auteurs ont montré un accroissement de  $D$  en fonction de la longueur du milieu poreux étudié. D'abord observé en milieu saturé (Gelhar et al. 1992, Zhang 1995), ce phénomène existe aussi en milieu non saturé en eau (Sposito et al., 1986a, Butters et Jury, 1989, Ellsworth et al., 1996). Une relation linéaire est souvent présentée. Nous n'aurons dans notre cas pas de moyens de vérification de cette dépendance.

### II.1.3.3. FONCTIONS DE TRANSFERT (STOCHASTIQUE EMPIRIQUE FONCTIONNEL)

Dans le livre de Jury et Roth (1990) sont clairement exposées les problématiques en rapport avec les fonctions de transfert utilisées pour décrire le mouvement des solutés dans les sols.

La propriété fondamentale d'un système étudié par l'approche "fonction de transfert" est sa **fonction densité de probabilité des temps de séjour** (ou "travel time pdf", pour probability density function). Divers modèles de distribution peuvent alors être utilisés : distribution normale, lognormale, gamma... Les lois normales et gamma sont rarement appropriées. En revanche, Biggar et Nielsen (1976) Jury et al. (1982) remarquent que les vitesses d'écoulement dans 20 parcelles différentes sont distribuées de manière log-normale. Jury (1982) formalise la modélisation avec fonction de transfert pour les sols, décrite ci-après. La pdf  $f_L^f(t)$  du modèle lognormal, pour un milieu unidimensionnel, est la suivante :



$$f_L^f(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_L t} \exp\left(-\frac{[\ln(t) - \mu_L]^2}{2\sigma_L^2}\right)$$

$\mu$  étant la moyenne de la distribution (h) et  $\sigma$  l'écart-type (h). Pour un système semi-infini unidimensionnel, l'indice L se réfère à l'abscisse  $x = L$  à laquelle on se place sur l'axe du système. Dans le cas des sols, l'axe sera vertical et on aura  $z = L$ . Physiquement, la pdf est le signal de concentration observé à la profondeur  $z = L$ , résultant d'un signal d'entrée de concentration de Dirac  $\delta(t)$  à  $t = 0$  et  $z = 0$ . Les concentrations obtenues sont des *concentrations de flux*, d'où l'exposant "f" utilisé.

Pour définir  $\delta(t)$ , considérons la fonction de Gauss  $N(t;\sigma)$ , dont la moyenne est égale à zéro et la variance à  $\sigma^2$  :

$$N(t;\sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{t^2}{2\sigma^2}\right) \quad \text{et} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} N(t;\sigma) dt = 1, \quad \forall \sigma.$$

alors :

$$\delta(t) = \lim_{\sigma \rightarrow 0} N(t;\sigma) \quad \text{et} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(t) dt = 1$$

Pour une fonction d'entrée  $C_s(t)$  différente du Dirac, la concentration  $C_L^f(t)$  à  $z = L$  est donnée par un produit de convolution :

$$C_L^f(t) = \int_0^t C_s(t') f^f(t-t') dt' = \int_0^t C_s(t-t') f^f(t') dt$$

Lorsque le signal d'entrée de concentration est un créneau (cas qui nous intéresse), la solution  $C_L^f(t)$  est facile à calculer. En effet,  $C_s(t)$  est la différence de deux fonctions de Heaviside décalées de la durée  $t_0$  du créneau. Un créneau  $C_0 = 1$  pour  $t \in [0 ; t_0]$  et  $C_0 = 0$  pour  $t > t_0$  donne alors (les surfaces du créneau et de la solution sont égales à  $t_0$ ) :

$$C_L^f(t) = \frac{1}{2} \operatorname{erf}\left[\frac{\ln t - \mu_L}{\sqrt{2}\sigma_L}\right] - \frac{1}{2} \operatorname{erf}\left[\frac{\ln(t-t_0) - \mu_L}{\sqrt{2}\sigma_L}\right]$$

Pour l'instant nous ne disposons d'une solution qu'à la profondeur L où les paramètres ont été calés. Qu'en est-il de la prévision des concentrations à une profondeur différente ? Pour cela, **Jury (1982)** a introduit l'hypothèse "stochastique-convective" :

$$f^f(z,t) = \frac{L}{z} f^f\left(L, \frac{tL}{z}\right)$$

L'hypothèse physique sous-jacente est justement stochastique : cela revient à considérer des "tubes" d'écoulement indépendants les uns des autres, dans lesquels les vitesses sont réparties de manière lognormale. Il n'y a pas de dispersion latérale, d'où l'appellation stochastique-convective. Le modèle prend alors le nom de *modèle convectif à fonction de transfert lognormale* (CLT, pour convective lognormal transfer function model). L'expression de  $f_L^f(t)$ , ainsi que celle de  $C_L^f(t)$ , s'adapte alors à toute profondeur  $z$  :

$$f^f(z,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_L t} \exp\left(-\frac{[\ln(t\frac{L}{z}) - \mu_L]^2}{2\sigma_L^2}\right)$$

L'adaptation du modèle CLT à l'expression de la *concentration résidente* est décrite dans **Jury et Roth (1990)**. La pdf (fonction densité de probabilité) correspondante est donnée par :

$$f^f(z,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_L z} \exp\left(-\frac{[\ln(t\frac{L}{z}) - \mu_L]^2}{2\sigma_L^2}\right).$$

En posant  $C^f(z,t) = \int_0^t C_s(t-t') f^f(t') dt$ , on obtient la concentration résidente qui correspond au signal d'entrée utilisé. En prenant le créneau utilisé ci-dessus, l'intégrale n'est pas aussi simple que pour  $C_L^f(t)$ .

Pour le même créneau, **Ellsworth et al. (1996)** donnent une solution exprimée en "coordonnées fluides", pour  $t > t_0$  :

$$C^f(z',t) = \frac{qC_0}{2L} \exp\left[\mu_L + \frac{\sigma_L^2}{2}\right] \left( \operatorname{erf}\left[\frac{\ln(t\frac{L}{z'}) - \mu_L - \sigma_L^2}{\sqrt{2}\sigma_L}\right] - \operatorname{erf}\left[\frac{\ln((t-t_0)\frac{L}{z'}) - \mu_L - \sigma_L^2}{\sqrt{2}\sigma_L}\right] \right)$$

Dans cette relation,  $z'$  est la "profondeur de fluide". La relation qui lie  $z'$  à la profondeur réelle  $z$  est :  $z' = z\theta$ . L'avantage est de pouvoir prendre en compte une teneur en eau variable. Cette relation, pourvu qu'on fasse le changement de variable précédent, est identique à la solution obtenue par le produit de convolution précédent.

Les modèles à fonction de transfert peuvent être développés pour prendre ne compte des mécanismes plus complexes (**Jury et al. 1986**, **Sposito et al. 1986b**, **White et al. 1986**). Par exemple, **Grochulska et Kladvikova (1994)** en font une adaptation assez sophistiquée, avec des paramètres supplémentaires qui reviennent à définir deux régions d'eau, un coefficient d'échange entre une phase immobile et une phase mobile.



### II.1.3.4. MODELES DISCRETS (DETERMINISTES CONCEPTUELS FONCTIONNELS)

Cette approche, traditionnelle en génie chimique, est issue de la théorie chromatographique Schweich et Sardin (1981), Van Ommen (1985), Villermaux (1985), Roche et al. (1994). Ils sont par exemple utilisés pour connaître le comportement hydrodynamique d'un réacteur chimique. Comme pour les fonctions de transfert, la notion de **distribution des temps de séjour (dts)** y est un concept central.

Cette méthode a aussi été utilisée pour les milieux poreux naturels, sols ou nappes phréatiques. Elle est particulièrement bien adaptée pour le transport de solutés en présence de réactions chimiques : échanges cationiques, dissolution/précipitation ... (voir paragraphe II.1.5.2). Dans ce paragraphe, nous nous attachons à décrire ces modèles du point de vue d'une molécule non interactive qui traverse le système étudié.

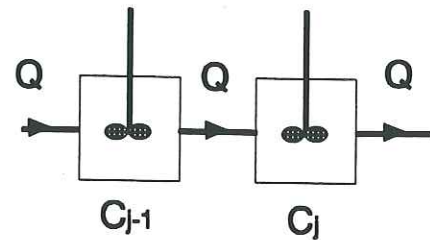


Figure II. 4 : Mélangeurs parfaits en cascade (ou en série).

Soit une série de  $J$  mélangeurs parfaits (concentration uniforme à tout instant) de volume  $V$  (volume total  $V = J \cdot V$ ). Ils sont pleins d'eau, et traversés par un débit  $Q$  permanent. Les mélangeurs sont indicés par  $j = 1, \dots, J$  et leur concentration est  $C_j = C_j(t)$ . Le bilan de soluté dans la cellule  $j$  s'écrit :

$$\frac{\partial(C_j V)}{\partial t} = QC_{j-1} - QC_j \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial C_j}{\partial t} = \frac{Q}{V}(C_{j-1} - C_j) = \frac{QJ}{V}(C_{j-1} - C_j) \quad (1)$$

Ce modèle peut être comparé à CDE. En effet, si on néglige le terme dispersif dans l'équation de CDE et qu'on lui applique la méthode des différences finies en découpant le système de longueur  $L$  en  $J$  sections de même longueur  $\Delta z = L/J$  :

$$\text{si } \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{q}{\theta} \frac{\partial C}{\partial z} \quad \text{et} \quad \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{C_j - C_{j-1}}{\Delta z} \quad \text{avec} \quad \Delta z = \frac{L}{J},$$

$$\text{alors } \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{q}{\theta} (C_{j-1} - C_j) \frac{J}{L} \quad (2); \quad \text{en posant } \frac{q}{L\theta} = \frac{Q}{V}, \quad \text{on obtient (1).}$$

Pour  $J \rightarrow \infty$  (ou  $\Delta z \rightarrow 0$ ), la forme différences finies (2) est équivalente à CDE sans le terme dispersif. Par ailleurs, si  $J$  est fini, alors (2) est une forme approchée de l'équation CDE avec le terme dispersif, en raison de la dispersion numérique introduite par les différences finies. Villermaux (1985) a montré que si le nombre de Peclet ( $P = vL/D$ ) du système vérifie  $P = 2(J-1)$  et si  $J > 20$ , alors la méthode des différences finies donne un résultat indiscernable en pratique de la solution analytique de CDE, malgré l'absence du terme de dispersion. Ainsi, l'équivalence n'est valable que pour des nombres de Peclet élevés, c'est à dire pour des milieux peu dispersifs.

Nous utiliserons le modèle IMPACT (Jauzein 1988, Jauzein et al. 1989), qui est un modèle discret, fondé sur les équations des mélangeurs en série. Nous verrons que dans notre cas, les conditions sur le nombre de Peclet ne seront malheureusement pas vérifiées, avec un  $J$  égal à 7 ou 8. Le modèle IMPACT donnera néanmoins des résultats corrects pour l'hydrodynamique du lysimètre.

### II.1.4. INTERACTIONS AVEC LA MATRICE - REACTIONS

De nombreux composants peuvent subir des interactions et/ou des réactions de transformation, en raison de leur charge électrique, de leur affinité pour la matière organique, de leur hydrophobicité, de leur transformation par des organismes vivants, ou encore de leur solubilité. Dans le cadre environnemental, les polluants sont pratiquement tous interactifs et/ou réactifs : fertilisants, molécules de synthèse, métaux au sens large (cations). Même les liquides non aqueux (pollutions par les hydrocarbures) peuvent être considérés comme interactifs, dans la mesure où ils n'ont pas les mêmes propriétés que l'eau. Ils ne peuvent toutefois pas être considérés comme des solutés, et requièrent une approche différente (Jury et Flühler, 1992).

Tous les phénomènes ne seront pas détaillés ici, mais uniquement ceux qui jouent un rôle dans notre travail. Pour plus de détails concernant les interactions et réactions, se référer aux ouvrages de Bolt et Bruggenwert (1978), Sposito (1989), Appelo et Postma (1994).

#### II.1.4.1. EXCLUSION D'ANIONS

Dans les sols et les aquifères, une différence de comportement entre des anions et isotopes de l'eau a fréquemment été observée (Bond et al. 1982, Bowman 1984, Garnier et al. 1985, James et Rubin 1986, Schulin et al. 1987b, Gerritse et Singh 1988, Gvirtzman et Gorelick 1991). Ces molécules sont largement utilisées comme traceurs (paragraphe II.2.1.4.a) de l'écoulement dans les milieux poreux. Le décalage observé entre ces deux types



de traceurs est en général attribué aux interactions électrostatiques que subissent les ions au voisinage des surfaces des particules d'argile, qui comportent pour la plupart un excès de charge négative. En conséquence, les cations sont attirés et les anions repoussés, ce qui les exclut de la fraction de l'eau qui est au contact des particules. C'est justement dans cette zone que l'eau est la moins mobile, et les anions avancent donc en moyenne plus rapidement.

Cet effet est d'autant plus marqué que le milieu poreux est riche en argile. Le retard des traceurs neutres est souvent de l'ordre de 10 %, pour des milieux poreux naturels.

#### II.1.4.2. ADSORPTION

On parle d'*adsorption*, par opposition à *absorption*, lorsqu'on décrit la rétention d'un composant à la surface d'une particule ou d'un solide (voir par exemple dans Appelo et Postma 1994), et non pas à l'intérieur (absorption). L'exemple le plus courant est celui des molécules organiques (pesticides, molécules de synthèse...). Les cations sont également retenus sur la surface chargée négativement des particules argileuses, mais cette rétention s'accompagne de la libération d'un autre cation, et on parlera d'*échange ionique* (voir paragraphe suivant).

Dans notre cas, l'étude portera sur un pesticide, l'*atrazine* (2-chloro -4-éthylamino -6-isopropylamino -s - triazine, pour la formule détaillée, voir paragraphe II.1.4.5.a). C'est un herbicide adapté aux cultures de maïs. L'*atrazine* est un des pesticides les plus largement utilisés, dans de nombreux pays, et probablement celui pour lequel les risques environnementaux ont fait l'objet du plus grand nombre d'études. C'est en effet l'un des pesticides les plus couramment détectés dans les eaux souterraines, en raison d'une persistance et d'une mobilité assez élevées (Bélamie et al. 1988, Munoz 1992, Burkart et Kolpin 1993, Tasli 1995).

Les interactions que peuvent subir dans le sol les pesticides, sont très complexes et variées, et dépendent fortement des caractéristiques biologiques et organiques du sol. Il s'agit principalement de *rétention* et de *dégradation*. La dégradation est traitée au paragraphe II.1.4.5. On trouvera dans Calvet et al. (1980a à 1980e), une revue détaillée des phénomènes d'adsorption des pesticides. La matière organique joue un rôle clé dans les processus de rétention. Par voie de conséquence, la matière organique *apportée* (épandages) influe aussi sur la mobilité (Alvey et Crowley 1995). Le pH joue aussi un rôle (Liu et al. 1995).

La modélisation de l'adsorption est centrée autour du concept d'*isotherme d'adsorption*, c'est à dire de la relation, pour un système donné, à température constante et à l'équilibre, entre

la concentration en solution C et la concentration adsorbée S (Weber et al., 1969). Divers modèles existent pour cette relation, le plus couramment utilisé étant celui de Freundlich :

$$S = K_d C^N$$

La constante  $K_d$  est appelée *coefficient de distribution*. La dimension de  $K_d$  est habituellement exprimée en litres/kg (C en masse ou moles de soluté par litre de solution, et S en masse ou moles par kg de solide). Pour ce travail, nous nous limiterons au cas  $N = 1$  (isotherme linéaire). Si on considère que le coefficient de distribution est principalement dépendant de la teneur en matière organique, on peut poser :

$$K_{oc} = \frac{100 \cdot K_d}{\%OC}$$

%OC étant le pourcentage massique de carbone organique du sol. On définit  $K_{oc}$  comme la *capacité d'adsorption par unité de carbone*. On espère ainsi posséder un paramètre caractéristique de la molécule étudiée.

Il faut noter que la rétention par la matière organique, au lieu d'une *adsorption*, peut s'apparenter davantage à un *partage* de la molécule étudiée entre une phase organique stationnaire et une phase aqueuse mobile. Ainsi, le terme d'adsorption n'est peut-être pas le plus approprié.

Pour l'*atrazine*, Beck et al., (1995) indiquent un  $K_{oc}$  de 84 l/kg, Ghodrati et Jury (1992) de 160 l/kg, Gaber et al. (1995) de 97 l/kg, Grundl et Small (1993) de 217 l/kg, Flury et al. (1995) de 128 l/kg et Wietersen et al. (1993a) compris entre 60 et 146 l/kg. Seybold et al. (1994) ont fait de nombreuses mesures de  $K_{oc}$  sur différents sols du Wisconsin, et la plupart des valeurs sont comprises entre 100 et 200 l/kg, cependant certaines atteignent 1000 l/kg. Pour ce qui concerne le sol de la *Côte Saint André*, utilisé dans notre travail, les études sur  $K_d$  et  $K_{oc}$  pour l'*atrazine* ne sont pas terminées (Tasli, 1995). Un programme de travail est actuellement en cours, dans le cadre d'un projet multidisciplinaire.

Outre le modèle de Freundlich, un autre modèle est fréquemment utilisé : celui de Langmuir (voir par exemple Sposito 1989, Appelo et Postma 1994). Ces modèles ne sont pas toujours suffisants, et des isothermes plus complexes avec plusieurs sites d'adsorption ont été proposés (Ma et Selim, 1994a). Par ailleurs, on observe souvent une *hystérèse*, l'adsorption n'étant pas toujours entièrement réversible (Mouvet et al. 1993b, Ma et al. 1993).

Un autre aspect important est la *cinétique* de l'adsorption. En effet, dès qu'il existe des écoulements, le temps que met une molécule à être adsorbée aura son influence, surtout avec des vitesses d'écoulement élevées (Ma et Selim, 1994b).



### II.1.4.3. ECHANGE IONIQUE

Les échanges ioniques ont principalement lieu à la surface des particules d'argile, chargées négativement, suite à leur constitution particulière (Bolt et Bruggenwert 1978, Levy et al. 1988, Sposito 1989, Appelo et Postma 1994). La charge négative attire les cations, qui sont adsorbés. Pour contrecarrer le déficit de charge ainsi produit, d'autres cations initialement adsorbés sont désorbés. On parle alors d'échange cationique.

Mis à part les sols allophanes (Gebhardt et Coleman, 1974 et Chamayou et Legros, 1989), on n'observe que rarement de l'adsorption d'anions dans les sols. Toutefois, les échanges anioniques existent dans la plupart des sols, mais de manière minoritaire, sur les rares sites d'échange chargés positivement (Ajwa et Tabatabai 1995).

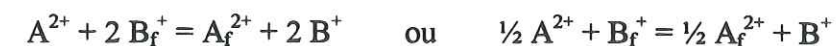
La modélisation chimique des échanges cationiques est moins simple que celle des autres réactions chimiques (Sposito et al. 1983, Fletcher et Sposito 1989, Charlet et al. 1993). En effet, la théorie de Debye-Hückel permet de trouver une relation entre activité chimique et concentration en solution. Avec l'équation de Davies, cette relation est calculable pour des forces ioniques  $I \leq 0,5$  mol/l, c'est à dire des concentrations proches de l'eau de mer, pour laquelle  $I \approx 0,7$  mol/l (voir par exemple Appelo et Postma, 1994, p.49). La modélisation des réactions chimiques en est grandement facilitée. L'activité chimique des gaz est de même reliée à leur pression partielle. L'activité d'un ion adsorbé est en revanche plus complexe : divers modèles existent, dont aucun n'est unificateur. L'activité d'un cation adsorbé  $A_f^{z+}$  est en général exprimée par une *fraction molaire* ou une *fraction équivalente*. Nous retiendrons cette dernière, notée  $\beta_A$ , adimensionnelle, qu'on peut écrire comme suit :

$$\beta_A = \frac{\text{eq } A_f^{z+} / \text{kg de sol}}{\text{CEC}}$$

CEC étant le nombre total de sites d'échange en eq/kg de sol. On a alors :  $\sum \beta_i = 1$ , en supposant qu'ils sont tous occupés par un cation. Pour une réaction d'échange entre deux cations monovalents (échange *homovalent*), le choix d'un fraction molaire ou d'une fraction équivalente est indifférent. On écrit alors la constante d'équilibre  $K'_{A/B}$  de la réaction en fonction des concentrations molaires et des fractions molaires (ou des fractions équivalentes) :



Les indices "f" indiquent les cations adsorbés, les activités chimiques sont symbolisées par les parenthèses, les concentrations molaires par les crochets.  $K'_{A/B}$  est adimensionnel. Pour un échange entre un cation monovalent et un divalent (échange *hétérovalent*), le choix des conventions influe sur les résultats, selon que l'on écrit :



on n'obtient pas la même constante d'équilibre. Le choix entre fractions molaire et équivalente n'est pas indifférent non plus. Nous retiendrons, sans justifier ce choix a priori, la *première* écriture de la réaction ci-dessus, avec les fractions *équivalentes* :

$$A^{2+} + 2 B_f^+ = A_f^{2+} + 2 B^+ \quad ; \quad K'_{A/B} = \frac{(A_f^{2+})(B^+)^2}{(A^{2+})(B_f^+)^2} = \frac{\beta_A [B^+]^2}{[A^{2+}] \beta_B^2}$$

Les choix retenus correspondent à la convention de *Gaines et Thomas* (selon *Jauzein et al.* 1989). La constante d'équilibre  $K'_{A/B}$  est alors appelée *coefficient de sélectivité avec la convention de Gaines et Thomas*. Sa dimension est celle d'une concentration molaire, mol/l. Toutefois, selon *Appelo et Postma* (1994), cette convention correspond certes aussi à l'utilisation des fractions équivalentes, mais avec la *deuxième* écriture (ci-dessus) de la réaction, la dimension de la constante étant alors en  $(\text{mol/l})^{1/2}$ . La vérification dans *Gaines et Thomas* (1953) donne raison à *Jauzein et al.* On peut trouver dans *Bolt* (1978), une revue détaillée de différentes valeurs de coefficients de sélectivité pour diverses réactions et divers sols. Il faut toutefois faire attention aux conventions utilisées avant de comparer les valeurs.

Pour l'utilisation du modèle IMPACT (paragraphe II.1.3.4), il faut transformer les **fractions équivalentes en mol/l de solution**. On obtient alors une constante d'équilibre  $K_{A/B}$  (adimensionnelle). Pour les échanges homovalents, on a  $K_{A/B} = K'_{A/B}$ . Pour les échanges monovalent-divalent, la transformation aboutit à la relation suivante :

$$K_{A/B} = \frac{[A_f^{2+}][B^+]^2}{[A^{2+}][B_f^+]^2} = K'_{A/B} \frac{V_0}{2M \text{CEC}}$$

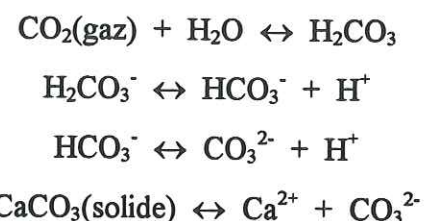
$V_0$  (litres) étant le volume total d'eau et  $M$  (kg) étant la masse totale de solide. La réaction peut alors s'écrire comme une réaction homogène en phase aqueuse.

L'utilisation de conventions différentes, par exemple en utilisant des fractions *molaires* (convention de *Vanselow*) aboutit à des isothermes d'adsorption différents. Les résultats expérimentaux sont alors plus proches de telle ou telle convention (*Gapon, Vanselow, Gaines et Thomas...*).



#### II.1.4.4. DISSOLUTION (SOLIDES ET GAZ) - PRECIPITATION

Dans de nombreux sols et aquifères, le système de dissolution-précipitation le plus important est constitué par les **équilibres calco-carboniques**. Ils sont largement décrits dans l'ouvrage de Sigg et al. (1992). Ils sont sensibles aux variations de CO<sub>2</sub> gazeux et de pH. En effet, le pH des eaux naturelles est très dépendant des réactions chimiques suivantes (Sigg et al., 1992) :



Aussi le pH d'une eau pure en équilibre avec l'atmosphère n'est-il pas de 7 mais de 5,6 (les 3 premières réactions). Si cette solution est en contact avec de la calcite, la dissolution - précipitation intervient (4<sup>e</sup> réaction). Le pH de la solution ci-dessus en équilibre avec l'atmosphère et la calcite en excès est de 8,3.

Un autre mécanisme est la dissolution des **silicates**, qui donne H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> en solution (acide silicique, aussi appelé silice monomère). Cependant, les concentrations en eaux douces sont la plupart du temps assez faibles, et la dissolution est limitée dans les conditions habituelles (Chamayou et Legros, 1989). Ces phénomènes ne seront pas pris en compte dans le cadre de ce travail.

#### II.1.4.5. REACTIONS DE (BIO)DEGRADATION ET DE (BIO)TRANSFORMATION

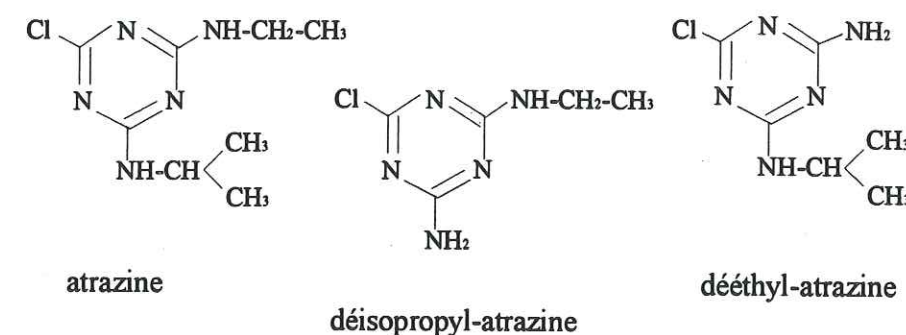
Cette catégorie regroupe un ensemble de phénomènes très variés, qui concernent un nombre important d'espèces chimiques. Des descriptions détaillées peuvent être trouvées dans les ouvrages de référence cités à la fin de ce mémoire. Nous nous limiterons ici aux phénomènes qui nous intéressent directement, c'est à dire ceux qui ont rapport aux **pesticides** (essentiellement l'atrazine) et aux **composés azotés**.

##### II.1.4.5.a. Pesticides

Pour les pesticides de manière générale, on trouvera dans Munoz (1992) des précisions utiles. La dégradation peut être biologique et/ou chimique (photolyse, hydrolyse...). Ainsi, la nature des populations de micro-organismes joue un rôle important (Jocteur-Monrozier et al., 1993). Sans chercher ici à connaître les *mécanismes* de dégradation mis en jeu, on peut

s'attacher à en mesurer les *conséquences*, notamment les **métabolites** (produits de dégradation) ou la **cinétique** de la dégradation (caractérisée par le *temps de demi-vie*).

Pour l'atrazine, les **métabolites** principaux sont le **déethyl - atrazine (DEA)**, le **déisopropyl - atrazine (DIA)** et l'**hydroxyatrazine** (où le Cl de l'atrazine est remplacé par un radical OH). L'hydroxyatrazine est en général considéré comme étant adsorbé de manière irréversible dans les sols (Selim et Ma, 1995). Ces métabolites subissent ensuite d'autres dégradations (Tasli, 1995). Les formules de ces composés sont montrées ci-dessous avec celle de l'atrazine :



Pour la cinétique de dégradation de l'atrazine, Bélamie (1988) indique un temps de demi-vie dans le sol de 1 à 4 mois, Gaber et al. (1995) de 1 à 3 mois, Ghodrati et Jury (1992) de 71 jours. La cinétique de dégradation de l'atrazine sera prise en compte pour les simulations (paragraphe II.1.5.1). La cinétique habituellement considérée est du premier ordre :

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = -\mu C$$

Le paramètre  $\mu$  est le taux de dégradation (en h<sup>-1</sup>). R est le facteur retard qui sera utilisé pour décrire l'adsorption. Le calage de ce paramètre permet le calcul d'un temps de demi-vie expérimental  $t_{1/2}$ , grâce à la solution de l'équation ci-dessus ( $C_0$  étant la concentration initiale) :

$$C = C_0 \exp\left(\frac{-\mu t}{R}\right) \quad \text{et} \quad t_{1/2} = \frac{R \ln 2}{\mu}$$

##### II.1.4.5.b. Azote

L'azote fait partie d'un cycle complexe. Outre les problèmes de qualité des eaux souterraines (nitrates) posés par la fertilisation azotée, des produits de dégradation peuvent avoir également des répercussions sur la qualité de l'air. Ainsi, le protoxyde d'azote N<sub>2</sub>O



gazeux, issu de la dénitrification dans le sol et le sous-sol, contribue-t-il à la destruction de la couche d'ozone dans la stratosphère (Tindall et al., 1995).

En solution, les 2 formes de l'azote les plus répandues dans les sols sont les nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) et l'ion ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), qui sont également les 2 formes principales utilisées en agriculture pour la fertilisation.

L'ion nitrate est parfois considéré comme un traceur, dans la mesure où c'est un anion et qu'il n'est donc pas retenu par la matrice solide du sol (Shimajima et Sharma, 1995). Il peut cependant subir la *dénitrification* ou encore être produit par *nitrification*.

L'ammonium est en revanche fortement interactif, car il est adsorbé par les surfaces chargées des argiles avec une très forte affinité (Clothier et al., 1988). Il peut subir des échanges cationiques, mais aussi être nitrifié.

Dans le sol, la *nitrification* est un processus important par les quantités produites (Bundi, 1990). Elle peut être d'origine "naturelle" : la matière organique est progressivement dégradée et aboutit à la formation d'ammonium, qui est ensuite nitrifié. Le processus final est le suivant :



au total :



Cette réaction peut aussi se produire de manière "artificielle" si de l'ammonium est apporté par fertilisation chimique. La première réaction est faite par les bactéries *nitrosomonas*, la 2<sup>e</sup> par les bactéries *nitrobacter*. La réaction est défavorable à l'environnement et à l'agriculture, car l'ammonium est retenu par le sol et consommable par les plantes, alors que les nitrates peuvent être entraînés par l'eau vers la nappe avant leur utilisation par les plantes. Elle est dépendante de la disponibilité en oxygène gazeux. Dans l'étude de Misra et al. (1974b) elle est totalement inhibée pour 0,5 % d'oxygène gazeux. La nitratisation des nitrites ( $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ ) est une réaction très rapide, ce qui fait que les concentrations en  $\text{NO}_2^-$  sont négligeables (Starr et al., 1974). La nitrification produit des ions  $\text{H}^+$ , qui acidifient le sol (Starr et al. 1974, Johnson et al. 1995). C'est une des raisons pour lesquelles des *amendements* sont effectués couramment en agriculture, car des pH bas ne sont pas favorables aux cultures. Les pH bas sont aussi défavorables à la nitrification. Ces amendements sont faits, la plupart du temps, sous forme de chaux ( $\text{CaO}$ ), de dolomie ( $\text{Mg}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}$ ), de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) ou de dolomite ( $\text{Mg}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ ).

Une autre réaction est la *dénitrification*, qui transforme les nitrates en azote gazeux. Cette réaction est d'autant plus importante que la quantité d'oxygène gazeux dans le sol est petite (Kengni 1993, Normand 1996). Ainsi, c'est en milieu saturé que cette réaction est maximale. Il

existe presque toujours des zones saturées en eau dans le sol, ce qui fait que cette réaction est permanente. Toutefois, dans la plupart des sols la dénitrification est beaucoup plus faible que la nitrification. Misra et al. (1974b) et Starr et al. (1974) trouvent des taux de réaction 10 à 20 fois plus grands pour la nitrification. Tindall et al. (1995) mesurent des taux de dénitrification très faibles (inférieurs à 2 % de l'azote apporté) sauf pour une colonne de sol avec végétation où elle atteint 17 %. Kengni et al. (1994) et Normand (1996) ont négligé la dénitrification dans leurs calculs de bilans nitriques.

Dans le cadre du présent travail, la dénitrification sera supposée faible et donc négligée. La nitrification sera en revanche d'une importance non négligeable, autant par l'occurrence "naturelle" qu'"artificielle".

#### II.1.4.6. INFLUENCE DES CONDITIONS HYDR(ODYNAM)IQUES

Indépendamment des flux hydriques, les **propriétés hydrodynamiques** ont une influence sur les interactions : une conductivité hydraulique importante et/ou des chemins d'écoulements préférentiels favorisent la mobilité des polluants (Wietersen et al. 1993a, Beck et al. 1995, Ghodrati et Jury 1992, Poletika et al. 1995, Sigua et al. 1993). Pour ce qui concerne l'adsorption sur la matière organique, les propriétés hydrodynamiques peuvent même avoir une influence supérieure aux teneurs en matière organique (Lafrance et Banton, 1995).

Les **flux hydriques** jouent également un rôle important dans le transfert des pesticides vers les nappes. Ceci est la conséquence de l'occurrence de la *cinétique* décrite plus haut, pour les processus d'adsorption. Pour une même lame d'eau, un flux plus élevé entraîne un transfert plus important. Sigua et al. (1993), obtiennent pour l'atrazine une restitution de 52 % avec un flux de 12 mm/h, et de 33 % pour 3 mm/h. Shimajima et Sharma (1995) montrent pour la simazine que le facteur retard augmente lorsque la vitesse diminue.

De nombreuses études sur les pesticides se limitent à des expériences de bilan quantitatif en conditions naturelles, donc en régime hydrique non permanent (Beck et al., 1995), ce qui est plus proche des conditions naturelles mais rend la modélisation moins aisée.

#### II.1.5. MODELISATION COUPLEE TRANSPORT - CHIMIE

Le couplage entre écoulements et interactions/réactions n'est pas chose aisée. En effet, nous avons vu que les processus sont déjà complexes séparément.

Les **physiciens** ont tendance à se placer du point de vue des modèles de l'écoulement, et des modèles de transport de solutés non interactifs qui en sont issus (CDE), pour ensuite y



ajouter des interactions et réactions chimiques. Pour des phénomènes chimiques relativement simples, cette approche n'introduit pas de complications exagérées par rapport aux solutés non interactifs.

Les chimistes ont tendance à se placer du point de vue des équilibres chimiques, et à simuler l'écoulement par des approches de type discret. L'avantage va à ce type d'approches dès que les réactions mises en jeu sont complexes et que le nombre de composants est élevé.

La prise en compte de cinétiques de réaction complique les calculs dans les deux cas (Gamerding et al. 1990, Sardin et al., 1991).

### II.1.5.1. DU POINT DE VUE DE L'ÉCOULEMENT

Dans cette approche, l'équation CDE est résolue composant par composant. Des solutions analytiques existent pour certaines réactions/interactions (Van Genuchten et Alves, 1982). Pour des réactions chimiques plus complexes, elle nécessite le recours à des méthodes numériques (Van Genuchten et Wagenet 1989, Leij et Dane 1992). Pour des réactions chimiques multi-composants elle devient pesante, mais réalisable (Miller et Benson 1983, Cederberg et al. 1985, Coudrain-Ribstein 1988, Marzal et al. 1994).

Schulin et al. (1991) étudient ainsi des échanges cationiques. Jardine et al (1988) étudient ainsi  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ , et des échanges cationiques avec  $Ca^{2+}$ . D'autres (Brusseau, 1995), présentent des équations complexes pour modéliser toutes les sortes de réactions : adsorption linéaires ou non, instantanées ou avec cinétique, sources et puits de solutés. Hinz et al. (1994) comparent divers isothermes non linéaires de formes variées. De même Buchter et al. (1996), modélisent le transport du cadmium de cette manière, avec des isothermes d'adsorption de Langmuir, en prenant même en compte une hystérèse. Cameron et Klute (1977) proposent un modèle qui combine d'une part l'adsorption instantanée avec un isotherme de Freundlich linéaire, et d'autre part une adsorption avec cinétique du premier ordre (différence de nature et d'accessibilité des sites). Pour leur modèle, il existe une solution analytique assez simple pour un signal d'entrée "échelon". Une comparaison est notamment faite avec des courbes d'élution d'atrazine.

Pour l'atrazine et les nitrates, nous utiliserons le modèle CDE avec adsorption réversible instantanée, et réaction de dégradation (ou de production) du premier ordre (terme  $-\mu C$  ci-après). Une variante est l'ajout d'une production de soluté d'ordre zéro (terme  $+\gamma$ ). L'équation correspondante est la suivante :

$$\frac{\rho_d}{\theta} \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{q}{\theta} \frac{\partial C}{\partial z} - \mu C + \gamma$$

S étant la concentration adsorbée (voir paragraphe II.1.4.2),  $\rho_d$  étant la densité sèche du sol ( $g/cm^3$ ),  $\theta$  la teneur volumique en eau ( $cm^3/cm^3$ ). Si on prend  $N = 1$  dans le modèle de Freundlich, alors  $S = K_d C$ . On peut alors écrire :

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{q}{\theta} \frac{\partial C}{\partial z} - \mu C + \gamma \quad \text{et} \quad R = 1 + \frac{\rho_d K_d}{\theta}$$

R est la **facteur retard**. Les solutions analytiques existent pour diverses conditions aux limites, mais ne sont pas montrées ici. On peut les trouver dans Van Genuchten et Alves (1982).

### II.1.5.2. DU POINT DE VUE DE LA REACTION

Cette approche privilégie les phénomènes chimiques. Les équilibres chimiques sont d'abord calculés dans des réacteurs chimiques (mélangeurs), éventuellement contenant une phase solide, ou d'autres hétérogénéités. L'écoulement est simulé par des modèles discrets comme décrit au paragraphe II.1.3.4. Pour simuler des systèmes à hydrodynamique plus complexe, des réseaux de mélangeurs plus complexes peuvent être construits, en parallèle, en dérivation (eau immobile). Cette approche est largement détaillée dans Villermaux (1985) et Villermaux (1987). Des exemples d'application peuvent être trouvés dans Reiniger et Bolt (1972), Schweich et Sardin (1981), Valocchi et al. (1981), Schweich et al. (1983), Jauzein (1988), Appelo et Willemsen (1987), Appelo (1994), Cernik et al. (1994).

Dans notre cas, nous utiliserons le modèle IMPACT (Jauzein 1988, Jauzein et al. 1989). Dans la version utilisée, seuls des réseaux simples de mélangeurs en série sont possibles, soumis à des **débits hydriques constants**. L'utilisateur définit le nombre J de mélangeurs (selon la dispersion recherchée). Des **conditions initiales** quelconques peuvent être définies, à condition d'être homogènes dans tous les mélangeurs. Les **conditions aux limites** sont des solutions d'entrée successives, de concentration et de volume quelconques. Par ailleurs, le modèle suppose les **équilibres chimiques instantanés** (absence de cinétique). Les réactions chimiques possibles sont les suivantes : réactions homogènes en phase aqueuse, réactions hétérogènes à l'interface solide - liquide (dissolution, précipitation, adsorption, échanges cationiques, complexation), à l'interface liquide - gaz (dissolution de gaz). L'utilisateur écrit lui-



même les réactions qui ont lieu, définies par les coefficients stoechiométriques mis en jeu et les constantes d'équilibre.

## II.2. APPROCHES EXPERIMENTALES ET TECHNIQUES D'INVESTIGATION

L'expérience reste la base de toute étude scientifique dans le domaine de l'environnement. En matière de transport de solutés dans les milieux poreux naturels, la difficulté principale vient de la complexité de l'objet d'étude dans les conditions de "terrain". L'utilisation de colonnes de laboratoire permet de simplifier le système d'étude. Des milieux poreux artificiels, semi-artificiels (ou semi-naturels) peuvent être construits pour le simplifier davantage. Malheureusement, plus on simplifie, plus on s'éloigne de la réalité, et plus on s'approche de la réalité, moins on contrôle de paramètres.

On peut classer les approches expérimentales de différentes manières :

- *in situ* ou *hors site*,
- *sans écoulement* (réacteur fermé homogène) ou *en présence d'écoulement*,
- sur un milieu *monolithique* (milieu non remanié) ou *reconstitué*,
- *destructif* (image à un instant unique) ou *non destructif*,
- *conditions "naturelles"* (ou naturelles reconstituées) ou *forcées*,
- classement par *l'échelle* de l'étude.

Le réacteur fermé homogène (le terme anglais "batch" est fréquemment utilisé) permet des investigations en l'absence d'écoulement. Des propriétés telles que les isothermes d'adsorption peuvent en être déduites. Cette technique peut être proche de la réalité lorsque celle-ci est l'objet d'écoulements lents ou nuls. Toutefois, les conditions hydrodynamiques sont la plupart du temps un facteur déterminant des phénomènes observés en milieu naturel. En comparant les *temps caractéristiques* des deux processus en compétition (interactions et écoulement), on peut avoir une idée de la pertinence des résultats de "batch" en présence d'écoulement.

En présence d'écoulement, on se rapproche des conditions naturelles, même si dans les sols les écoulements peuvent être nuls pendant certaines périodes et dans certaines zones. Dans les aquifères, les écoulements sont en général (sauf pour des systèmes particuliers comme les karsts...) plus stables dans le temps.

Parmi les considérations précédentes, certaines concernent autant la zone saturée que la zone non saturée du sous-sol, ou des milieux poreux artificiels. En revanche, les paragraphes

suiuivants se limiteront aux sols, sans aborder les techniques expérimentales propres aux aquifères (bien que certaines soient versatiles). Nous présenterons tout d'abord quelques techniques d'investigation, puis nous discernons les approches in situ et hors site.

### II.2.1. TECHNIQUES D'INVESTIGATION

Les techniques de mesure des **variables physiques** dans les sols (teneur en eau, pression matricielle, porosité, densités, température...) sont par exemple décrites dans **Musy et Soutter** (1991). Nous nous limiterons aux techniques propres aux études du transport de solutés.

#### II.2.1.1. TRACEURS

On appelle **traceur** d'une population dont on étudie l'évolution, tout élément ayant, dans les conditions de mise en oeuvre, un *comportement* en tout point identique à celle-ci, et possédant un caractère spécifique qui permette son identification. Cet élément peut être naturellement présent dans la population étudiée ou lui être ajouté.

Selon cette définition, la plupart des traceurs utilisés n'en sont pas, sauf pour les isotopes de l'eau, qui ont un comportement pratiquement identique (si on exclut les phénomènes d'évaporation) aux molécules d'eau, constituant la population étudiée dans les milieux naturels.

En effet, les **traceurs anioniques**, très largement utilisés, subissent des interactions électrostatiques avec certaines particules chargées du sol (voir paragraphe II.1.4.1). Les plus fréquemment mis en oeuvre sont  $\text{Br}^-$  et  $\text{Cl}^-$ , qui ont un comportement quasiment identique (**Saffigna et al.**, 1977). Outre les anions, de nombreux traceurs de natures diverses sont utilisés dans les milieux poreux naturels (**Bowman** 1984, **Garnier et al.** 1985).

#### II.2.1.2. EXTRACTION DE LA SOLUTION DU SOL

Depuis près d'un siècle, de nombreuses études de terrain sont fondées sur l'utilisation des bougies poreuses (**Briggs et McCall**, 1904, **Wood** 1973, **Barbee et Brown** 1986, **Kengni** 1993), car cette méthode est plus simple que le carottage de sol ou la construction de lysimètres. **Litaor** (1988) a fait une synthèse des méthodes de prélèvement de la solution du sol. Il indique qu'aucune des méthodes ne prélève de manière parfaite la solution du sol. En effet, certains auteurs signalent que les bougies poreuses peuvent ne pas "voir" passer les solutés, particulièrement dans les sols structurés (**England**, 1974, **Fleming et Butters**, 1995). Les concentrations de l'eau en écoulement (macroporosité, mésoporosité) peuvent être très différentes de celles de l'eau de la microporosité qui ne participe pas à l'écoulement (**England**, 1974). La qualité de cette méthode dépend aussi des objectifs : cherche-t-on à estimer la



concentration moyenne de l'eau dans un volume donné ou alors veut-on avoir une idée des quantités de soluté qui sont entraînées vers le bas ? (voir au paragraphe II.2.1.4 les considérations sur les 2 types de concentration).

L'utilisation des bougies poreuses provoque par ailleurs des perturbations d'ordre hydrodynamique (par la dépression créée), et d'ordre chimique (par les interactions qui peuvent entrer en jeu lors du passage de la solution à travers les parois de la coupelle poreuse). Cheverry (1983) a fait une synthèse bibliographique de ces perturbations. Il indique (i) que les interactions chimiques interdisent l'utilisation des bougies lorsque les concentrations sont trop faibles, (ii) que la qualité technique très variable des bougies exige un contrôle préalable, et (iii) que les perturbations hydrodynamiques sont généralement importantes. Hansen et Harris (1975) ont fait une étude expérimentale détaillée, pour évaluer la représentativité des bougies poreuses (coupelles en céramique poreuse). Ils concluent que la variabilité des concentrations obtenues en différents endroits d'une même parcelle est très importante, et rend difficile l'interprétation des résultats. Cette variabilité est non seulement due à la variabilité spatiale naturelle, mais aussi aux conditions de prélèvement (colmatage, dépression appliquée, débits).

#### II.2.1.3. PRELEVEMENT D'ECHANTILLONS DE SOL

Le prélèvement direct d'échantillons de sol (ou carottage) est une méthode répandue qui permet d'obtenir la concentration moyenne d'un volume connu de sol. Le carottage permet d'extraire sur tout un profil une succession d'échantillons de sol. Cependant, le problème de leur taille et de leur représentativité est aussi posé (Starr et al., 1995).

#### II.2.1.4. CONCENTRATION RESIDENTE - CONCENTRATION DE FLUX

Les différentes méthodes expérimentales permettent de mesurer des concentrations, mais nous avons vu au paragraphe II.1.3.1.c qu'on peut définir deux concentrations différentes, résidente  $C^r$  et de flux  $C^f$ . Lesquelles mesure-t-on ?

- Echantillons de sol : de manière claire, on mesure  $C^r$ .
- Mesure électrique in-situ (type TDR, Kachanoski et al. 1992, Clothier et al. 1994):  $C^r$ .
- Sortie de colonne de sol : on y mesure  $C^f$ . Cependant, la question est de savoir si la concentration mesurée correspond aux conditions d'une colonne non interrompue à sa base (semi-infinie). En pratique, c'est rarement une hypothèse exacte. Dans le cas évoqué au paragraphe II.2.3.2, des lysimètres à *succion contrôlée* à leur base, on s'approche probablement des conditions naturelles, si cette succion correspond à la réalité.

- Cellules de prélèvement de la solution : Brandi-Dohrn et al. (1996) comparent des prélèvements de solution du sol avec ou sans mise sous vide. Les premiers prélèvent selon eux  $C^r$  et les deuxièmes  $C^f$ . Selon la nature du sol et la pression de mise sous vide, on obtient quelque chose d'intermédiaire.

#### II.2.2. IN SITU (LE TERRAIN)

L'approche la plus réaliste est l'étude en conditions "naturelles" de la parcelle de sol concernée : précipitations, température, ensoleillement, évaporation, végétation sont autant de variables qui jouent un rôle. Les techniques d'investigation décrites plus haut sont mises en oeuvre directement. Cette approche permet principalement de faire un bilan des flux (d'eau, de solutés) mis en jeu, mais permet peu de déductions quant aux mécanismes fondamentaux liés à ces flux (Kengni et al. 1994, Normand 1996, Schulin et al. 1987a).

Pour réduire la durée des études, on peut apporter des quantités supplémentaires d'eau, soit de manière continue, créant un flux permanent (Butters et al. 1989), soit de manière ponctuelle, créant un flux transitoire (Flury et al. 1995, Ghodrati et Jury, 1992).

La faiblesse principale des études in-situ est la difficulté de mesure des flux "sortants" (transferts vers la zone saturée). Leur force est l'occurrence de conditions proches de la réalité étudiée.

#### II.2.3. "COLONNES" DE SOL

Pour pallier la faiblesse principale des études in-situ, la seule solution est l'isolement partiel ou total du sol : simple plaque introduite horizontalement à la profondeur voulue, extraction d'un "monolithe" de sol (colonne non remaniée) ou colonne reconstituée (sol remanié).

##### II.2.3.1. LABORATOIRE

Le rapatriement vers le laboratoire de l'objet d'étude, remanié ou non, permet à la fois de contrôler de nombreux paramètres, et de bénéficier de conditions de travail favorables. Par l'action sur les conditions aux limites de la colonne de sol, l'isolement des divers phénomènes permet une investigation approfondie des mécanismes fondamentaux (Brigham 1974, Gaudet et al. 1977, Jauzein 1988, Beekman et Appelo 1991, Kookana et al. 1993, Martins 1993, Novy-Quadri 1993, Krzyszowska et al. 1994...). Les études sur colonnes de laboratoire sont très nombreuses, et constituent une étape essentielle vers la compréhension des mécanismes, malgré leur éloignement des conditions de terrain.



### II.2.3.2. LYSIMETRES DE GRANDE TAILLE

Un lysimètre (ou case lysimétrique), est un bac placé dans le sol de telle façon que sa face ouverte soit au niveau de la surface, et possédant une ouverture à sa base qui permet de recueillir l'eau de drainage de l'ensemble du bac. On entend parfois parler de lysimètre pour désigner des cellules de prélèvement de la solution du sol (Levin et Jackson 1977, Litaor 1988, Ellsworth et al. 1996).

La limite entre colonne de laboratoire et lysimètre est assez floue, car il existe de véritables lysimètres de grande taille en laboratoire (Bowman et al. 1994), mais aussi des colonnes de sol reconstitué en conditions naturelles (Guiraud 1984).

Les lysimètres sont utilisés depuis longtemps pour estimer les flux d'eau, de minéraux et de fertilisants vers les nappes souterraines (Saffigna et al. 1977), l'évapotranspiration (Van Bavel 1961), et plus tard les risques engendrés par les pesticides (Bergström 1990, Mouvet et al. 1993a, Bowman et al. 1994, Gaber et al. 1995). Les lysimètres contiennent soit du sol remanié (introduit dans le bac), soit du sol "non remanié" (le bac est réalisé *autour* d'un monolithe de sol). Cette deuxième catégorie, plus proche des conditions de terrain, est bien sûr plus difficile à réaliser, et le caractère non remanié du sol reste imparfait. Certains lysimètres sont placés sur une balance, ce qui s'avère utile pour prendre en compte l'évapotranspiration, ou pour estimer les flux hydriques de manière plus précise (pluie, drainage). Bergström (1990), ECPA (1993) donnent des indications nombreuses et détaillées sur les différentes manières de construire des lysimètres.

Dans le cadre des études de la variabilité spatiale, des lysimètres avec plusieurs sorties différentes ont été réalisés (Bowman et al. 1994, Phillips et al. 1995, Poletika et al. 1995), mais il est clair que les conditions de continuité à l'interface sol/sortie sont finalement assez peu représentatives de la réalité lorsque le nombre de sorties est trop élevé (zones de contact irrégulières...).

Un autre problème posé par les lysimètres est celui des **conditions à la limite inférieure**. En effet, pour récupérer les eaux de drainage à la sortie du lysimètre, il faut attendre que le sol y soit saturé en eau, pour que la pression devenue positive permette le drainage. On a alors l'apparition d'une frange capillaire, qui modifie les écoulements par rapport à une situation naturelle. Si la base du lysimètre est constituée de sable grossier, la frange capillaire sera réduite, mais avec du matériau plus fin, ce problème peut radicalement modifier les propriétés hydriques. Pour cela, de nombreux auteurs appliquent à la base du lysimètre une **succion**, aussi proche que possible de celle qu'il y aurait en conditions naturelles (Phillips et al., 1995).

### II.2.4. PROBLEMES D'EHELLE

La taille de la colonne de sol ou de la parcelle joue un rôle important, dans la mesure où il existe une variabilité spatiale (Russo, 1989 et 1990). Pour prendre en compte correctement cette variabilité, il faut s'assurer d'avoir un échantillon représentatif. On peut pour cela calculer la distance maximale d'autocorrélation des propriétés étudiées. Des échantillons trop rapprochés seront intercorrélés. Van Wesenbeck et Kachanoski (1991) ont ainsi chiffré une distance (horizontale) minimale pour la propriété "temps de transfert de solutés" dans un sol cultivé et un sol forestier, et trouvent 2,8 et 3,8 m respectivement. Le labour est selon eux à l'origine de la valeur plus élevée du sol cultivé. Vauclin et al. (1983a) ne trouvent aucune intercorrélacion des propriétés hydrodynamiques sur une grille de points de mesure éloignés de 23 m, sur une parcelle du Sénégal. D'un autre côté, André Netto (communication personnelle, voir aussi Netto et al. 1996) trouve pour le sol de *la Côte Saint André*, utilisé dans ce travail, une distance d'autocorrélation inférieure à 10 cm pour les densités sèches et les teneurs en eau. Pour des concentrations en  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  et bentazone, cette distance atteint la plupart du temps 20 à 30 cm selon la profondeur et les emplacements, mais dans certaines zones, des distances supérieures semblent être nécessaires.

Pour une colonne de sol, la taille minimale représentative est obligatoirement très supérieure à la distance d'autocorrélation, ce qui est dans nombre de cas prohibitif, et les études de terrain peuvent par conséquent être indispensables. Ces dernières sont en revanche irremplaçables pour la variabilité spatiale à plus grande échelle.

### II.2.5. APPROCHE RETENUE

Si on se réfère à la valeur des longueurs de corrélation obtenues sur le site de *la Côte Saint André*, on peut supposer qu'un lysimètre, à condition d'être non remanié, d'une largeur de l'ordre du mètre sera représentatif pour les densités sèches et les teneurs en eau. Pour les concentrations, la bonne représentation est plus incertaine.

Les études sur colonnes de sol (lysimètres), de grande taille sont relativement peu nombreuses (Buchter et al. 1995, Poletika et al. 1995, Saffigna et al. 1977, Snow et al. 1994). La plupart servent pour quantifier le lessivage des pesticides et fertilisants en conditions naturelles (Kubiak et al., 1988), et/ou utilisent des colonnes de sol remanié, ayant perdu leur structuration originelle (Guiraud 1984).

En fin de compte, les études réunissant à la fois les conditions de grande taille, de non remaniement et de conditions contrôlées, sont assez rares.



Le choix de flux hydriques permanents permet une quantification des mécanismes autrement délicate, surtout si on prend en compte des réactions chimiques complexes. Pour le choix des flux, il faut faire un compromis entre la durée des expériences et la similitude avec des conditions de terrain : si une précipitation annuelle est de l'ordre de 800 mm, cela correspond à un flux de Darcy moyen (hors évapotranspiration) de 0,011 cm/h, ou de l'ordre de 0,005 cm/h si on prend en compte l'évapotranspiration. Pour obtenir dans une colonne de sol haute d'environ 1m et de teneur en eau 25%, l'équivalent de 3 volumes de pores de drainage (ou plus si on étudie des solutés interactifs), il faudrait alors une expérience de **2 ans** minimum, ce qui constitue un "temps incompatible avec la durée d'une thèse" (Gaudet, communication personnelle). Pour cette raison, des flux plus élevés sont la plupart du temps choisis, de l'ordre de **0,1 cm/h** (Schulin et al., 1987b), ce qui correspond à une précipitation annuelle de 9m.

Il arrive, toutefois, qu'en conditions naturelles des flux semblables soient observés sur des périodes relativement longues : à la *Côte Saint André*, il est tombé entre le 8/9/93 et le 8/10/93, 457 mm de pluie, ce qui correspond à un flux moyen de 0,06 cm/h pendant un mois.

### III. DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET PROTOCOLES



<b>III. DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET PROTOCOLES</b>	<b>45</b>
<b>III.1. CONTEXTE</b>	<b>48</b>
III.1.1. CADRE GEOGRAPHIQUE	48
III.1.2. CONTEXTE AGRONOMIQUE	49
III.1.3. CLIMAT	49
III.1.4. LE SOL DU SITE DE LA COTE SAINT ANDRE	49
<b>III.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL</b>	<b>51</b>
III.2.1. LE LYSIMETRE	51
III.2.1.1. Cylindre de sol non remanié	52
III.2.1.2. Cuve de sable et gravier	53
III.2.1.3. Aménagements associés	53
III.2.2. LES MESURES PHYSIQUES DANS LE LYSIMETRE	53
III.2.2.1. Tensiomètres à mercure	53
III.2.2.2. Humidimètre neutronique	54
III.2.2.3. Sondes de température	54
III.2.3. LE SYSTEME D'ALIMENTATION EN EAU	55
III.2.3.1. Conteneurs	55
III.2.3.2. Apport de pression	56
III.2.3.3. Réseau d'alimentation en eau du lysimètre	56
III.2.4. LA RECUPERATION DES EAUX DE DRAINAGE	59
III.2.4.1. Pluviomètres enregistreurs	59
III.2.4.2. Echantillonneurs automatiques	59
III.2.5. LES CELLULES DE PRELEVEMENT DE L'EAU DU SOL	59
<b>III.3. PROTOCOLE</b>	<b>60</b>
III.3.1. ESSAIS NON DESTRUCTIFS	60
III.3.1.1. Principe des essais 1a et 1b	60
III.3.1.2. Essai 1a	61
III.3.1.2.a. Débit d'entrée	61
III.3.1.2.b. Créneau de solutés	61
III.3.1.3. Essai 1b	61
III.3.1.3.a. Débit d'entrée	62
III.3.1.3.b. Créneau d'eau enrichie en Oxygène 18	62
III.3.1.3.c. Créneau de solutés	62
III.3.1.3.d. Créneau de Iodure de Sodium	62
III.3.1.4. Méthodologie d'exploitation : échantillonnage, unités, hypothèses	63
III.3.1.4.a. Temps, volumes	63
III.3.1.4.b. Problèmes inhérents à la cuve de sable et graviers (120 - 150 cm)	63
III.3.1.4.c. Concentrations	64
III.3.1.4.d. Echantillonnage	65
III.3.1.4.d.i Erreur sur le temps des prélèvements	65
III.3.1.4.d.ii Erreur de lissage des variations de concentrations	68
III.3.1.4.e. Distinction ou regroupement des 2 sorties du lysimètre	68
III.3.1.4.e.i Regroupement des deux sorties	69
III.3.1.4.e.ii Distinction des deux sorties	70
III.3.2. ESSAI 2 : VARIABILITE SPATIALE	70
III.3.2.1. Principe de l'essai "2"	70
III.3.2.2. Débit d'entrée	70
III.3.2.3. Créneau de solutés	70
III.3.2.4. Arrêt de l'infiltration et prélèvement du sol	70
III.3.2.5. Extraction de la solution du sol	72
III.3.2.5.a. Procédure entre 0 et 40 cm :	72
III.3.2.5.b. Procédure entre 40 et 130 cm :	72
III.3.2.6. Séchage des échantillons à l'étuve	73
III.3.2.7. Méthodologie d'exploitation des résultats	73
III.3.2.7.a. Calcul de la concentration initiale de la solution du sol	73
III.3.2.7.b. Calcul de la teneur en eau massique de l'eau du sol	73
III.3.2.7.c. Calcul de la densité sèche et de la teneur en eau volumique	73

III.3.3. METHODES D'ANALYSE DES ECHANTILLONS	74
III.3.3.1. Chromatographie ionique	74
III.3.3.2. ICP-ES (Inductively Coupled Plasma - Emission Spectroscopy)	74
III.3.3.3. Isotopes de l'eau	75
III.3.3.4. Test immuno - enzymatique	75
III.3.3.5. Chromatographie en phase gazeuse	75
III.3.3.6. pH	76
III.3.3.7. Iodure	76
<b>III.4. ESTIMATION DES ERREURS</b>	<b>76</b>
III.4.1. MESURES PHYSIQUES	76
III.4.1.1. Temps	76
III.4.1.2. Volumes d'entrée	76
III.4.1.3. Volumes de sortie	77
III.4.1.4. Pression de l'eau du sol	78
III.4.1.5. Teneurs en eau	78
III.4.2. CONCENTRATIONS	79
III.4.2.1. Concentrations d'entrée	79
III.4.2.2. Concentrations de sortie	80
III.4.2.2.a. Chromatographie ionique et ICP-ES	80
III.4.2.2.b. Chromatographie en phase gazeuse et méthode ELISA	83
III.4.2.2.c. Isotopes	83
III.4.2.2.d. Iodure	83
III.4.2.3. Concentrations des échantillons de sol	83
III.4.2.3.a. Erreur due à l'analyse	83
III.4.2.3.b. Erreur due à l'extraction de la solution du sol, et correction proposée	84



### III.1. CONTEXTE

La plaine de Bièvre, à 40 km au Nord-Ouest de Grenoble, suite à l'intensification de l'agriculture qui y est pratiquée, voit se dégrader la qualité de ses eaux souterraines. La pollution la plus importante est due à la concentration élevée de nitrates dans la nappe phréatique, qui dépasse régulièrement le seuil de potabilité de 50 mg/l fixé par l'Organisation Mondiale de la Santé et le Conseil des Communautés Européennes (directive de 1975).

Depuis 1990 une expérimentation est menée conjointement par le LTHE (Laboratoire d'Etude des Transferts en Hydrologie et Environnement), le Lycée Agricole de La Côte Saint André (avec la ferme expérimentale du Département de l'Isère) et l'ASA (Association Syndicale Autorisée) d'irrigation Bièvre - Liers. D'autres laboratoires et organismes de la région ont ensuite rejoint le projet.

L'étude est orientée vers la compréhension des mécanismes mis en jeu dans les transferts d'eau et de solutés dans le système sol - plante - atmosphère, en vue d'une gestion de l'irrigation et des intrants (engrais, pesticides) qui concilie les intérêts économiques et environnementaux.

Le site choisi pour l'étude est une parcelle de culture intensive de maïs irrigué, à La Côte Saint André. La parcelle a été largement instrumentée pour des mesures in situ (Kengni 1993, Normand 1996). Deux lysimètres ont également été installés sur le site dont l'un fait l'objet du présent travail. Ils contiennent du sol provenant de la même parcelle.

#### III.1.1. CADRE GEOGRAPHIQUE

Le site fait partie de la plaine de Bièvre, une terrasse glaciaire de 30 km x 5 km environ, orientée Est-Ouest. L'altitude est comprise entre 480 m à l'Est et 250 m à l'Ouest, où l'exutoire du bassin rejoint le Rhône. La pente moyenne est de 7,7 ‰ et le sol est très perméable, ce qui fait que les cours d'eau sont quasiment absents (3 à 7 % de ruissellement). La nappe phréatique, en revanche, est importante : elle s'écoule d'Est en Ouest avec une pente moyenne de 5,2 ‰, en moyenne sa surface libre est à 12 m de profondeur, et son plancher à 25 m. Sa conductivité hydraulique est très variable, comprise entre  $3,5 \cdot 10^{-3}$  m/s et  $4 \cdot 10^{-2}$  m/s (Kengni 1993).

#### III.1.2. CONTEXTE AGRONOMIQUE

La plaine de Bièvre est essentiellement agricole : orge, blé, colza, tabac et tendance à la monoculture de maïs aux environs de la Cote Saint André (Mure, 1991 in Kengni, 1993). Les cultures sont intensives, irriguées partiellement, notamment sur le site étudié, et fertilisées, souvent sans pièges à nitrates associés à la récolte. Elles présentent donc des risques de contamination de la nappe phréatique, par les fertilisants et notamment les nitrates évoqués plus haut.

#### III.1.3. CLIMAT

Le climat est quasi continental, avec des hivers rigoureux et des étés assez chauds. Les précipitations moyennes sur la période 1952-1985 sont de 917 mm par an, assez régulières (toutes les moyennes mensuelles sont comprises entre 60 et 95 mm), avec 2 maxima centrés sur Mai - Juin et Septembre - Octobre. Les températures moyennes en Juillet sont de 25,7°C, et en Janvier de -1,7°C (Kengni 1993, Normand 1996).

#### III.1.4. LE SOL DU SITE DE LA COTE SAINT ANDRE

Le sol, d'une épaisseur approximative de 1 m est posé sur une couche de 10 à 20 m de sable, graviers et galets, de très forte perméabilité. Sa caractéristique la plus marquante est la présence en quantités importantes, dans le sol même, de graviers et galets en proportion et taille croissantes avec la profondeur. La culture intensive et l'utilisation de fertilisants minéraux ont appauvri ce sol en matière organique. Il est classé comme limon argilo-sableux, caillouteux, légèrement acide.

Les caractéristiques physico-chimiques détaillées sont reportées dans le Tableau III.1. Les analyses dont la profondeur n'est pas indiquée ont été effectuées sur des échantillons de faible profondeur, à comparer donc à la tranche 0-30 cm de "Kengni" dans le tableau. On note une variabilité importante des diverses analyses, la plus frappante étant celle du refus à 2 mm. Ceci est dû à la manière dont est prélevé l'échantillon, qui dans le cas de "Kengni" prend en compte les gros cailloux. La plupart des autres variables sont quant à elles très dépendantes de l'utilisation préalable du sol, selon l'apport ou non d'engrais et d'amendements (chaux, magnésie...).



	unité	Europe	Kengni			CESAR		Lab. d'an.	Institut
		Sols Toulouse	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	Lyon culture prairie	chi. agri. Bourdeaux	du Tabac Bergerac	
refus à 2 mm	%	3	40	72	61			5	
sable grossier	g/kg	159	249	277	461	293	254		273
sable fin	g/kg	135	166	157	138	184	162		152
limon grossier	g/kg	182	177	153	86	136	153	156	132
limon fin	g/kg	297	233	223	177	217	244	235	249
argile	g/kg	209	175	189	139	170	187	166	179
mat. organique	g/kg	18	25.7	10	6.9	20	47	28.5	22.5
calcaire total	g/kg		9	8	20	0	0	0	
pH à l'eau	pH	5.8	7.0	7.0	7.4	7.0	5.7	6.5	6.0
pH au KCl	pH	5.0				6.0	4.9	5.6	5.2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Joret-Hebert	mg/kg	163						210	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Dyer	mg/kg	195						363	
CaO chaux	mg/kg	1686				1510	1820	1400	1299
MgO magnésie	mg/kg	108				89	198	190	138
K <sub>2</sub> O potasse	mg/kg	188				220	469	110	197
Na <sub>2</sub> O	mg/kg	9				10	10		
Ca	meq/kg	60.0	72.6	61.9	75.9				46.4
Mg	meq/kg	5.4	7.3	7.8	6				6.9
K	meq/kg	4.0	4.7	3.1	1.2				4.2
Na	meq/kg	0.3	0.3	0.5	0.5				
capacité d'échange	meq/kg	113.94	84.8	76.3	54.4	64	111		90.4
N	g/kg		1.2	0.9	0.5	1.1	2.8	1.4	1.27
C/N	g/kg		11.7	7.7	7.4	10.5	9.7		10.3

Tableau III.1. : Caractéristiques physico-chimiques du sol de la Côte St André

Pour ce qui concerne les caractéristiques morphologiques, on peut distinguer 5 horizons (Beyeler, 1991 in Kengni, 1993) :

- 0-30 cm : horizon huméifère travaillé, de couleur brune ; 45-50% de terre fine à texture limono-sableuse ; toute la gamme d'éléments grossiers, altérés ou non ; importantes traces de débris végétaux ; teneur en matière organique environ 2,5% ; rapport C/N de 11 environ.
- 30-40 cm : horizon de transition, brun foncé, qui constitue la semelle de labour; structure fragmentaire.
- 40-80 cm : horizon d'altération et d'accumulation en éléments fins, brun - rougeâtre - jaune ; 30% de terre fine à texture sableuse ; fraction grossière constituée de galets arrondis de quartz associés à des grès altérés; structure fragmentaire polyédrique subanguleuse ; peu de matière organique, environ 1%; rapport C/N de 7 environ.

- 80-120 cm : horizon d'altération et de désagrégation ; éléments grossiers dominants (graviers et cailloux) avec revêtements argileux sur les faces supérieures ; fraction fine constituée de sables grossiers; forte variabilité spatiale, sables parfois isolés sous forme de lentilles.
- 120 cm - 20 m : matériau originel, de genèse fluvio-glaciaire ; graviers et cailloux cristallins, siliceux et calcaires.

Les prélèvements effectués pendant L'ESSAI 2 confirment ces caractéristiques (Voir chapitre III). L'épaisseur de sol est variable à l'échelle de la dizaine de mètres, comme le montrent les parois des gravières environnantes.

Pour plus de détails sur le site et le sol de La Cote Saint André, se référer à Kengni (1993), Carillo-Avila (1995) et Normand (1996).

### III.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

#### III.2.1. LE LYSIMETRE

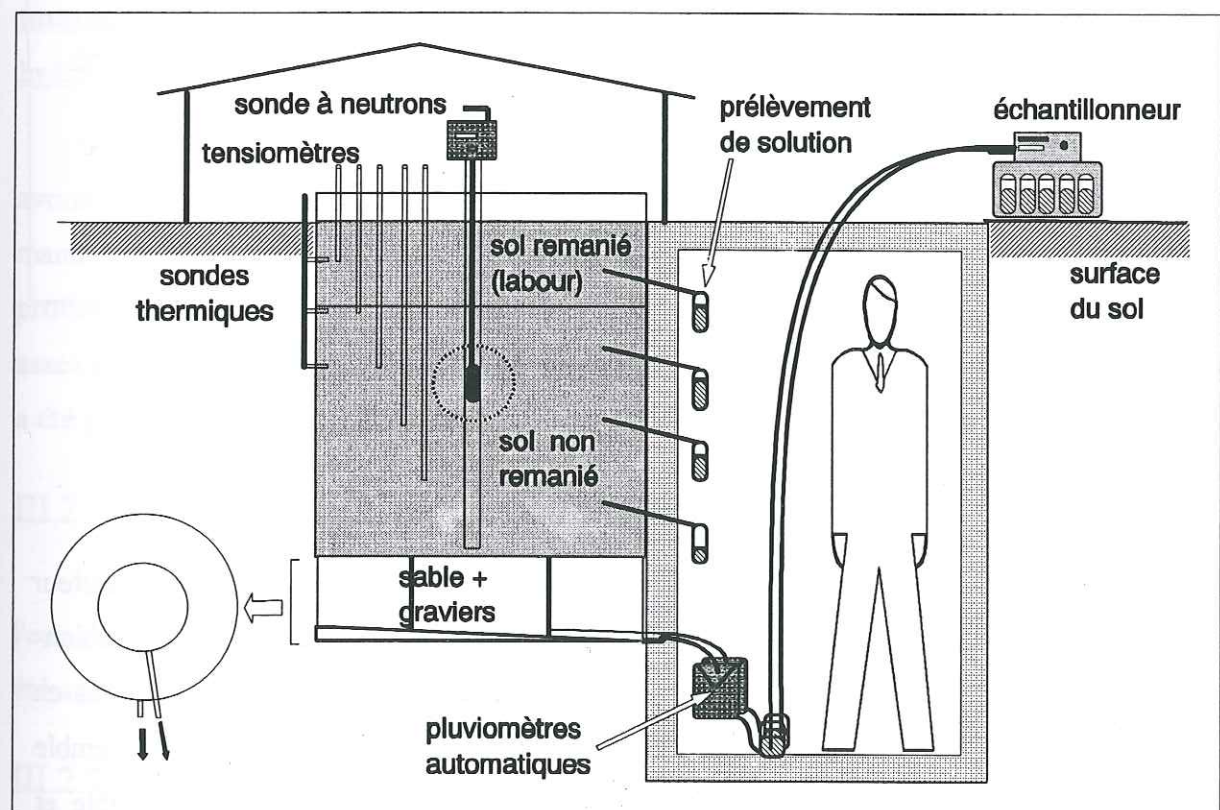
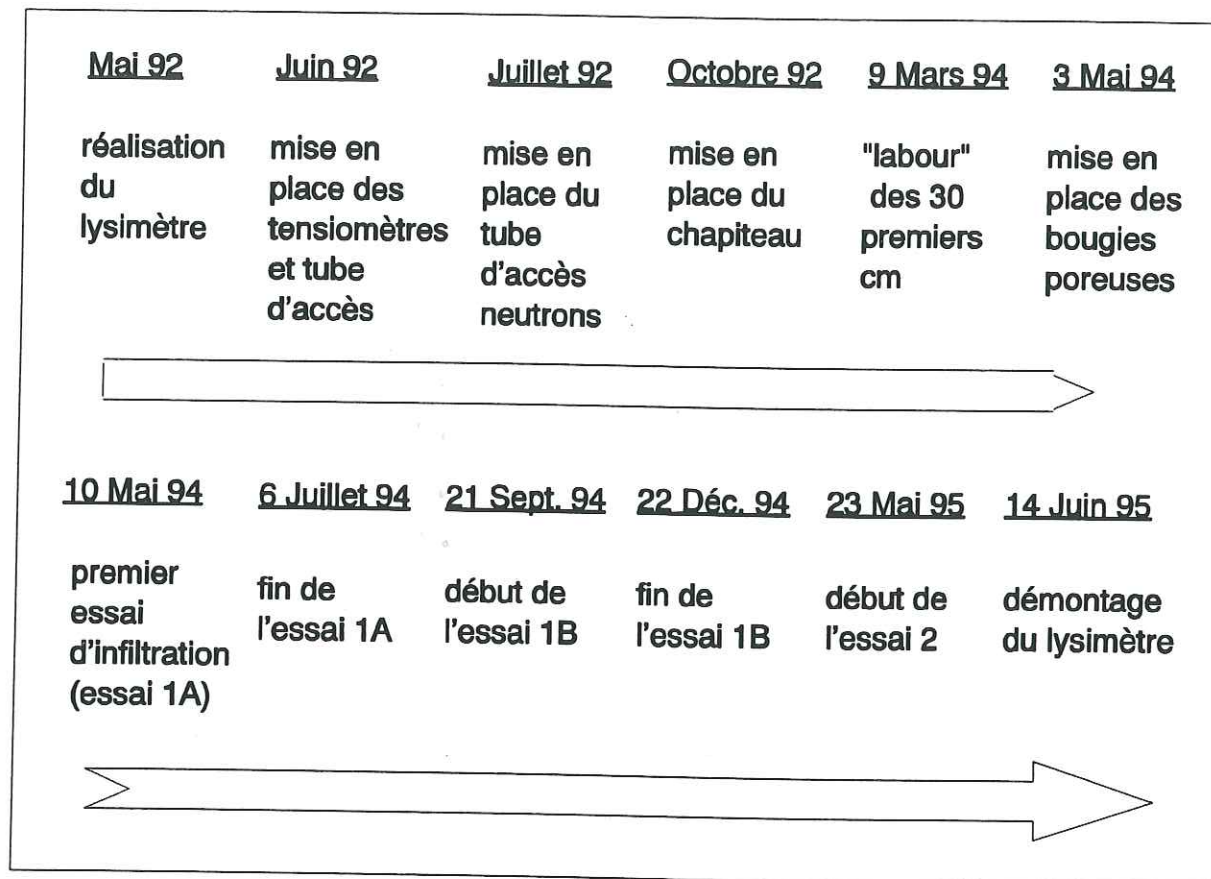


Figure III. 1. : Dispositif expérimental : le lysimètre



Sur la parcelle de la Côte Saint André, deux lysimètres ont été réalisés de la manière décrite ci-après. Leur mise en place a été effectuée avant le début du présent travail de thèse par (dans l'ordre alphabétique) : Lucien Félix, Robert Laty, Jean-Louis Thony et Georges Vachaud. Les principales interventions ont été résumées sur la **Figure III. 2**.



**Figure III. 2. : Chronologie du lysimètre**

### III.2.1.1. CYLINDRE DE SOL NON REMANIE

En **Mai 1992**, deux cylindres creux d'acier de 1,20 m de diamètre et de 1,20 m de hauteur ont été enfoncés dans le sol, à l'aide d'une presse hydraulique vibrante portée par un camion-grue. L'épaisseur de la tôle est de 10 mm. Les cylindres enterrés ont ensuite été libérés en dégageant le sol environnant. Une plaque a été glissée sous chaque cylindre et l'ensemble soulevé par la grue, pour permettre l'installation sous les lysimètres des cuves de sable et gravier décrites ci-dessous.

### III.2.1.2. CUVE DE SABLE ET GRAVIER

Pour faciliter la récupération des eaux de drainage à la base des lysimètres, une cuve de même diamètre et de 0,30 m de hauteur a été placée sous chaque cylindre de sol. Ces cuves contiennent un mélange préparé avec du sable et 3 graviers de diamètres différents. Chaque cuve est divisée en 2 parties par un cylindre de diamètre 0,50 m et de même hauteur, placé en son centre. Les 2 parties ainsi formées sont drainées chacune par une gouttière qui achemine l'eau vers le bord de la cuve. Les 2 sorties obtenues permettent de dissocier les parties centrale et périphérique des eaux restituées par la base du lysimètre.

### III.2.1.3. AMENAGEMENTS ASSOCIES

Une fosse de 2 m de profondeur a été aménagée entre les 2 lysimètres, permettant l'accès aux exutoires ainsi qu'à une génératrice verticale des 2 cylindres de sol. Le lysimètre placé au Sud a été laissé en conditions naturelles de précipitations et d'évaporation, le lysimètre placé au Nord a été abrité sous un chapiteau et laissé en sol nu.

Dans le cadre du présent travail, les expériences ont été menées sur le Lysimètre Nord uniquement, l'objectif de notre travail étant de se placer en conditions contrôlées de flux hydrique.

Suite à l'occupation des 30 premiers centimètres de sol par des galeries de souris, nous avons évacué autant que possible les déchets et matériaux qu'elles ont apporté, et "labouré" manuellement le sol en place sans tassement supplémentaire. Ces 30 cm correspondent à la profondeur du labour habituellement pratiqué sur ce site, et le remaniement perturbe donc assez peu les conditions initiales. Pour éviter toute intrusion ultérieure, la surface du lysimètre a été protégée jusqu'à la fin des essais.

### III.2.2. LES MESURES PHYSIQUES DANS LE LYSIMÈTRE

Les variables physiques mesurées sont la température, la teneur en eau et la pression de l'eau du sol, à différentes profondeurs et en fonction du temps. Les équipements ci-après ont été aménagés.

#### III.2.2.1. TENSIOMETRES A MERCURE

La mesure de la pression de l'eau du sol non saturé est effectuée par des tensiomètres à mercure. Ils sont constitués d'une coupelle poreuse (22 mm de diamètre, 60 mm de longueur) en céramique, fixée à l'extrémité inférieure d'un tube rempli d'eau désaérée.



Ce tube est fermé par un bouchon étanche. Il est relié à un manomètre à mercure par un tube capillaire également rempli d'eau désaérée. L'équilibre hydrostatique s'établit entre l'eau du sol (qui est sous tension) et celle de la bougie poreuse (initialement à la pression atmosphérique), ce qui draine une certaine quantité d'eau hors du tensiomètre. La chute de pression induite fait remonter le mercure dans le capillaire.

Dans le lysimètre, 5 tensiomètres ont été placés verticalement depuis la surface, aux profondeurs de 15, 30, 50, 70 et 90 cm. Pour faciliter le contact entre la bougie poreuse et le sol, une boue liquide préparée avec la fraction fine du sol a été appliquée sur le tensiomètre avant sa mise en place.

### III.2.2.2. HUMIDIMETRE NEUTRONIQUE

La teneur en eau du sol peut être estimée à l'aide d'un humidimètre neutronique, aussi appelé sonde à neutrons.

La méthode utilise la propriété qu'a l'hydrogène (essentiellement présent dans l'eau) de ralentir les neutrons rapides émis par une source radioactive. La source (Américium - Béryllium) émet des neutrons de haute énergie qui entrent en collision avec les noyaux des atomes d'hydrogène, sont déviés et perdent une partie de leur énergie. Un détecteur de neutrons thermiques (lents) compte le nombre de neutrons rétrodiffusés vers la sonde. Le nombre obtenu est à peu près proportionnel au nombre d'atomes d'hydrogène, donc d'eau. Cependant, la matière organique et les ions  $H^+$  échangeables des argiles interviennent aussi, et il faut étalonner la sonde pour chaque nouveau sol.

Au centre du cylindre de sol a été placé un tube d'accès en aluminium pour humidimètre neutronique. Les profondeurs de sol dont on peut ainsi estimer la teneur en eau sont comprises entre 0 et 1,3 m.

Pour une description plus détaillée du principe de fonctionnement et des caractéristiques de cette méthode, se référer à Kengni (1993), qui a aussi fait l'étalonnage de la sonde utilisée dans cette étude, et à Haverkamp et al. (1984), Vachaud et al. (1977), pour l'analyse d'erreur.

### III.2.2.3. SONDAS DE TEMPERATURE

Trois sondes de mesure de la température ont été introduites dans le sol par le côté du lysimètre aux profondeurs de 15, 30 et 50 cm. Une quatrième sonde mesure la température sous le chapiteau. Les températures sont enregistrées automatiquement toutes les 30 min. La centrale d'acquisition est interrogeable à distance par modem.

### III.2.3. LE SYSTEME D'ALIMENTATION EN EAU

L'objectif est de reproduire une pluie homogène de l'ordre de 1 mm par heure à la surface du lysimètre, et de pouvoir ajuster le flux à différentes valeurs. De plus, il faut pouvoir passer d'une qualité d'eau à une autre sans interrompre l'irrigation (voir paragraphe III.3.1). Le système d'alimentation est schématisé sur la Figure III. 3.

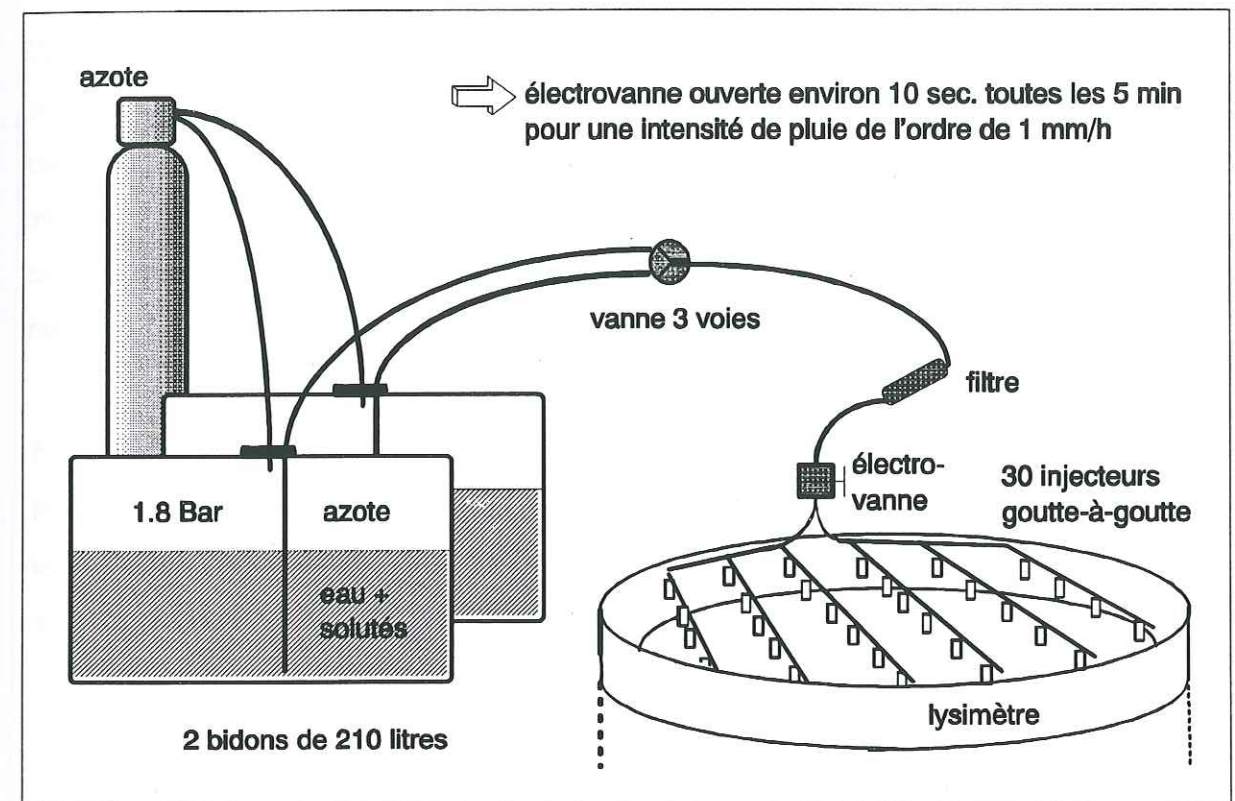


Figure III. 3. : Alimentation en eau du lysimètre

### III.2.3.1. CONTENEURS

Nous avons utilisé 2 bidons en acier inoxydable de 210 litres pour pouvoir assurer un approvisionnement permanent en eau à la surface du lysimètre, à l'aide d'une vanne trois voies qui permet de basculer d'un bidon à l'autre. Une jauge permet de mesurer le volume d'eau restant dans le bidon : elle est constituée d'un tube vertical transparent extérieur au bidon, dont la base est connectée au bidon, et le sommet à la conduite d'apport de pression.



### III.2.3.2. APPORT DE PRESSION

L'acheminement de l'eau vers le système d'irrigation est assuré par une surpression de l'air contenu dans les bidons. Cette pression est fournie par une bonbonne d'azote et un régulateur de pression qui fixe la pression à 1,8 Bar dans le bidon, et au sommet de la jauge.

### III.2.3.3. RESEAU D'ALIMENTATION EN EAU DU LYSIMETRE

Nous avons réalisé un réseau de 30 unités d'injecteurs goutte-à-goutte *RainJet® RIS Irrigation Europe*, conçus pour un débit de 2 l/h par unité. Des tuyaux du même fabricant, de diamètre 4 mm, relient entre eux les différents éléments du réseau. Les débits utilisés pour notre expérimentation sont de l'ordre du litre par heure sur l'ensemble du lysimètre, c'est-à-dire 60 fois moins élevés que le débit indiqué. Nous avons donc utilisé une électrovanne programmable. Avec un temps d'ouverture de l'ordre de 10 s pour une fermeture de 5 min., on obtient les débits attendus.

La meilleure homogénéité de flux a été obtenue avec 6 branches en parallèle de 5 injecteurs chacune, disposés de manière à couvrir une surface circulaire. À chaque injecteur est attribuée une surface égale de sol à irriguer, et les 30 surfaces emboîtées pavent la totalité du sol (Figure III. 4). Sur cette figure, les surfaces sont représentées par des cercles, mais la surface à attribuer aux injecteurs pour paver le sol est en fait un hexagone.

Une analyse statistique des débits des goutteurs (Figure III. 5) a été effectuée dans les conditions de l'expérience (c'est-à-dire avec l'électrovanne). Nous avons en particulier veillé à avoir un flux égal sur les 2 surfaces correspondant aux 2 sorties du lysimètre.

Localement, l'irrigation en goutte-à-goutte implique une hétérogénéité de l'apport d'eau et donc des écoulements. L'objectif étant d'obtenir un flux homogène (monodimensionnel), on peut se demander à partir de quelle profondeur l'influence de la répartition des injecteurs devient négligeable. Clothier (1984), Kachanoski et al. (1994), Ward et al. (1995) ont construit des modèles mono- et tri-dimensionnels de l'écoulement d'eau et de solutés au voisinage d'un injecteur goutte-à-goutte. Dans les 10 premiers centimètres du sol, on peut ainsi s'attendre à ne pas avoir un écoulement monodimensionnel. Au-delà, l'hétérogénéité de l'apport devrait en revanche être négligeable.

L'ensemble de la surface du lysimètre a été couvert en permanence d'une bâche étanche pour éviter toute évaporation.

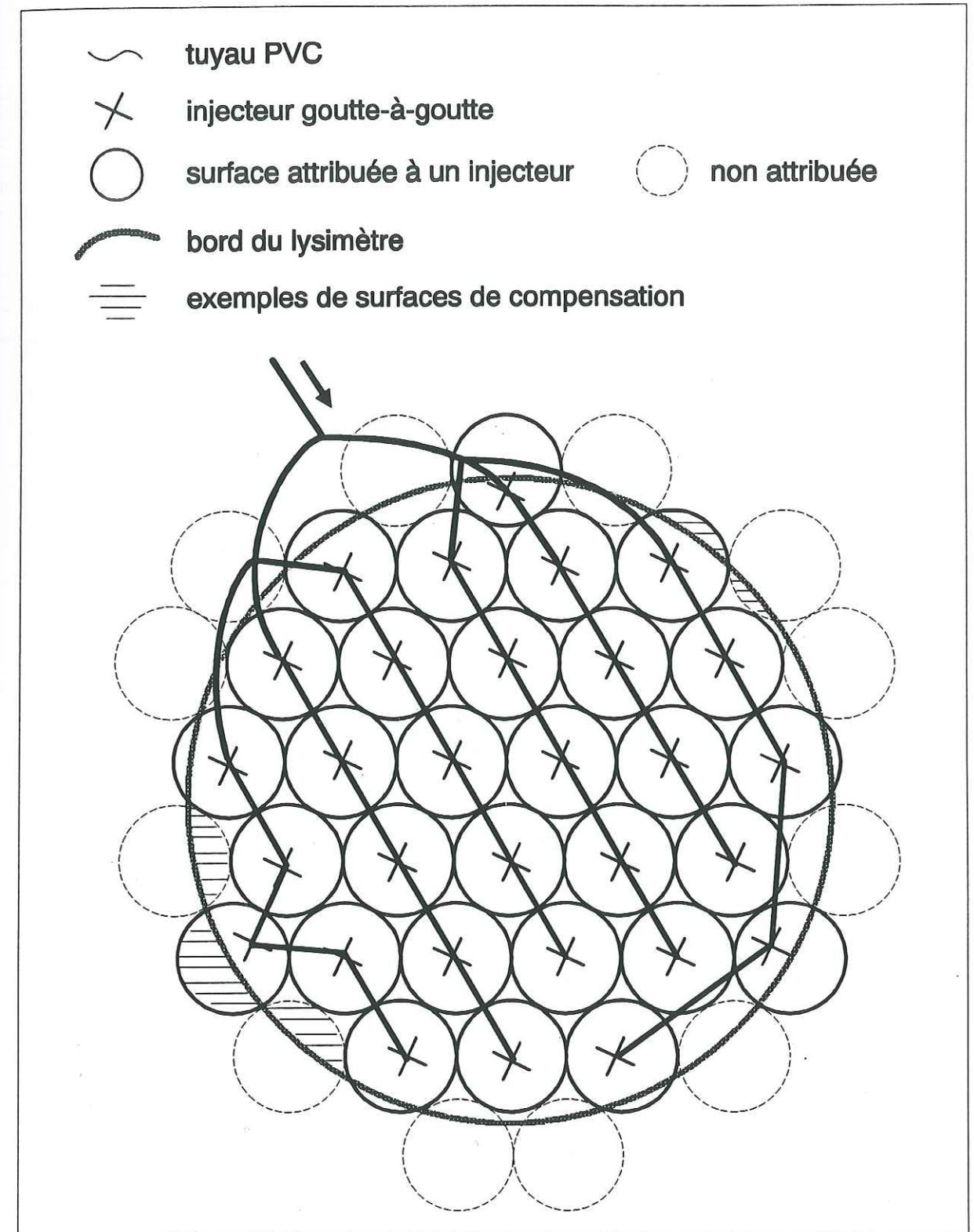
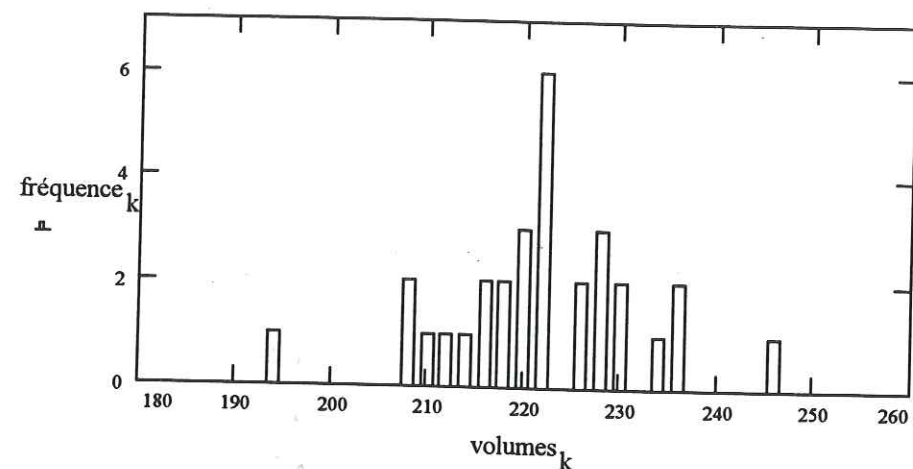


Figure III. 4. : Répartition des injecteurs à la surface du lysimètre



### Simulation dans les mêmes conditions que l'expérience :

- électrovanne ouverte 10s toutes les 5 min
- durée de la simulation : 4h13min.
- mesure par pesée des volumes d'eau écoulés



écart maximal : 12%    écart - type : 4.5%

### Comparaison des débits d'infiltration correspondant aux surfaces centrale (C) / périphérique (P) de la sortie :

Rapport des surfaces :  $S_C / S_P = 4,76$

Rapport des débits imposés correspondants :

$$Q_C / Q_P = 4,83 \pm 0,23$$

Le flux est donc homogène, aux incertitudes près. A la sortie, en revanche le rapport moyen est :

$$Q_C / Q_P = 4,30$$

Figure III. 5. : Analyse statistique du débit des injecteurs

## III.2.4. LA RECUPERATION DES EAUX DE DRAINAGE

### III.2.4.1. PLUVIOMETRES ENREGISTREURS

Chaque gouttière de sortie aboutit dans un pluviomètre automatique, qui enregistre le volume écoulé toutes les 30 minutes. Ils fonctionnent avec un système d'augets qui basculent une fois qu'ils sont pleins, déclenchant ainsi une impulsion électrique. Le volume est alors proportionnel au nombre de basculements. Comme pour la température, la centrale d'acquisition est interrogeable à distance par modem. Les exutoires des pluviomètres aboutissent dans le bas de flacons ouverts de 250 ml (les surplus sont évacués par trop-plein) dans lesquels sont effectués les prélèvements de solution.

### III.2.4.2. ECHANTILLONNEURS AUTOMATIQUES

Des préleveurs de solution programmables *ISCO* ont été placés sous le chapiteau à la surface du sol. Ils pompent la solution directement dans les flacons décrits ci-dessus. La période et le volume de prélèvement sont programmables. La solution prélevée est transférée dans un des 28 flacons de 300 ml contenus dans l'appareil, l'ensemble étant hermétiquement fermé. Les échantillons sont ensuite stockés dans des flacons à scintillation de 25 ml à  $-18^{\circ}\text{C}$ .

## III.2.5. LES CELLULES DE PRELEVEMENT DE L'EAU DU SOL

Le 3 Mai 1994, nous avons introduit 4 cellules de prélèvement dans le sol par le côté du lysimètre, aux profondeurs de 37, 57, 87 et 107 cm. Elles sont ainsi toutes placées le long de la même verticale. Comme pour les tensiomètres, une boue liquide a été appliquée sur les cellules avant leur mise en place, pour améliorer le contact avec le sol.

Semblables aux tensiomètres à mercure, les cellules de prélèvement de solution sont constituées d'une coupelle poreuse imperméable pour l'air mais perméable pour l'eau. Nous avons utilisé des cellules poreuses de petite taille (diamètre 21 mm, longueur 43 mm) dont la partie poreuse est en Téflon. Elles sont fermées hermétiquement et reliées à un flacon de 150 ml par un tube capillaire. A l'aide d'une pompe à vide, on fait chuter la pression jusqu'à 300 mBar environ dans le flacon, fermé par un bouchon (pour les 2 bougies du haut, une pression de l'ordre de 600 mBar a suffi pour aspirer une quantité suffisante de solution). L'équilibre hydrostatique s'établit en aspirant vers la cellule une partie de l'eau du sol environnant.



### III.3. PROTOCOLE

#### III.3.1. ESSAIS NON DESTRUCTIFS

##### III.3.1.1. PRINCIPE DES ESSAIS 1A ET 1B

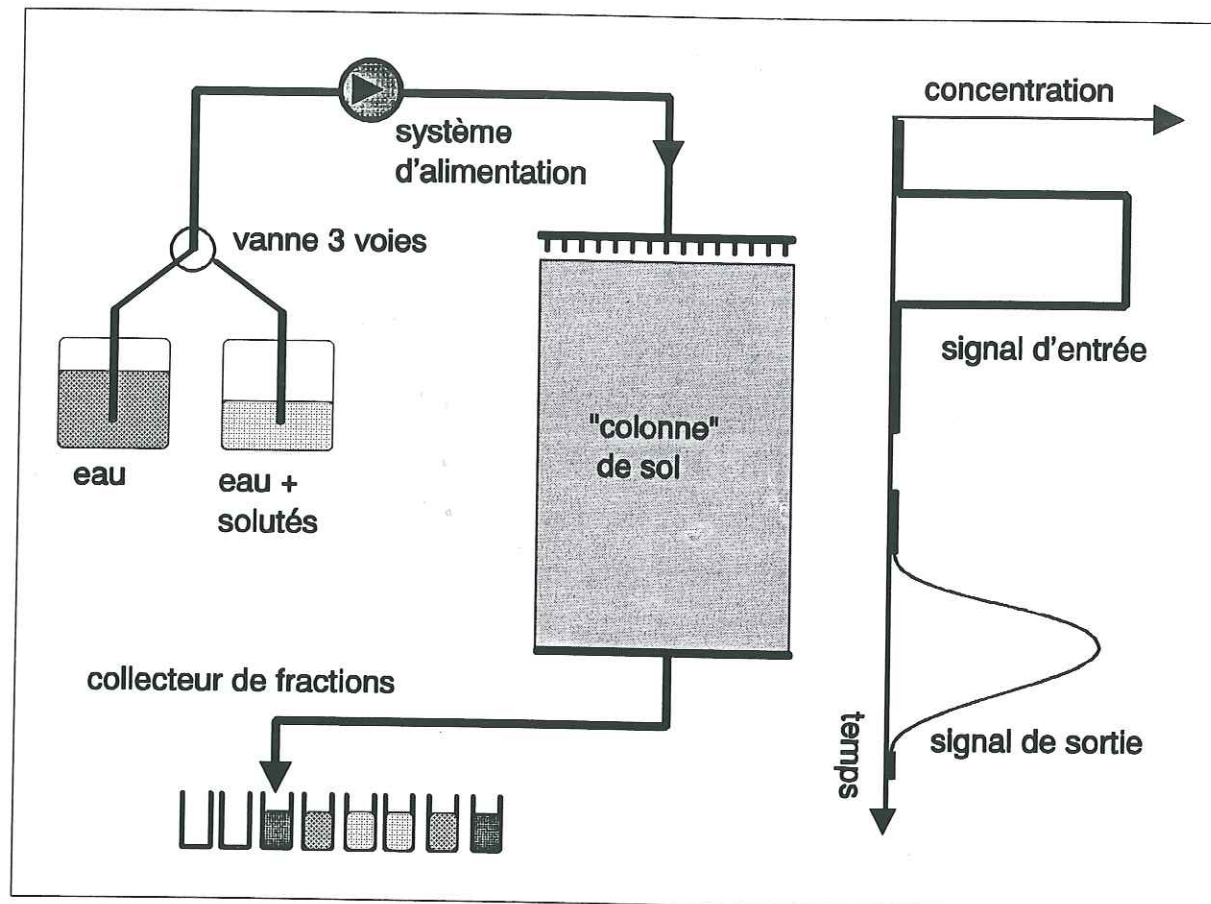


Figure III. 6. : Principe des expériences

i) On établit un régime hydrique permanent dans le lysimètre et on le maintient jusqu'à la fin de l'essai, en irriguant le lysimètre avec un flux permanent d'eau. L'eau est celle qui a été pompée dans la nappe phréatique sur le site même de l'expérience, ce qui est à la fois plus pratique et évite éventuellement de déstabiliser à terme le sol en utilisant une eau chimiquement différente de celle qui s'y trouve.

ii) On attend suffisamment longtemps pour que toute l'eau initialement contenue dans le lysimètre soit remplacée par celle de l'irrigation, ceci afin d'éviter toute interférence chimique entre les solutés du sol et ceux que nous apporterons à la surface.

iii) On remplace pendant un temps donné l'eau par une solution contenant les espèces chimiques à étudier. Le signal d'entrée du lysimètre, en concentration, a la forme d'un créneau, que nous appellerons *créneau de solutés*.

iv) On revient à l'irrigation à flux constant avec l'eau de la nappe, assez longtemps pour récupérer toute la masse d'un soluté appliqué en surface.

v) On applique un 2<sup>e</sup> créneau de solutés ou on arrête l'essai.

#### III.3.1.2. ESSAI 1A

##### III.3.1.2.a. Débit d'entrée

Le débit moyen pendant l'essai est de 1,6 l/h. La surface du lysimètre étant de 1,13 m<sup>2</sup>, on a un flux de Darcy de 1,42 mm d'eau par heure.

##### III.3.1.2.b. Créneau de solutés

Après 200 l d'irrigation, nous avons basculé la vanne sur le bidon contenant 157,2 g de Chlorure de Potassium (KCl) et 38,73 g de Nitrate d'Ammonium (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) dans 155 litres d'eau. Nous avons appliqué 123 litres de cette solution sur le lysimètre avant de revenir à l'irrigation normale.

#### III.3.1.3. ESSAI 1B

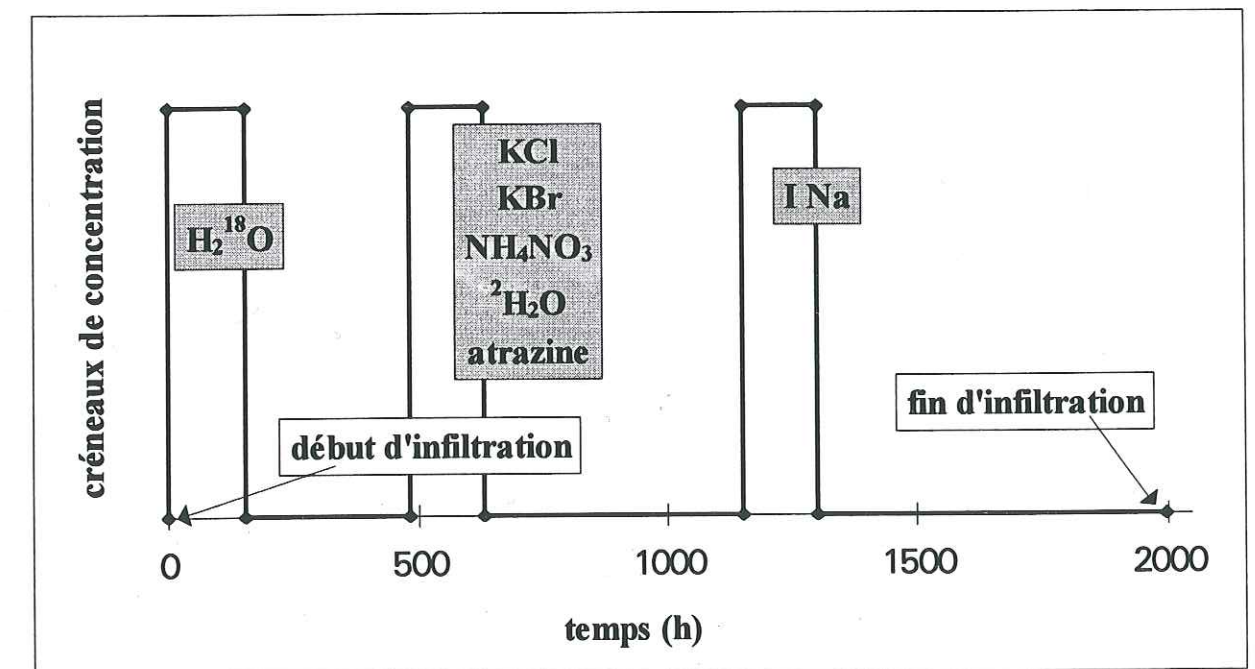


Figure III. 7. : Créneaux de solutés, essai 1B



#### III.3.1.3.a. Débit d'entrée

Le débit moyen pendant l'essai est de 1,19 l/h. Le flux de Darcy est de 1,05 mm/h.

#### III.3.1.3.b. Créneau d'eau enrichie en Oxygène 18

L'irrigation a commencé directement avec de l'eau enrichie en Oxygène 18. Le bidon contenait 5 g de  $H_2^{18}O$  à 97 % dans 201 litres d'eau. Nous avons utilisé 172,5 litres de cette eau pour irriguer le lysimètre, avant de continuer avec l'eau de la nappe phréatique. Ce traçage ainsi que celui à l'eau deutérée (paragraphe suivant) a été réalisé en collaboration avec le laboratoire de BioGéoChimie Isotopique à Paris VI (UMR 162, CNRS-UPMC-INRA). Les personnes qui sont intervenues sont Thierry Bariac et Patricia Richard.

#### III.3.1.3.c. Créneau de solutés

Après 400 l d'irrigation, nous avons basculé la vanne sur le bidon contenant 198,2 g de Chlorure de Potassium (KCl), 319,5 g de Bromure de potassium (KBr), 101,9 g de Nitrate d'Ammonium ( $NH_4NO_3$ ) 113 mg d'atrazine *CLUZEAU* (2-chloro -4-éthylamino -6-isopropylamino -s - triazine), et 150 ml d'eau deutérée à 99,8 % ( $^2H_2O$ ), dans 203,5 litres d'eau. Nous avons appliqué 177 litres de cette solution sur le lysimètre avant de revenir à l'irrigation normale.

L'atrazine a été préparée dans 3 litres d'eau distillée, avec 6 ml d'éthanol pour faciliter sa solubilisation. Elle est ainsi entièrement dissoute (Ravanel, communication personnelle). Les 3 litres ont été ajoutés au bidon. L'atrazine a été utilisée grâce à la collaboration du laboratoire de physiologie cellulaire et végétale de l'UJF (Grenoble I).

#### III.3.1.3.d. Créneau de Iodure de Sodium

Après le créneau de solutés ont été appliqués 400 l d'eau avant de basculer sur un créneau contenant 2 g de Iodure de Sodium (NaI) dans 210 litres d'eau. La concentration étant de l'ordre de 100 fois inférieure au créneau précédent, il fallait séparer ces 2 créneaux pour éviter toute perturbation des analyses d'Iode par la présence des autres halogènes. Nous avons appliqué 180 litres de cette solution sur le lysimètre avant de revenir à l'irrigation normale.

Ce traçage à l'Iodure a été réalisé en collaboration avec la *Section d'Application des Traceurs (SAT)* du *Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble (C.E.A.)*, département *DAMRI/SAR*. Les personnes qui sont intervenues sont MM. Gaillard, Marion et Getto, pour la préparation et les analyses chimiques.

#### III.3.1.4. METHODOLOGIE D'EXPLOITATION : ECHANTILLONNAGE, UNITES, HYPOTHESES

Les principaux résultats seront représentés par une variation de concentration en fonction du temps ou du volume écoulé. Nous utiliserons différentes unités autant en abscisse qu'en ordonnée, qui sont présentées dans ce chapitre.

D'autre part, il faut préciser la méthode d'échantillonnage, et notamment l'influence du pas de temps sur les valeurs finales.

##### III.3.1.4.a. Temps, volumes

- Le **temps** sera toujours indiqué en heures. L'origine sera soit le début de l'irrigation (*temps total*) soit le début d'un "créneau de solutés" (*temps créneau*).

- Le **volume écoulé** sera indiqué en volume relatif (ou adimensionnel)  $V/V_0$ ,  $V$  étant le volume écoulé,  $V_0$  le "volume de pore", défini comme le volume total de l'eau contenue dans le système étudié. Ici aussi, l'origine peut être l'irrigation ( $V/V_0$  *total*) ou le créneau ( $V/V_0$  *créneau*). Les volumes adimensionnels permettent de comparer entre eux des essais réalisés à des flux différents.

Il y a donc théoriquement proportion entre le temps et le volume écoulé. En pratique cependant, les débits de sortie du lysimètre ne sont pas vraiment constants, et ceci est pris en compte au moment de l'interprétation des résultats.

Les phases d'écoulement transitoire (qui précèdent l'établissement d'un flux de drainage permanent) ont été suivies, mais ne seront pas exploitées dans ce travail.

##### III.3.1.4.b. Problèmes inhérents à la cuve de sable et graviers (120 - 150 cm)

La présence sous le lysimètre d'une cuve remplie d'un mélange de sable et graviers pose un certain nombre de problèmes :

- Elle crée une **discontinuité** artificielle des caractéristiques hydrodynamiques de la colonne de sol. La principale conséquence peut être un effet de **barrière capillaire** si les propriétés sont très contrastées et si les teneurs en eau sont très faibles (Morel-Seytoux 1992). Dans notre cas les débits sont assez élevés (l'équivalent d'une année de précipitations en 35 jours, intégralement drainée en raison de l'absence d'évaporation). En outre, le sol situé immédiatement au-dessus de la cuve est presque intégralement composé de sable et de cailloux, ce qui fait que la discontinuité est limitée.



- Le drainage à la base de la cuve n'est possible que lorsque la pression de l'eau est positive (pour permettre l'écoulement latéral), c'est à dire lorsque la teneur en eau est à saturation. On crée ainsi un retard sur le drainage tel qu'il serait sans discontinuité. Encore une fois, les débits élevés font que ce retard n'est probablement pas trop important.
- Le tube d'accès pour la sonde à neutrons ne permet pas la mesure de la teneur en eau au-delà de 120 cm de profondeur. Il faut donc trouver une autre méthode pour mesurer la teneur en eau de la cuve. Nous avons pour cela fait construire une réplique du cylindre central de la cuve (de 50 cm de diamètre), à la même échelle que le vrai. Nous l'avons remplie avec le même mélange de sable et gravier que celui qui a été utilisé pour le lysimètre. On a pu ainsi mesurer la teneur en eau à saturation et la teneur en eau résiduelle, définie comme celle qu'on obtient après drainage de la totalité de l'eau "gravitaire" (sans évaporation, la cuve ayant été hermétiquement couverte). On obtient ainsi le volume total d'eau à saturation  $V_{ws}$  et le volume total d'eau résiduelle  $V_{wr}$  dans la cuve du lysimètre :

$$V_{ws} = 73 \text{ litres et } V_{wr} = 36 \text{ litres}$$

Pour connaître le volume réel en régime permanent dans les conditions des essais, il aurait fallu effectuer un essai sur la réplique avec les débits correspondants, ce qui n'a malheureusement pas été fait. Nous avons donc évalué de manière intuitive ce volume  $V_{wp}$  ainsi qu'une erreur maximale d'estimation de +/- 20 % :

$$V_{wp} = 40 \text{ +/- } 8 \text{ litres}$$

### III.3.1.4.c. Concentrations

Il existe de nombreuses unités pour exprimer les concentrations. Elles sont détaillées par exemple dans Michard (1989) ou Appelo et Postma (1994). Les unités que nous avons utilisées sont reportées dans le tableau ci-après.

Les concentrations en *masse* (g/l) et en *nombre* (mol/l) sont les plus courantes. Les concentrations *adimensionnelles* ou normalisées permettent de comparer entre elles des espèces en solution qui n'ont pas été appliquées à la même concentration dans le créneau. Les concentrations de charges électriques dites en *équivalents* (eq/l) permettent de prendre en compte les charges électriques des différentes espèces : par exemple pour l'échange cationique entre  $Ca^{2+}$  et  $K^+$ , il faut deux moles de  $K^+$  pour échanger une mole de  $Ca^{2+}$ , alors qu'en équivalents les quantités sont identiques. Les conversions entre unités se font par l'intermédiaire de la masse molaire et de la charge électrique. Les concentrations *isotopiques* ont été utilisées pour les

analyses en deutérium et oxygène 18. On utilise le rapport d'abondance isotopique  $R$  de la fraction molaire  $x$  de l'isotope le plus lourd et de la fraction molaire  $1-x$  du plus léger, défini par  $R = x/(1-x)$ . Les variations de ce rapport sont en général faibles, et on prendra plutôt en compte sa déviation par rapport à une référence, dans notre cas le standard RSMOW (standard mean ocean water). On introduit ainsi l'unité  $\delta$ , définie par :

$$\delta \text{ ‰} = 1000 \left( \frac{R_{\text{é ch}}}{R_{\text{SMOW}}} - 1 \right)$$

LES DIFFERENTES CONCENTRATIONS UTILISEES	
<b>Unités de base</b>	
g/l (mg/l ou ppm, µg/l ou ppb)	grammes/litre
mol/l (mmol/l, µmol/l)	moles/litre (molarité)
eq/l (meq/l, µeq/l)	équivalents/litre (normalité)
<b>Unités relatives</b>	
$C/C_0$	concentration adimensionnelle, normée par la concentration d'entrée $C_0$ (créneau)
$C^*$ ou $(C - C_{\text{nappe}})$	concentration moins le "bruit de fond" (eau de la nappe), appelée "concentration corrigée"
$C^*/C_0^*$	concentration adimensionnelle corrigée
<b>Unités isotopiques</b>	
$\delta \text{ ‰}$	déviation du rapport d'abondance isotopique par rapport à une référence (voir texte)

### III.3.1.4.d. Echantillonnage

Etant donnés les débits importants aux sorties du lysimètre, il est difficile de procéder à un prélèvement intégral de l'eau de drainage. Nous avons donc fait le choix d'un prélèvement plus ponctuel. Toutefois, l'échantillonnage automatique nécessite des volumes assez importants. Nous avons donc utilisé des flacons de 250 ml de contenance. Le problème qui se pose alors est de connaître l'"âge" moyen, au moment du prélèvement, de la solution contenue dans le flacon, afin de lui attribuer un temps de prélèvement.

#### III.3.1.4.d.i Erreur sur le temps des prélèvements

Le temps auquel on prélève la solution contenue dans les flacons (appelons-le *temps expérimental*) n'est pas le temps moyen auquel cette solution est effectivement sortie du



lysimeètre (appelons-le *temps réel*). Il convient de calculer le retard induit, pour évaluer son importance par rapport aux temps caractéristiques de l'étude.

L'échantillonneur prélève à chaque fois la totalité de la solution du flacon. Les débits des deux essais principaux sont peu différents, et nous allons nous limiter à un calcul avec des valeurs intermédiaires. En moyenne, pendant les phases stationnaires de l'écoulement on a :

- débit de la sortie centrale du lysimeètre : 300 ml/h environ
- débit de la sortie périphérique : 1200 ml/h environ

L'intervalle séparant deux prélèvements a toujours été supérieur ou égal à 1 heure, donc les flacons débordent après les premiers 250 ml écoulés depuis le prélèvement précédent. Un mélange se produit, dont les caractéristiques sont impossibles à définir précisément.

Pour calculer le *temps réel*, il faut connaître la **distribution des temps de séjour (DTS)** dans le flacon (que nous avons définie au paragraphe II.1.3.4). On peut aussi raisonner en terme de **distribution des âges internes** du flacon, ce qui est plus approprié pour notre problématique. Autrement dit, on cherche à connaître la distribution statistique du temps que les molécules d'eau ont déjà passé dans le flacon à un instant donné (voir **Villermaux 1985**, chapitre 6, pour une présentation détaillée de cette approche).

Connaissant la distribution des âges internes, on calcule l'âge interne moyen. En soustrayant cet âge moyen au *temps expérimental*, on obtient le *temps réel*.

Pour évaluer l'allure de cette distribution, il faut faire des hypothèses : les plus simples considèrent que le flacon se comporte comme un réacteur idéal, avec 2 cas extrêmes :

- le **mélangeur parfait**, où la composition est homogène à tout instant.
- le **réacteur piston**, caractérisé par un temps de séjour unique (autrement dit, aucun mélange ne se produit).

Essayons de résumer ces concepts sur un schéma **Figure III. 8**. Sur l'axe "temps" de cette figure sont portés les temps expérimentaux  $t_1$  et  $t_2$  de prélèvement dans les flacons. Sur l'axe "âges internes" sont portées les abscisses des *distributions des âges internes* des flacons, à l'instant  $t_2$  du prélèvement étudié. La vitesse de remplissage du flacon de la sortie périphérique est plus grande, et les âges internes y sont donc plus petits.

Dans le cas d'un prélèvement intégral (flacons suffisamment grands pour contenir toute l'eau écoulée), les âges internes compris entre 0 et  $(t_2 - t_1)$  seraient équiprobables, et le temps réel à attribuer au prélèvement fait à  $t_2$  serait simplement  $t_2 - \frac{1}{2}(t_2 - t_1)$ .

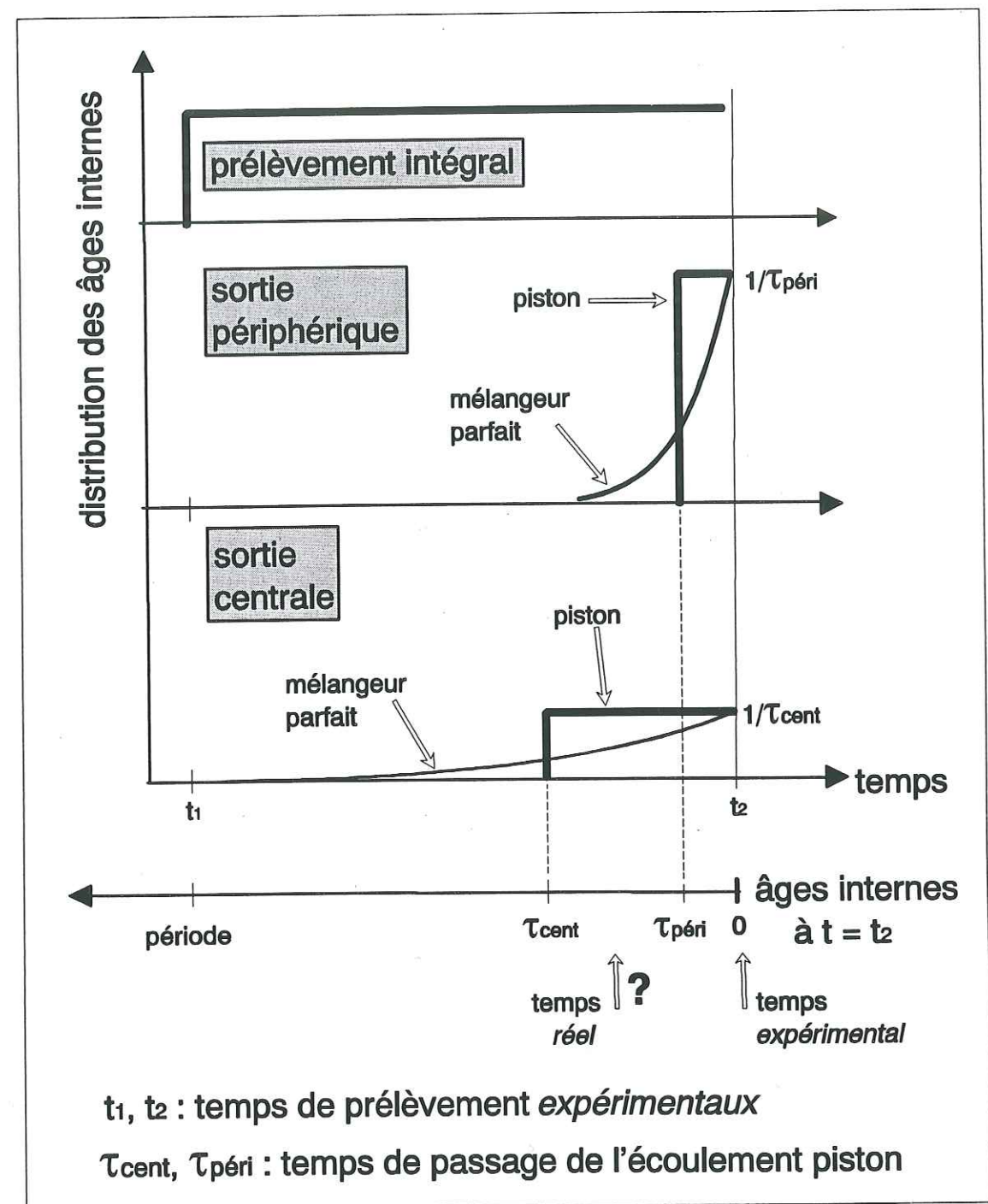


Figure III. 8. : Echantillonnage

Dans le cas réel du flacon de 250 ml, il faut calculer les âges internes moyens pour les deux cas théoriques extrêmes, le mélangeur parfait et l'écoulement piston. Les calculs sont faits dans l'**annexe A.II**. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-après.



âges internes moyens (h)	sortie centrale	sortie périphérique
mélangeur parfait	0.58	0.15
écoulement piston	0.41	0.10
temps de passage $\tau$ (h)	0.83	0.21

Le décalage de temps théorique le plus important est de 0,58 h (35 minutes). Le mélangeur parfait a pour caractéristique d'être le réacteur qui possède la DTS la plus étalée. La DTS réelle du flacon est donc forcément inférieure.

→ L'erreur maximale sur le temps de prélèvement est donc inférieure à une demi-heure, à comparer avec le temps de séjour moyen dans le lysimètre, qui est dans nos expériences de l'ordre de 350 heures.  
→ Cette erreur est négligée par la suite.

#### III.3.1.4.d.ii Erreur de lissage des variations de concentrations

Au moment du prélèvement, le flacon présente une certaine distribution des âges internes. On a estimé la moyenne de cette distribution au paragraphe précédent. Cet âge moyen correspond au retard du *temps réel* sur le *temps expérimental*. Si on corrige ainsi ce retard, on s'affranchit du biais qui existait sur la valeur finale de la concentration.

Le fait de prélever sur un certain intervalle de temps génère alors un *lissage* mais pas de décalage. L'intervalle de lissage ne dépasse jamais 12 heures (période la plus longue qui a été utilisée). Avec un temps de séjour moyen dans le lysimètre de l'ordre de 350 heures, on voit que ce lissage n'est pas pénalisant dans la mesure où on ne s'intéresse pas aux variations à courte échelle.

#### III.3.1.4.e. Distinction ou regroupement des 2 sorties du lysimètre

Le lysimètre est pourvu de 2 exutoires différents, comme nous l'avons décrit précédemment. Le diamètre du cylindre est de 120 cm, ce qui donne une surface de 1,13 m<sup>2</sup>. A la sortie centrale correspond une surface de 0,20 m<sup>2</sup> contre 0,93 m<sup>2</sup> pour la sortie périphérique. Pour exprimer la concentration et le temps il faut tenir compte du fait que :

- Les flux d'eau ne sont pas les mêmes aux 2 sorties.
- On ne connaît pas les teneurs en eau spécifiques des parties centrale et périphérique du lysimètre qui correspondent à chaque sortie (elle n'est mesurée qu'au centre du lysimètre).

- Les écoulements ne sont pas forcément verticaux, et peuvent donc être partiellement redirigés d'une partie vers l'autre.

Deux approches sont possibles : exprimer les grandeurs équivalentes pour le système entier (lysimètre équivalent avec une seule sortie) ou exprimer les grandeurs des 2 sorties séparément.

#### III.3.1.4.e.i Regroupement des deux sorties

La méthode rigoureuse pour obtenir la concentration équivalente pour un lysimètre avec une seule sortie est la suivante :

En supposant qu'on prélève directement à chaque sortie toute l'eau qui s'écoule entre les temps  $t_1$  et  $t_2$  (prélèvement intégral), on obtient à la sortie centrale un volume  $V_C$  et à la sortie périphérique un volume  $V_P$ , qui donnent après analyse des concentrations  $C_C$  et  $C_P$ . La concentration moyenne équivalente entre  $t_1$  et  $t_2$  est alors  $C_{moy}$ , avec :

$$C_{moy} = \frac{C_C V_C + C_P V_P}{V_C + V_P}$$

En pratique cependant, les temps  $t_1$  et  $t_2$  ne peuvent pas être simultanés pour les 2 sorties étant donné le dispositif de prélèvement. Nous avons donc fait l'approximation suivante : on attribue à  $t_2$  le temps du prélèvement dont on cherche la concentration, et à  $t_1$  le temps du prélèvement précédent. Cette approximation est sans conséquence si pendant l'intervalle  $[t_1, t_2]$  le rapport  $Q_P/Q_C$  des débits de sortie reste constant. Attachons-nous donc à observer les variations de ce débit sur des intervalles de 12 heures, durée maximale entre 2 prélèvements. Dans l'annexe A.III sont tracées les courbes de variation de  $Q_P/Q_C$  au cours du temps pour les essais 1A et 1B.

La moyenne des coefficients de variation (toutes les 12 heures) de  $Q_P/Q_C$  a été calculée dans l'annexe A.III. Cette moyenne est de 4% pour les deux essais si on exclut la panne de courant et les 4 courtes phases d'instabilité de débit à la sortie centrale.

En ce qui concerne les temps : on a vu que les distributions des âges internes aux 2 sorties sont différentes et qu'ainsi le temps *réel* à attribuer à la concentration équivalente est intermédiaire entre les temps *réels* des 2 sorties.

L'erreur induite est donc la moyenne des 2 erreurs calculées au paragraphe précédent, et nous la négligerons donc de la même manière.



### III.3.1.4.e.ii Distinction des deux sorties

Les temps et concentrations à attribuer aux prélèvements à chaque sortie ont déjà été discutés au paragraphe précédent.

Par ailleurs, le *volume de pore*  $V_o$  (volume total de l'eau contenue dans le lysimètre) n'est pas utilisable pour les 2 sorties séparément, dans la mesure où :

- la teneur en eau n'est mesurée qu'au centre du lysimètre (sonde à neutrons), sauf au moment du "démontage" du lysimètre à l'essai 2,
- et surtout la présence d'écoulements latéraux interdit une définition exacte du volume correspondant à une sortie donnée.

### III.3.2. ESSAI 2 : VARIABILITE SPATIALE

#### III.3.2.1. PRINCIPE DE L'ESSAI "2"

Les points i) ii) et iii) sont les mêmes que pour les essais 1A et 1B.

iv) On revient à l'irrigation à flux constant avec l'eau de la nappe.

v) On interrompt l'irrigation à un instant où le pic de concentration est environ au milieu du lysimètre.

vi) On prélève de manière destructive des échantillons de sol, pour l'analyse de la solution du sol et pour des mesures directes de teneur en eau.

#### III.3.2.2. DEBIT D'ENTREE

Le débit moyen pendant l'essai 2 est sensiblement le même que pour l'essai 1B (1,21 l/h) et le flux de Darcy est de 1,07 mm/h (contre 1,05 mm/h pour l'essai 1B).

#### III.3.2.3. CRENEAU DE SOLUTES

Après 400 l d'irrigation, nous avons basculé la vanne sur le bidon contenant 200,5 g de Chlorure de Potassium (KCl), 320 g de Bromure de Potassium (KBr) et 105 g de Nitrate d'Ammonium ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), dans 207 litres d'eau. Nous avons appliqué 134,5 litres de cette solution sur le lysimètre avant de revenir à l'irrigation normale. Le créneau est moins long qu'à l'essai 1B afin de pouvoir observer plus facilement des variations verticales de concentration au moment du prélèvement des échantillons de sol.

#### III.3.2.4. ARRET DE L'INFILTRATION ET PRELEVEMENT DU SOL

A la suite du créneau, nous avons appliqué 60 litres d'eau avant d'arrêter l'irrigation. Les prélèvements d'échantillons de sol ont ensuite commencé immédiatement afin de limiter les

pertes hydriques par ressuyage de l'eau contenue dans le lysimètre. Entre 0 et 40 cm de profondeur nous avons prélevé la totalité du sol, tandis qu'entre 40 et 130 cm nous avons utilisé une tarière. La méthode était la suivante :

- Nous avons délimité 30 secteurs de surface égale à l'aide d'un gabarit réalisé spécialement pour l'expérience (Figure III. 9). Ce gabarit a été posé sur le sol et enfoncé de quelques centimètres.
- Entre 0 et 40 cm : nous avons prélevé le sol des 30 secteurs délimités par la grille sur une hauteur de 10 cm, manuellement, avec des truelles et autres outils, en remplissant des sacs de congélation doublés puis fermés hermétiquement. On obtient ainsi 4 fois 30 échantillons de 7,5 kg en moyenne.
- Entre 40 et 130 cm : toujours en repérant 30 secteurs avec la grille, nous avons prélevé dans chaque secteur 2 échantillons avec une tarière. Les 2 échantillons ont été mélangés dans le même sac. La grille a ensuite été retirée et le sol évacué sur une épaisseur de 10 cm avant de passer à la couche suivante. Le dernier de ces niveaux, entre 120 et 130 cm, se trouve dans la cuve de sable et graviers. On obtient ainsi 9 fois 30 échantillons de sol de 1 kg en moyenne.
- Entre 130 et 150 cm : nous n'avons prélevé que dans 2 secteurs par niveau.

Au total, on a 390 échantillons de sol.

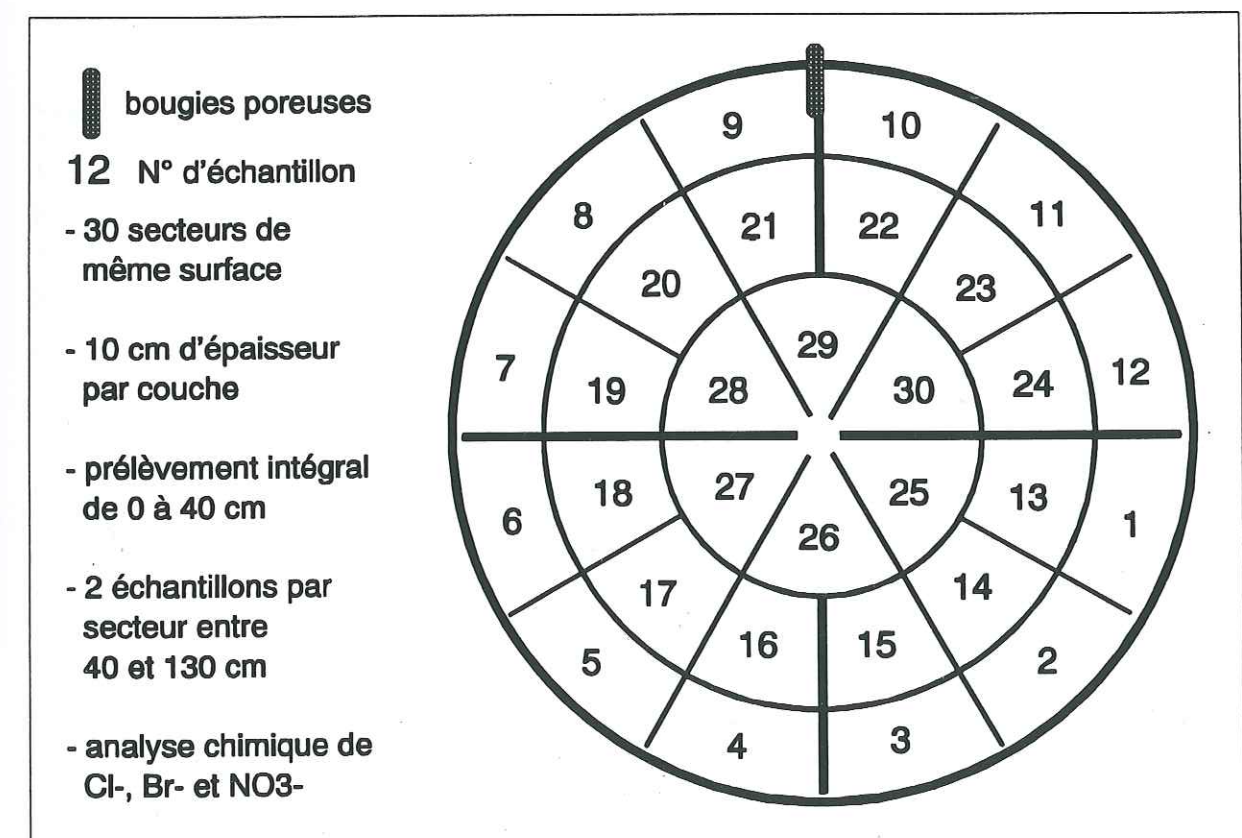


Figure III. 9. : Délimitation des secteurs de prélèvement



### III.3.2.5. EXTRACTION DE LA SOLUTION DU SOL

Il n'existe à notre connaissance pas de procédure type pour l'extraction d'anions inorganiques d'échantillons de sol (Flury et al., 1994). Comme ces ions ne sont a priori pas retenus par le sol, la méthode est toujours assez simple. Certains auteurs ajoutent des sels pour faciliter l'extraction, mais Nieto et Frankenberger (1985) n'obtiennent pas d'amélioration en ajoutant divers sels. Flury et al. (1994) obtiennent une extraction complète en moins d'une heure sans ajout de sels, simplement avec de l'eau bidistillée. Toutefois, leur protocole nécessite une agitation automatique puis une centrifugation. Par ailleurs, leurs échantillons sont de petite taille par rapport aux nôtres. Une méthode similaire, sans centrifugation, est recommandée dans Carter (1993), avec également une heure d'agitation permanente. Une autre méthode y est décrite, celle de la "pâte saturée", qui est plus lourde à mettre en oeuvre.

Nos échantillons de 0-40 cm sont trop gros pour ces méthodes. Pour ceux de 40-120 cm nous ne disposons pas d'appareil d'agitation. Nous avons donc choisi une méthode avec des temps d'attente plus longs, mais sans agitation continue.

#### III.3.2.5.a. Procédure entre 0 et 40 cm :

- pesée du sac
- ajout à même le sac d'une quantité d'eau distillée égale à 1/8<sup>e</sup> environ de la masse de sol humide (moyenne de 13,0 % de la masse de sol, coefficient de variation de 1,1 %)
- pesée du sac
- fermeture et agitation du sac
- 12 h d'attente en moyenne (coefficient de variation de 12 %)
- agitation et ouverture du sac
- 15 min. de décantation environ
- prélèvement de 20 ml de solution environ, à l'aide d'une seringue rincée à l'eau distillée et équipée d'un filtre de diamètre de pore 0,45 µm
- analyse de la solution par chromatographie ionique, pour les concentrations en Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

#### III.3.2.5.b. Procédure entre 40 et 130 cm :

- transfert des échantillons dans une boîte en aluminium de masse connue
- pesée de la boîte
- ajout d'une quantité d'eau distillée égale à 1/4<sup>e</sup> environ de la masse de sol (moyenne de 22,7 % de la masse de sol, coefficient de variation de 1,4 %)
- pesée de la boîte

- fermeture et agitation de la boîte
- 23h30 d'attente en moyenne (coefficient de variation de 13 %)
- prélèvement (comme ci-dessus)
- analyse (comme ci-dessus).

### III.3.2.6. SECHAGE DES ECHANTILLONS A L'ETUVE

Pour tous les échantillons, après extraction de la solution du sol, les sacs (ou boîtes) sont placés à l'étuve à 105 °C, pendant 72 h pour les sacs (en raison de leur volume important) et 48 h pour les boîtes. Après séchage, les échantillons sont pesés à nouveau.

### III.3.2.7. METHODOLOGIE D'EXPLOITATION DES RESULTATS

#### III.3.2.7.a. Calcul de la concentration initiale de la solution du sol

La concentration obtenue par analyse est à corriger pour retrouver la **concentration initiale** C<sub>i</sub> dans la sol :

$$C_i = \frac{C_{\text{analyse}} V_{\text{total}}}{V_{\text{initial}}} \quad \text{avec} \quad V_{\text{total}} = \frac{M_{\text{totale}} - M_{\text{sèche}}}{\rho_{\text{eau}}} \quad \text{et} \quad V_{\text{initial}} = \frac{M_{\text{initiale}} - M_{\text{sèche}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

C <sub>analyse</sub> :	concentration de la solution extraite
V <sub>total</sub> :	volume total d'eau après dilution
V <sub>initial</sub> :	volume d'eau initial dans l'échantillon
M <sub>totale</sub> :	masse totale après dilution
M <sub>initiale</sub> :	masse totale initiale
M <sub>sèche</sub> :	masse du sol sec
ρ <sub>eau</sub> :	masse volumique de l'eau

#### III.3.2.7.b. Calcul de la teneur en eau massique de l'eau du sol

La teneur en eau massique w est donnée par :

$$w = \frac{M_{\text{initiale}} - M_{\text{sèche}}}{M_{\text{sèche}}}$$

#### III.3.2.7.c. Calcul de la densité sèche et de la teneur en eau volumique

Ces 2 variables n'ont pu être calculées que pour les 40 cm superficiels du lysimètre en raison du prélèvement non intégral (à la tarière) effectué en dessous de 40 cm. Le volume V<sub>secteur</sub> de chacun des 30 secteurs d'une couche de 10 cm est égal à 3,77 litres. Soit θ la teneur en eau volumique (adimensionnelle) et ρ<sub>d</sub> la densité sèche (M.L<sup>-3</sup>). On a:



$$\theta = \frac{M_{\text{initiale}} - M_{\text{sèche}}}{\rho_{\text{eau}} V_{\text{secteur}}}$$

$$\rho_d = \frac{M_{\text{sèche}}}{V_{\text{secteur}}}$$

En dessous de 40 cm, nous calculerons  $\theta$  à partir d'estimations de la densité sèche par d'autres méthodes, à l'aide de la relation :  $\theta = \rho_d w / \rho_{\text{eau}}$ .

### III.3.3. METHODES D'ANALYSE DES ECHANTILLONS

Au total, les espèces analysées dans le cadre de cette thèse sont :

- Anions :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ .
- Cations :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , Fe total, Al total,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ .
- Isotopes de l'eau :  $\text{D}_2\text{O}$  (ou  $^2\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ .
- Organiques : atrazine, déethyl-atrazine, déisopropyl-atrazine.
- pH

Mises à part les mesures de pH, aucune analyse n'a été effectuée au LTHE. Nous détaillons ci-après les différentes méthodes utilisées.

#### III.3.3.1. CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

Les analyses des anions inorganiques ont été réalisées par chromatographie ionique, au *Service Central d'Analyses* du CNRS, à Vernaison (69). Le principe de fonctionnement est basé sur la séparation des différents ions en solution par une colonne de résines échangeuses d'ions, puis la détection des ions par conductimétrie.

Les seuils de détection dans les conditions utilisées par le *SCA* sont de 0,1 mg/l. L'étude des imprécisions de mesure sera effectuée au paragraphe III.4.2.2.a.

#### III.3.3.2. ICP-ES (INDUCTIVELY COUPLED PLASMA - EMISSION SPECTROSCOPY)

Les analyses des cations inorganiques ont été réalisées au *Service Central d'Analyses* par plasma à couplage inductif et spectrométrie d'émission atomique : la solution est portée à des températures voisines de 9000 K, où, à l'état de plasma, tous les éléments deviennent émissifs. Les émissions sont ensuite mesurées par spectrométrie.

Les seuils de détection dans les conditions utilisées par le *SCA* sont de 0,1 mg/l. L'étude des imprécisions de mesure sera effectuée au paragraphe III.4.2.2.a.

### III.3.3.3. ISOTOPES DE L'EAU

Les isotopes de l'eau (deutérium et oxygène 18) ont été utilisés grâce à la collaboration de Thierry Bariac, du laboratoire de BioGéoChimie Isotopique à Paris VI (UMR 162, CNRS-UPMC-INRA). La méthode est fondée sur la spectrométrie de masse. Les échantillons nécessitent une longue préparation avant l'analyse. Les erreurs indiquées par le laboratoire sont les suivantes (voir paragraphe III.3.1.4.c pour les unités):

+/- 0,1  $\delta$  (‰) pour l'oxygène 18

+/- 1 à 2  $\delta$  (‰) pour le deutérium en traçage artificiel

+/- 0,5 à 1  $\delta$  (‰) pour le deutérium en traçage naturel

#### III.3.3.4. TEST IMMUNO - ENZYMATIQUE

Le test immuno-enzymatique *ELISA* est une technique récente d'analyses de composés organiques. Elle a l'avantage de ne pas nécessiter de grosses quantités de solution. Dans notre cas, l'atrazine a été analysée par cette méthode au laboratoire de physiologie végétale de l'UJF, Grenoble I (Tasli, 1995). Le seuil de détection est de 0,1  $\mu\text{g/l}$ .

#### III.3.3.5. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

L'atrazine a aussi été analysée par une méthode plus classique, la chromatographie en phase gazeuse (CPG). Contrairement à *ELISA*, elle nécessite des volumes plus importants de solution. La CPG a aussi été réalisée par le *Service Central d'Analyses* du CNRS, à Vernaison (69). Le seuil de détection est de 0,1  $\mu\text{g/l}$  pour l'atrazine et ses dérivés. Nous comparerons les résultats de CPG et de *ELISA* au paragraphe IV.6.1.

C'est une méthode utilisée pour les molécules susceptibles de se volatiliser sans décomposition, bien adaptée pour les composés organiques. Le principe est basé sur la séparation dans une colonne (remplie d'un produit absorbant solide) traversée par un gaz vecteur qui véhicule les composés à l'état gazeux. Connaissant les temps de rétention des différentes molécules, elles sont détectées à leur sortie par différentes méthodes de mesure, selon la molécule ou l'appareil utilisés.



### III.3.3.6. pH

Nous avons utilisé un pH-mètre *METTLER 340*, et un pH mètre *ORION RESEARCH 701A* plus ancien, dont les résolutions sont de 0,01 pH, mais dont l'incertitude est de l'ordre de 0,1 pH.

### III.3.3.7. IODURE

L'iodure a été utilisé à des concentrations beaucoup plus faibles que les autres anions. La technique d'analyse est la méthode de *Sandel Koltoff*, fondée sur une réaction d'oxydoréduction dont l'iode est un catalyseur. Les réactifs utilisés sont stériques et arsénieux. La détection est faite par colorimétrie.

## III.4. ESTIMATION DES ERREURS

Les erreurs dues à la méthode d'échantillonnage des eaux de sortie du lysimètre ont déjà été discutées au paragraphe III.3.1.4. Elles sont directement liées aux hypothèses et approximations effectuées par la méthode d'exploitation des résultats. Les erreurs de mesure ou dues aux méthodes d'analyse sont détaillées dans ce chapitre.

→ Nous noterons "e" les erreurs maximales évaluées.

### III.4.1. MESURES PHYSIQUES

#### III.4.1.1. TEMPS

L'erreur due aux choix effectués pour l'attribution d'un temps à une concentration donnée a déjà été discutée au paragraphe III.3.1.4. L'erreur sur la mesure du temps proprement dite est négligée (de l'ordre de la minute pour des essais de plusieurs centaines d'heures).

#### III.4.1.2. VOLUMES D'ENTREE

Les volumes d'entrée sont mesurés avec les jauges des bidons de 210 litres décrits au paragraphe III.2.3.1. Nous avons fait un étalonnage de ces jauges pour pouvoir les graduer tous les 5 litres.

La graduation ne commence qu'à 15 litres, et le bidon n'est en général pas rempli à ras bord. Ceci permet l'utilisation d'un volume efficace de 190 litres environ. La lecture des volumes a été effectuée au minimum au début et à la fin de chaque utilisation des bidons. Le basculement d'un

bidon à l'autre ayant été fait en moyenne tous les 6 jours, nous ne disposons souvent que d'une seule mesure pendant une telle période.

- L'imprécision maximale de la graduation (étalonnage de l'échelle de lecture) est évaluée à +/- 3 litres.
  - L'imprécision maximale de la lecture (opérateur) est évaluée à +/- 1 litre.
- L'imprécision maximale de la mesure est donc de +/- 4 litres.

Ce qui nous intéresse est le volume d'entrée du lysimètre. Ceci implique une lecture bidon plein et une lecture de fin (lors du basculement sur le deuxième bidon, le premier n'est pas vide). Il faut donc multiplier cette erreur par 2, soit +/- 8 litres. Soit +/- 4,2 % pour un bidon dont on a utilisé 190 litres. Nous supposons que cette erreur relative est aussi valable pour un volume cumulé fourni par plusieurs bidons successifs. En effet, si on considère que pour les essais réalisés, on a utilisé chaque fois près de 10 bidons, alors le fait que le dernier n'a peut-être pas été utilisé entièrement aura peu d'influence sur ce pourcentage. Par conséquent :

$$e = +/- 4,2 \%$$

#### III.4.1.3. VOLUMES DE SORTIE

Les volumes de sortie sont mesurés par les pluviomètres automatiques décrits au paragraphe III.2.4.1. Leur étalonnage a été fait pour les essais 1A et 1B. Les étalonnages ont duré respectivement 4h30 et 3h30. L'eau a été prélevée pendant cette durée et pesée par la suite. L'imprécision de la pesée est de 0,1 % environ, ce qui est négligeable par rapport aux autres erreurs sur les volumes de sortie.

Les pluviomètres mesurent les volumes toutes les 30 min. en comptant le nombre de basculements des augets.

- L'imprécision due au fait que les temps de début et de fin d'étalonnage ne correspondent pas forcément à un basculement donné est de +/- 2 basculements.
- L'imprécision due au volume mort d'eau entre les augets et le flacon est évalué à +/- 2 basculements.

L'imprécision totale sur un étalonnage est donc de +/- 4 basculements. Si on divise cette imprécision par le nombre total de basculements de l'étalonnage, on obtient des erreurs relatives  $e_c$  et  $e_p$  pour les sorties centrale et périphérique du lysimètre. L'imprécision relative maximale  $e_{som}$  de la somme des 2 sorties est calculée par :



$$e_{\text{som}} = \frac{\overline{Q_C} e_C + \overline{Q_P} e_P}{\overline{Q_{\text{som}}}}$$

$Q_C$ ,  $Q_P$  et  $Q_{\text{som}}$  étant les débits volumiques de l'essai (les barres indiquent les moyennes sur l'essai concerné).

→ Les imprécisions maximales obtenues sont reportées dans le tableau ci-dessous.

e	ESSAI 1A	ESSAI 1B
Sortie centrale $e_C$	2.2 %	3.2 %
Sortie périphérique $e_P$	0.5 %	0.8 %
Volume total $e_{\text{som}}$	0.9 %	1.3 %

#### III.4.1.4. PRESSION DE L'EAU DU SOL

Etant donnée la variabilité spatiale des propriétés du sol et le volume de sol pris en compte par le tensiomètre, les mesures ne donnent pas la pression moyenne, à une cote donnée, du lysimètre entier, mais une **valeur locale**, dont la "sphère d'influence" ne peut être connue. Cette sphère d'influence (ou volume efficace de mesure) est en outre variable dans l'espace et dans le temps, ce qui complique encore son estimation (Baveye et Sposito, 1985).

L'imprécision due à la mesure proprement dite est en fait négligeable devant celle de la variabilité spatiale. La pression de l'eau du sol ne sera utilisée qu'à titre indicatif dans ce travail, pour vérifier que le régime permanent d'écoulement de l'eau est atteint, et donc nous ne prendrons pas en compte les erreurs correspondantes.

#### III.4.1.5. TENEURS EN EAU

Contrairement à la pression de l'eau du sol, la teneur en eau sera utilisée pour des calculs de bilan de masse. Les sondes à neutrons souffrent du même défaut que les tensiomètres pour ce qui concerne notre travail : le rayon de la "sphère" de d'influence est de l'ordre de 10 cm pour des teneurs en eau "normales" (conditions naturelles), moins de 10 cm pour les teneurs en eau plus élevées qui sont mesurées dans le lysimètre, alors que le rayon du lysimètre est de 60 cm. Elles ne mesurent donc pas la valeur moyenne, à une cote donnée du lysimètre entier, mais une **valeur locale**. Comme pour les tensiomètres, le volume efficace de mesure est en outre dépendant du temps et de l'emplacement.

Nous supposons néanmoins que la teneur en eau mesurée est la teneur en eau moyenne de l'horizon de sol entier, sauf dans le cas de l'essai 2, où la variabilité est étudiée. Nous

verrons, grâce aux résultats de l'essai 2 que cette hypothèse est fondée pour la plupart des horizons.

Les étalonnages et analyses d'erreur sont détaillés dans Kengni (1993), Vachaud et al. (1977) et Haverkamp et al. (1984) pour les sondes à neutrons. Pour la sonde utilisée pour nos mesures, Kengni (1993) trouve un écart-type sur l'estimation des teneurs en eau qui est d'environ 10 % en relatif (l'écart-type d'une teneur en eau de 0,30 est de 0,03), à toutes les profondeurs. L'erreur de mesure maximale sera donc prise égale à 2 écarts-type :

$$e = \pm 20 \%$$

Pour la teneur en eau de la cuve de sable et gravier sous-jacente au lysimètre, on a fixé au paragraphe III.3.1.4.b l'erreur à  $\pm 20 \%$ , ce qui permet de garder ce pourcentage pour l'estimation du volume total d'eau du système entier.

### III.4.2. CONCENTRATIONS

#### III.4.2.1. CONCENTRATIONS D'ENTREE

L'imprécision sur les concentrations de l'eau d'infiltration est due à celles :

- de la masse de soluté qu'on dissout dans un bidon
- du volume total d'eau dans le bidon au moment de la dissolution
- de l'homogénéité de la solution dans le bidon a été testée en prélevant régulièrement de l'eau à la sortie du bidon (voir chapitre).

→ La masse de soluté dissoute est connue de manière précise (pesée et contrôle de l'hydratation des sels avant dissolution). L'imprécision est petite devant celle du volume d'eau et sera donc négligée.

→ L'imprécision sur le volume d'eau du bidon plein (une seule lecture de volume) a été estimée au paragraphe III.4.1.2 à  $\pm 2,1 \%$ . La concentration est le rapport masse/volume, on a donc la même imprécision sur la **concentration** :

$$e = \pm 2,1 \%$$

Si on cherche à calculer un **bilan de masse** des solutés apportés au lysimètre, on a une erreur correspondant à 2 lectures de volume sur le bidon, c'est à dire :

$$e = \pm 4,2 \%$$



### III.4.2.2. CONCENTRATIONS DE SORTIE

Les erreurs dues à l'échantillonnage ont été discutées au paragraphe III.3.1.4.d.ii. Nous nous limiterons donc aux imprécisions des méthodes d'analyse chimique qui ont été utilisées.

#### III.4.2.2.a. Chromatographie ionique et ICP-ES

Les analyses ayant été faites à l'extérieur du laboratoire, nous ne connaissons pas en détail les étalonnages et les estimations d'erreur correspondantes. Nous avons donc ajouté des solutions témoins aux lots d'échantillons. Ces témoins sont des solutions de KCl, KBr et  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Ils ont une concentration connue, qui permet d'évaluer les imprécisions d'analyse. Nous n'avons pas pu préparer de témoins pour les autres espèces étudiées.

Nous avons reporté sur la **Figure III.10.** les résultats d'analyse de ces témoins pour les espèces  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , et  $\text{NO}_3^-$ .

Les précisions ne sont pas satisfaisantes pour les concentrations élevées de  $\text{Br}^-$ . Ce problème est dû à la saturation des colonnes du chromatographe pour des concentrations élevées, la dilution de l'échantillon ayant été insuffisante (Viscogliosi, communication personnelle). Il est observé pour des concentrations légèrement supérieures à celle du créneau de solutés utilisé. Pour les concentrations en  $\text{Br}^-$  observées aux sorties du lysimètre ( $< 700$  mg/l) les précisions sont correctes.

Les précisions ne sont pas non plus satisfaisantes pour certains points en  $\text{NO}_3^-$ , mais on n'en connaît pas la raison.

Sur la **Figure II.11.** les mêmes points sont reportés en erreurs relatives. Nous définissons de manière arbitraire les erreurs maximales suivantes :

→ Pour  $\text{Br}^-$ , si on exclut le problème des concentrations élevées ( $> 1000$  mg/l) et si par ailleurs on distingue deux intervalles de concentrations :

$$e = \pm 5 \% \text{ pour } [\text{Br}^-] > 50 \text{ mg/l}$$

$$e = \pm 10 \% \text{ pour } [\text{Br}^-] < 50 \text{ mg/l}$$

→ Pour  $\text{Cl}^-$ , si on distingue également deux intervalles de concentrations :

$$e = \pm 5 \% \text{ pour } [\text{Cl}^-] > 50 \text{ mg/l}$$

$$e = \pm 10 \% \text{ pour } [\text{Cl}^-] < 50 \text{ mg/l}$$

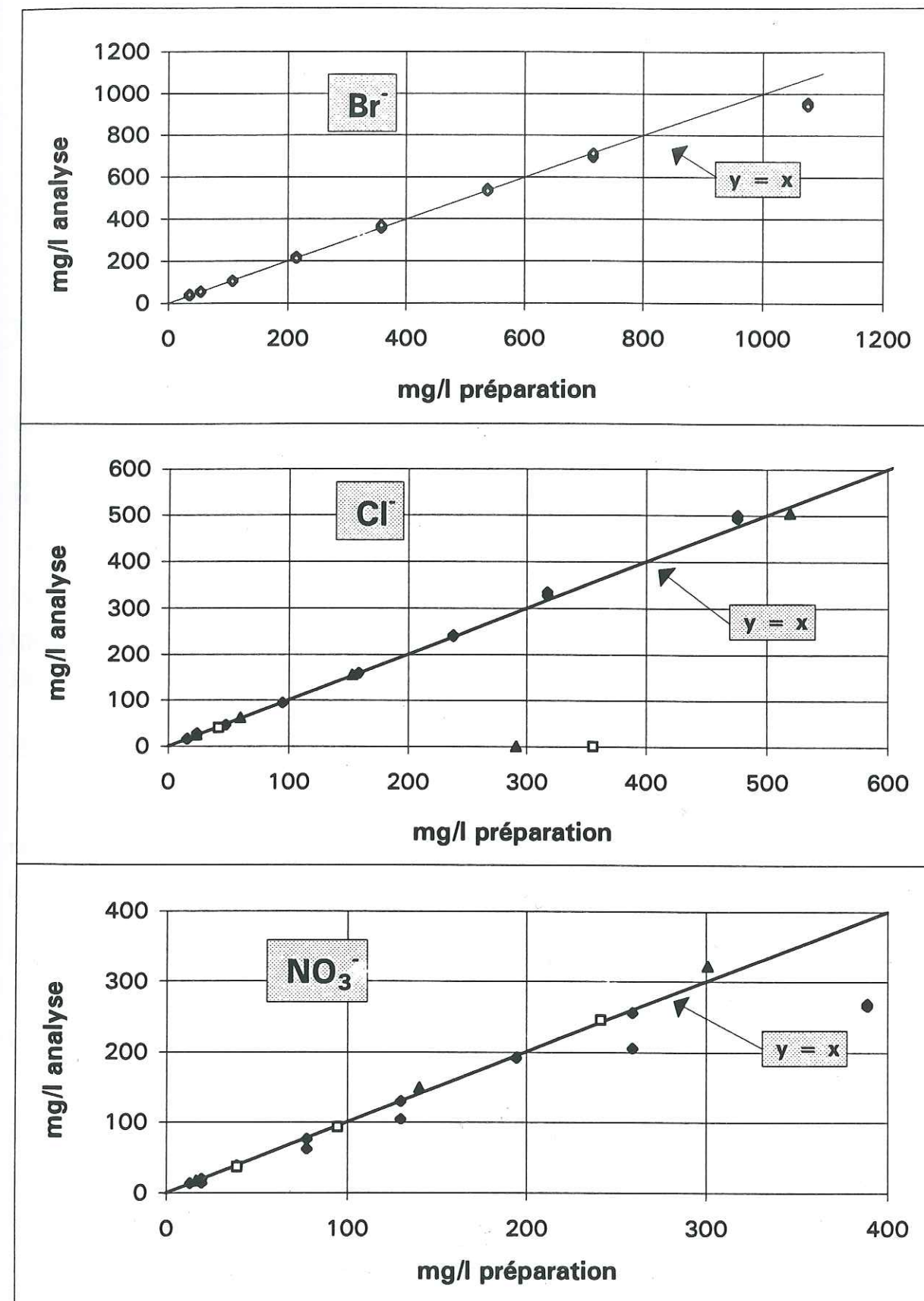


Figure III. 10. : Erreurs d'analyse des échantillons témoin



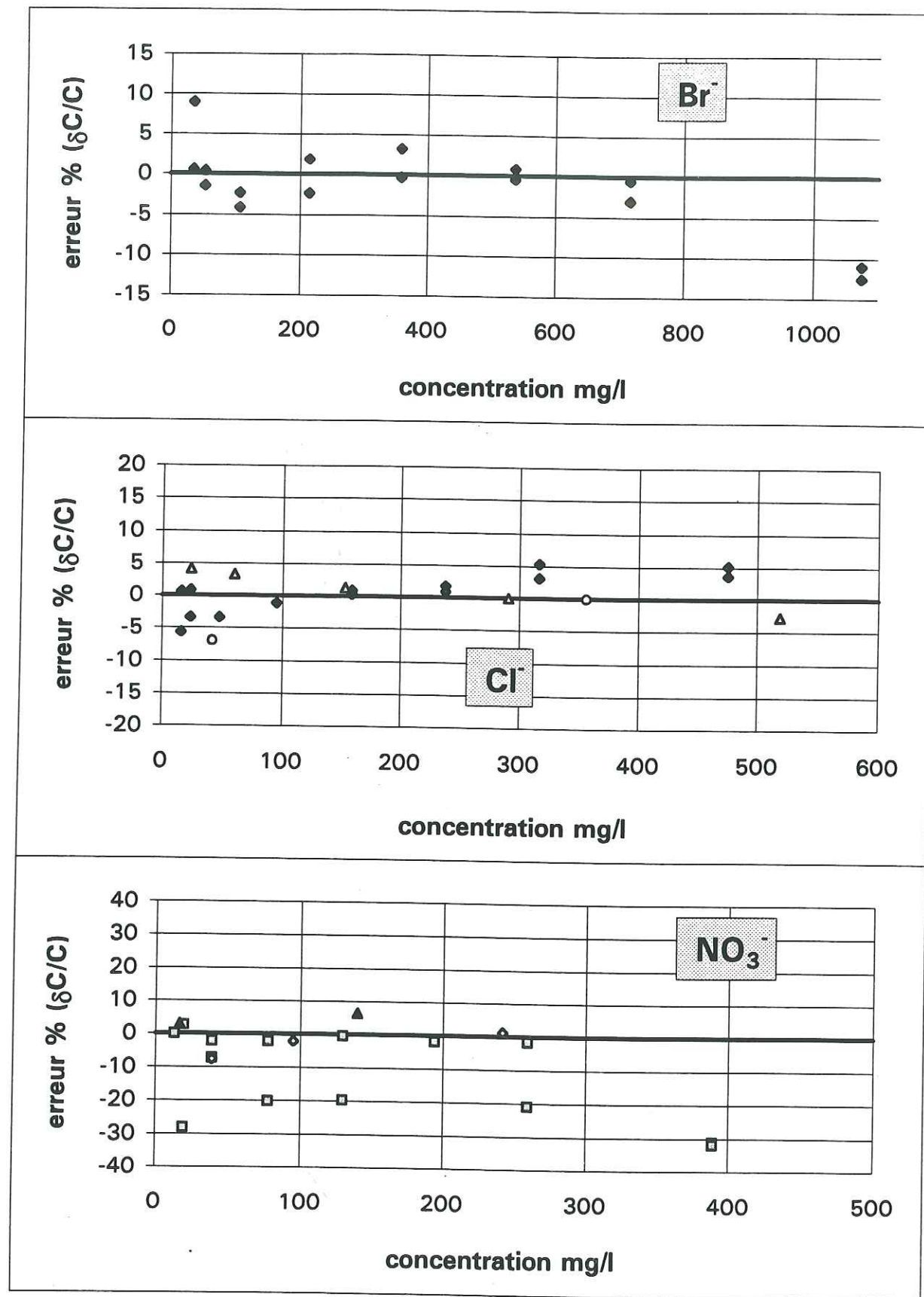


Figure III. 11. : Erreurs relatives d'analyse des échantillons témoin

→ Pour NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, il faut signaler que tous les points avec une erreur supérieure à 10 % ont été analysés le même jour (les autres se répartissant sur différentes périodes). On peut donc estimer que ces points correspondent à un dysfonctionnement passager. Nous en déduisons que dans la mesure où nous disposons au minimum d'une répétition (différée dans le temps) pour une analyse donnée, l'erreur maximale peut être considérée comme étant de 9 %. Pour la plupart des courbes de concentration cette condition est respectée :

$$e = \pm 9 \%$$

### III.4.2.2.b. Chromatographie en phase gazeuse et méthode ELISA

Les imprécisions ne nous sont pas connues, le seul contrôle effectué est la comparaison CPG / ELISA au paragraphe IV.6.1.

### III.4.2.2.c. Isotopes

Les imprécisions indiquées par le BGCI pour la méthode d'analyse sont de  $\pm 0,1 \delta \text{‰}$  pour l'oxygène 18 et de  $\pm 2 \delta \text{‰}$  pour le deutérium en traçage artificiel, ce qui est notre cas (pour des teneurs isotopiques plus faibles, en traçage naturel, cette erreur est de  $\pm 1 \delta \text{‰}$ ). De fait, certains problèmes ont conduit à des imprécisions supérieures.

### III.4.2.2.d. Iodure

L'incertitude de la méthode de *Sandel Koltoff* est de  $\pm 3 \%$  pour des échantillons ne nécessitant pas de dilution préalable et de  $\pm 5 \%$  pour les concentrations supérieures à 20 µg/l qu'il faut diluer (Getto, communication personnelle).

### III.4.2.3. CONCENTRATIONS DES ECHANTILLONS DE SOL

#### III.4.2.3.a. Erreur due à l'analyse

L'imprécision estimée des analyses chimiques des échantillons de sortie du lysimètre a été exprimée avec un **pourcentage constant**. Pour les échantillons de sol, une dilution a été effectuée afin d'extraire la solution du sol. Le calcul à faire pour déduire du résultat de l'analyse la concentration C<sub>i</sub> de la solution non diluée est le suivant :

$$C_i = \frac{C_{\text{analyse}} V_{\text{total}}}{V_{\text{initial}}}$$



Si on considère que l'imprécision de mesure des volumes d'eau est négligeable devant celle de l'analyse, l'imprécision en % est alors la même que pour les analyses sans dilution préalable (pour des concentrations supérieures à 50 mg/l pour Br<sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup>) :

$$\text{Br}^- : e = \pm 5 \% \quad \text{Cl}^- : e = \pm 5 \% \quad \text{NO}_3^- : e = \pm 9 \%$$

### III.4.2.3.b. Erreur due à l'extraction de la solution du sol, et correction proposée

#### 1. Pour les échantillons de profondeur entre 0 et 40 cm :

L'ajout d'eau distillée a été fait 12 h avant le prélèvement à la seringue. Pour savoir si cette durée est suffisante pour obtenir une solution homogène, nous disposons du test suivant, qui n'est malheureusement pas le plus approprié, effectué sur 10 échantillons : i) premier prélèvement après 5h45 d'attente, ii) deuxième prélèvement après 23h15 d'attente. Un autre test a été effectué sur 2 échantillons avec un premier prélèvement à 7h15 au lieu de 5h45.

On sait que 23h suffiraient car quelques prélèvements ont été effectués au-delà de cette durée, sans augmentation supplémentaire de concentration. Si on attribue aux concentrations après 23h ou plus la valeur de 100 %, on obtient les pourcentages de la concentration du 1<sup>er</sup> prélèvement par rapport au 2<sup>e</sup> reportés dans le tableau ci-dessous. Si on considère que les 3 espèces analysées ont le même comportement (anions inorganiques) on peut faire les estimations sans les différencier.

	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	moy. esp.
moyennes (5h45)	86 %	88 %	88 %	87 %
écart-type (5h45)	2 %	3 %	1 %	2 %
moyennes (7h15)	88 %	91 %	88 %	89 %

Il est clair que 5h45 ou même 7h15 n'auraient pas suffi. Cependant, la durée qui nous intéresse est de 12h. Nous avons estimé graphiquement le pourcentage correspondant à 12h. Une extrapolation linéaire donne 95,3 %, une interpolation entre 7h15 et 23h donne 92,3 %, et nous supposons ces 2 valeurs comme étant les extrêmes. Nous prenons la moyenne qui est de 93,8 % (voir Figure III.12).

NOUS AVONS DONC MULTIPLIÉ LES CONCENTRATIONS PAR  $0,938^{-1} = 1,07$

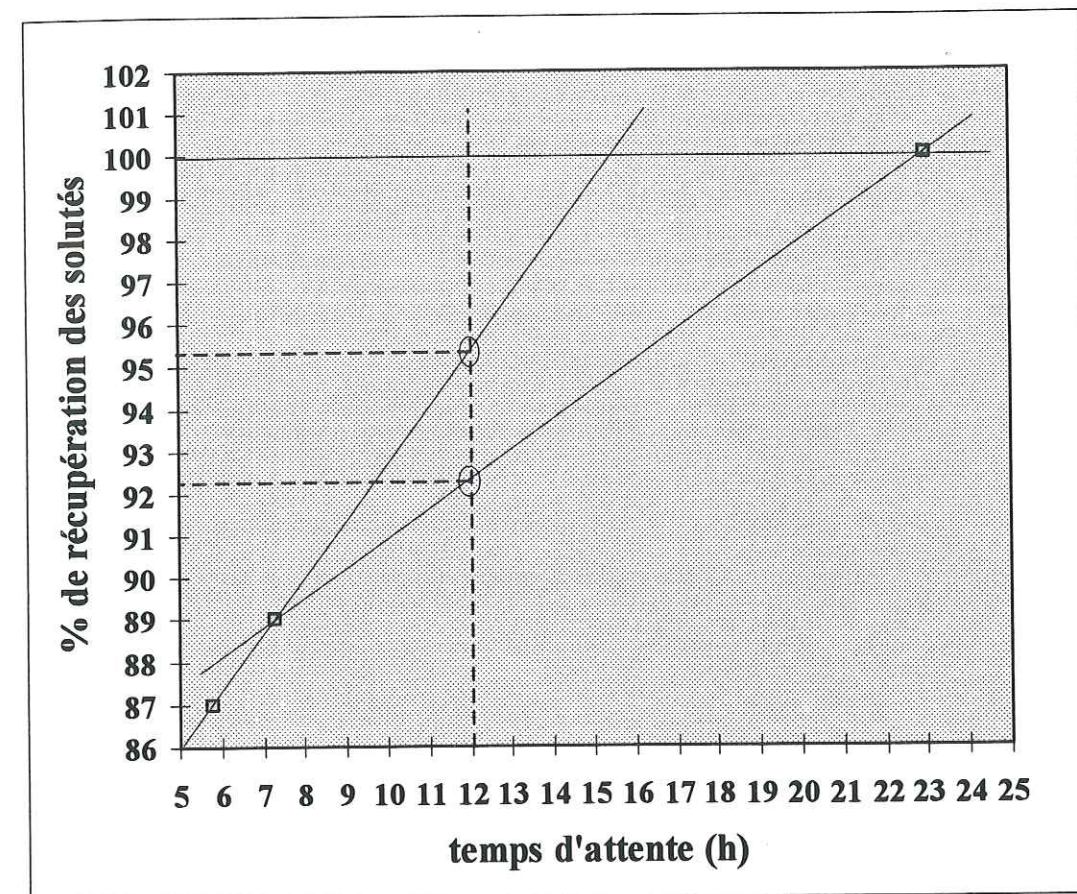


Figure III. 12. : Estimation du taux de récupération des solutés

L'erreur finale est donc calculée comme suit :

- L'erreur maximale sur l'interpolation graphique pour le choix du point correspondant à la durée de 12 h est l'écart entre les extrêmes et la moyenne :  $\pm 1,5 \%$ . En pourcentage "vrai" sur les concentrations (rapporté à 100 %) on obtient  $1,5 \times 100 / 93,8 = 1,6 \%$ .
- Pour l'erreur maximale sur les moyennes du tableau ci-dessus nous prenons 2 fois l'écart-type :  $\pm 4 \%$

→ L'erreur totale à ajouter aux erreurs analytiques est de  $4 + 1,5 = 5,6 \%$ . Au total, on a finalement :

$$\text{Br}^- : e = \pm 10,6 \% \quad \text{Cl}^- : e = \pm 10,6 \% \quad \text{NO}_3^- : \pm 14,6 \%$$



## 2. Pour les échantillons de profondeur comprise entre 40 et 130 cm :

Pour ces échantillons, l'imprécision la plus importante est due au fait qu'on ne prélève pas la totalité du sol d'un "secteur" (prélèvement de 2 échantillons par "secteur" à l'aide d'une tarière). Nous ne prendrons pas en compte cette erreur car elle est difficile à évaluer, mais il faut garder à l'esprit ce problème au moment de l'interprétation des résultats.

En revanche, il faut prendre en compte l'erreur due à la **méthode d'extraction** de la solution du sol. Ici, le temps d'attente avant prélèvement est de 23h30 en moyenne (voir paragraphe III.3.2.5.b). Le paragraphe précédent montre que cette durée est suffisante. En revanche, contrairement à la profondeur 0-40 cm, ces échantillons n'ont pas subi d'agitation supplémentaire avant le prélèvement à la seringue. Pour voir si cela modifie la solution, nous avons fait pour 2 échantillons, un prélèvement sans agitation supplémentaire et un autre après agitation et 15 minutes de décantation. Si on attribue aux concentrations **après agitation** la valeur de 100 %, on obtient pour les concentrations **sans agitation** les pourcentages reportés dans le tableau ci-dessous. La différence est importante, et la prévision de l'ampleur du phénomène nous aurait amené à effectuer cette agitation systématiquement.

	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
échantillon 1	73 %	75 %	74 %	
échantillon 2	69 %	71 %	70 %	moy. esp.
moyennes	71 %	73 %	72 %	72 %

NOUS AVONS DONC MULTIPLIÉ LES CONCENTRATIONS PAR  $0,72^{-1} = 1,39$

L'erreur maximale sur les moyennes du tableau ci-dessus est difficile à évaluer dans la mesure où nous n'avons que 2 échantillons. L'erreur finale est donc estimée comme suit : supposons que les écarts-type du tableau ci-dessus sont les écarts à la moyenne, c'est à dire +/- 2 %. En pourcentage "vrai" sur les concentrations (rapportés à 100 %) on obtient  $2 \times 100 / 72 = 2,8$  %. Nous prenons alors 2 fois l'écart-type comme erreur maximale sur la moyenne du tableau : +/- 5,6 %

→ On obtient alors la même erreur totale qu'au paragraphe précédent (par hasard) à ajouter aux erreurs analytiques. Au total, on a finalement :

Br<sup>-</sup> : e = +/- 10,6 %      Cl<sup>-</sup> : e = +/- 10,6 %      NO<sub>3</sub><sup>-</sup> : +/- 14,6 %

## IV. RESULTATS - DISCUSSION - SIMULATIONS



<b>IV. RESULTATS - DISCUSSION - SIMULATIONS</b>	<b>87</b>
<b>IV.1. PARAMETRES PHYSIQUES</b>	<b>90</b>
IV.1.1. DEBITS D'ENTREE ET DE SORTIE	90
IV.1.2. TENEURS EN EAU	93
IV.1.3. BILANS HYDRIQUES	97
IV.1.4. PRESSION DE L'EAU DU SOL	99
IV.1.5. TEMPERATURE	101
<b>IV.2. TRACEURS</b>	<b>104</b>
IV.2.1. METHODE DE CALCUL DES TAUX DE RESTITUTION	104
IV.2.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX - ANALYSE	105
IV.2.2.1. Oxygène 18 naturel et artificiel	105
IV.2.2.1.a. Résultats expérimentaux	105
IV.2.2.1.b. Analyse	107
IV.2.2.1.c. Taux de restitution	108
IV.2.2.1.d. Exploitation de ces traçages	109
IV.2.2.2. Eau deutériée	109
IV.2.2.2.a. Résultats expérimentaux	109
IV.2.2.2.b. Analyse	111
IV.2.2.2.c. Taux de restitution	111
IV.2.2.3. Chlorure et bromure	111
IV.2.2.3.a. Résultats expérimentaux	111
IV.2.2.3.b. Analyse	116
IV.2.2.3.b.i Pour l'essai 1A	116
IV.2.2.3.b.ii Pour l'essai 1B	117
IV.2.2.3.b.iii Pour les deux essais	117
IV.2.2.3.c. Taux de restitution	117
IV.2.2.4. Comparaisons entre anions et isotopes	118
IV.2.2.5. Iodure	120
IV.2.3. SIMULATIONS	122
IV.2.3.1. Temps de transfert - fraction mobile	122
IV.2.3.2. Simulations avec les courbes moyennées	123
IV.2.3.2.a. Convection-Dispersion classique	123
IV.2.3.2.a.i Bromure (essai 1B)	123
IV.2.3.2.a.ii Deutérium (essai 1B)	124
IV.2.3.2.a.iii Chlorure (essai 1A)	124
IV.2.3.2.a.iv Avance de Br <sup>-</sup> sur <sup>2</sup> H <sub>2</sub> O	124
IV.2.3.2.b. Convection-Dispersion à deux régions d'eau et échange du 1 <sup>er</sup> ordre	126
IV.2.3.2.b.i Essai 1B (bromure)	126
IV.2.3.2.b.ii Essai 1A (chlorure)	126
IV.2.3.2.c. Modèles à fonction de transfert	129
IV.2.3.2.d. Modèle IMPACT	129
IV.2.3.2.d.i Essai 1A	130
IV.2.3.2.d.ii Bromure (1B)	130
IV.2.3.3. Comparaison entre les deux sorties	133
IV.2.3.4. Comparaison des deux essais	133
<b>IV.3. AZOTE</b>	<b>134</b>
IV.3.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX	135
IV.3.2. TAUX DE RESTITUTION	139
IV.3.3. MINERALISATION	139
IV.3.4. SIMULATION (ESSAI 1B)	141

<b>IV.4. pH (ESSAI 1B)</b>	<b>143</b>
IV.4.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX	143
IV.4.2. MESURES COMPLEMENTAIRES	143
IV.4.2.1. Généralités	143
IV.4.2.2. Mesures directes	145
IV.4.2.3. pH du sol	145
IV.4.2.4. Eau de la nappe	146
IV.4.2.5. Synthèse	146
<b>IV.5. CATIONS ET AUTRES ANIONS</b>	<b>147</b>
IV.5.1. GENERALITES	147
IV.5.2. ESSAI 1A	148
IV.5.2.1. Résultats expérimentaux	148
IV.5.2.2. Bilan des charges	152
IV.5.2.3. Bougies poreuses	153
IV.5.3. ESSAI 1B	153
IV.5.3.1. Résultats expérimentaux	153
IV.5.3.2. Bilan des charges	153
IV.5.3.3. Bougies poreuses	153
IV.5.3.4. Simulation	163
<b>IV.6. ATRAZINE (ESSAI 1B)</b>	<b>166</b>
IV.6.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX	166
IV.6.2. TAUX DE RESTITUTION	169
IV.6.3. SIMULATION	171
<b>IV.7. VARIABILITE SPATIALE</b>	<b>173</b>
IV.7.1. PROBLEMES ENGENDRES PAR LE DRAINAGE PENDANT LES PRELEVEMENTS	174
IV.7.1.1. Estimation du déficit de teneur en eau	174
IV.7.1.1.a. Tranche 0 à 60 cm de profondeur	174
IV.7.1.1.b. Tranche 60 à 150 cm de profondeur	177
IV.7.1.2. Estimation du déplacement de la solution	178
IV.7.2. VARIABLES PHYSIQUES	179
IV.7.2.1. Résultats de teneur en eau massique	180
IV.7.2.2. Calcul des densités sèches	185
IV.7.2.2.a. Tranche 0-40 cm	185
IV.7.2.2.b. Tranche 40-120 cm	186
IV.7.2.2.c. Tranche 120-150 cm	186
IV.7.2.3. Comparaisons entre sonde à neutrons et gravimétrie, calcul du volume de pore	187
IV.7.2.4. Température	189
IV.7.3. VARIABLES CHIMIQUES	189
IV.7.3.1. Résultats de concentration	189
IV.7.3.2. Taux de restitution	197
IV.7.3.3. Simulation	198
IV.7.4. ARTEFACT DU A LA MISE EN PLACE DU LYSIMETRE	199
IV.7.5. REPRESENTATIVITE DES BOUGIES POREUSES	200
IV.7.5.1. Perturbations hydrodynamiques	200
IV.7.5.1.a. Sphère de prélèvement	202
IV.7.5.1.b. Sphère d'influence	203
IV.7.5.2. Perturbations chimiques	204
IV.7.5.3. Comparaison entre bougies poreuses et échantillons de sol	205
IV.7.6. MODELISATION	205



LES RESULTATS CONCERNANT L'ESSAI 2 (VARIABILITE SPATIALE) SONT TOUS PRESENTES DANS LE DERNIER PARAGRAPHE (IV.7) DE CETTE PARTIE. LES PARAGRAPHERS PRECEDENTS NE SONT CONSACRES QU'AUX ESSAIS 1A ET 1B.

#### IV.1. PARAMETRES PHYSIQUES

##### IV.1.1. DEBITS D'ENTREE ET DE SORTIE

Les débits sont tracés sur la Figure IV. 1 pour l'entrée des 2 essais, sur la Figure IV. 2 pour les sorties de l'essai 1A et sur la Figure IV. 3 pour les sorties de l'essai 1B.

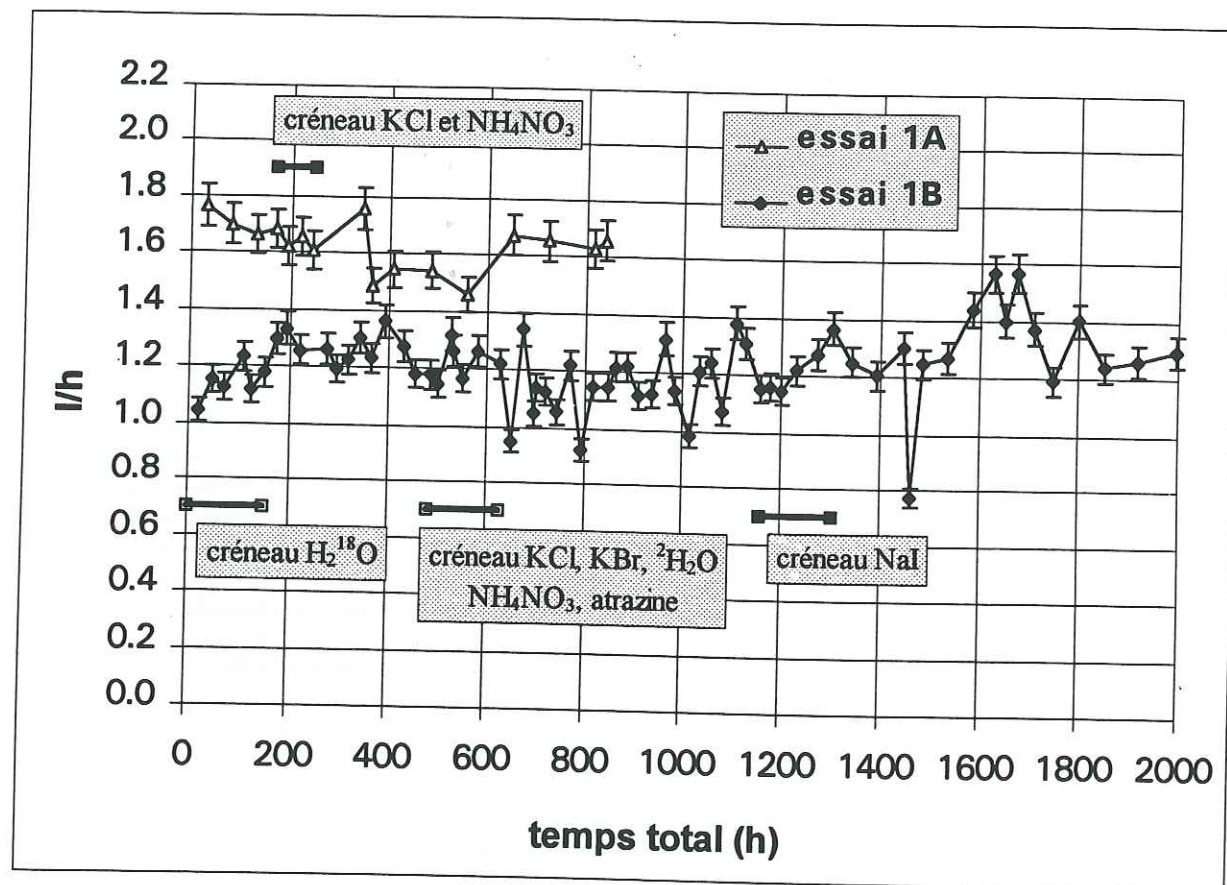


Figure IV. 1. : Débits d'entrée du lysimètre

On constate que les débits observés sont irréguliers, autant à l'entrée qu'aux sorties. Les irrégularités de l'entrée sont liées à la fois aux variations de température qui modifient la pression d'azote dans les bidons, et au détendeur régulateur de pression, qui ne fournissait pas une stabilité suffisante de la pression.

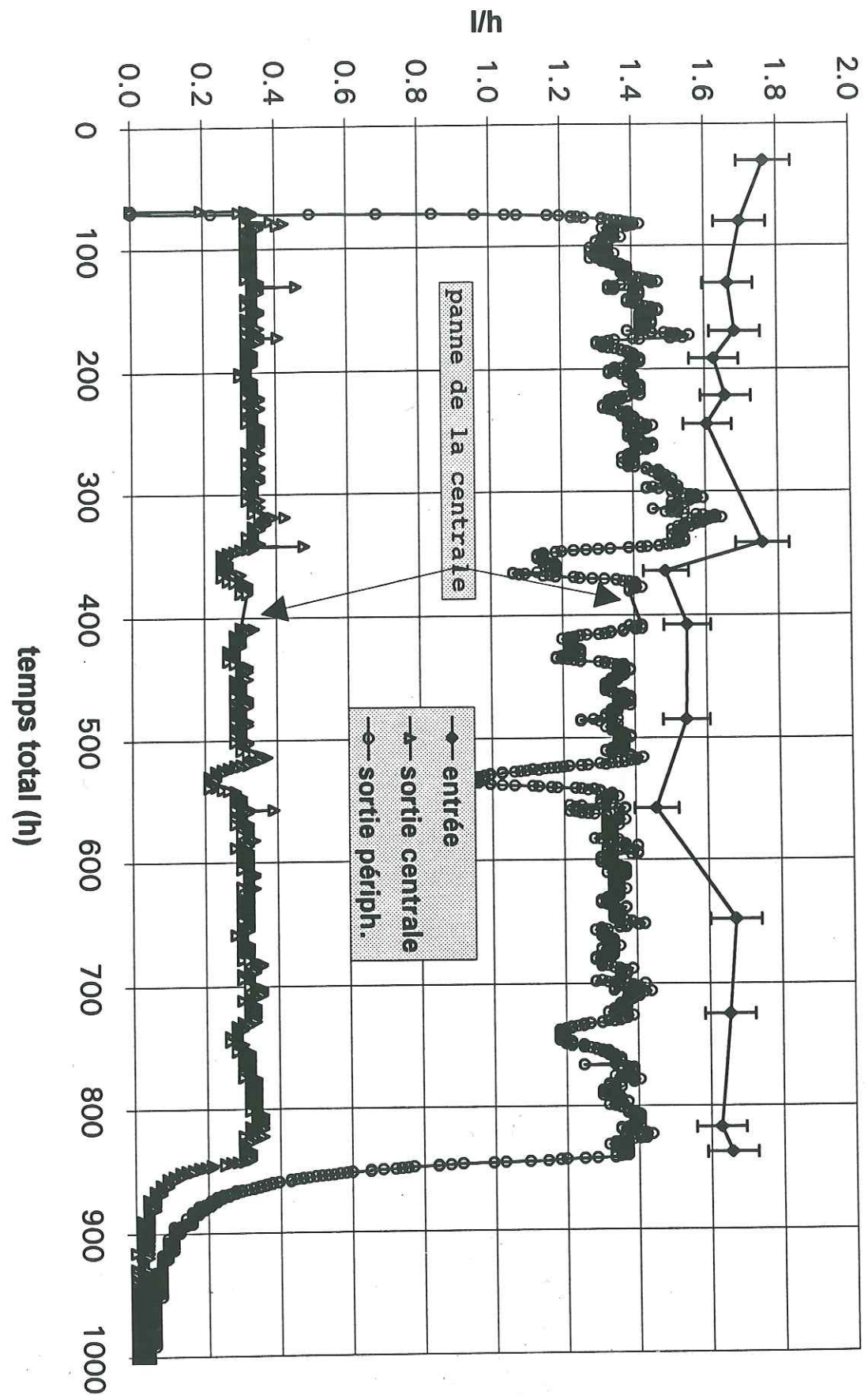


Figure IV.2. : débits de sortie de l'essai 1A



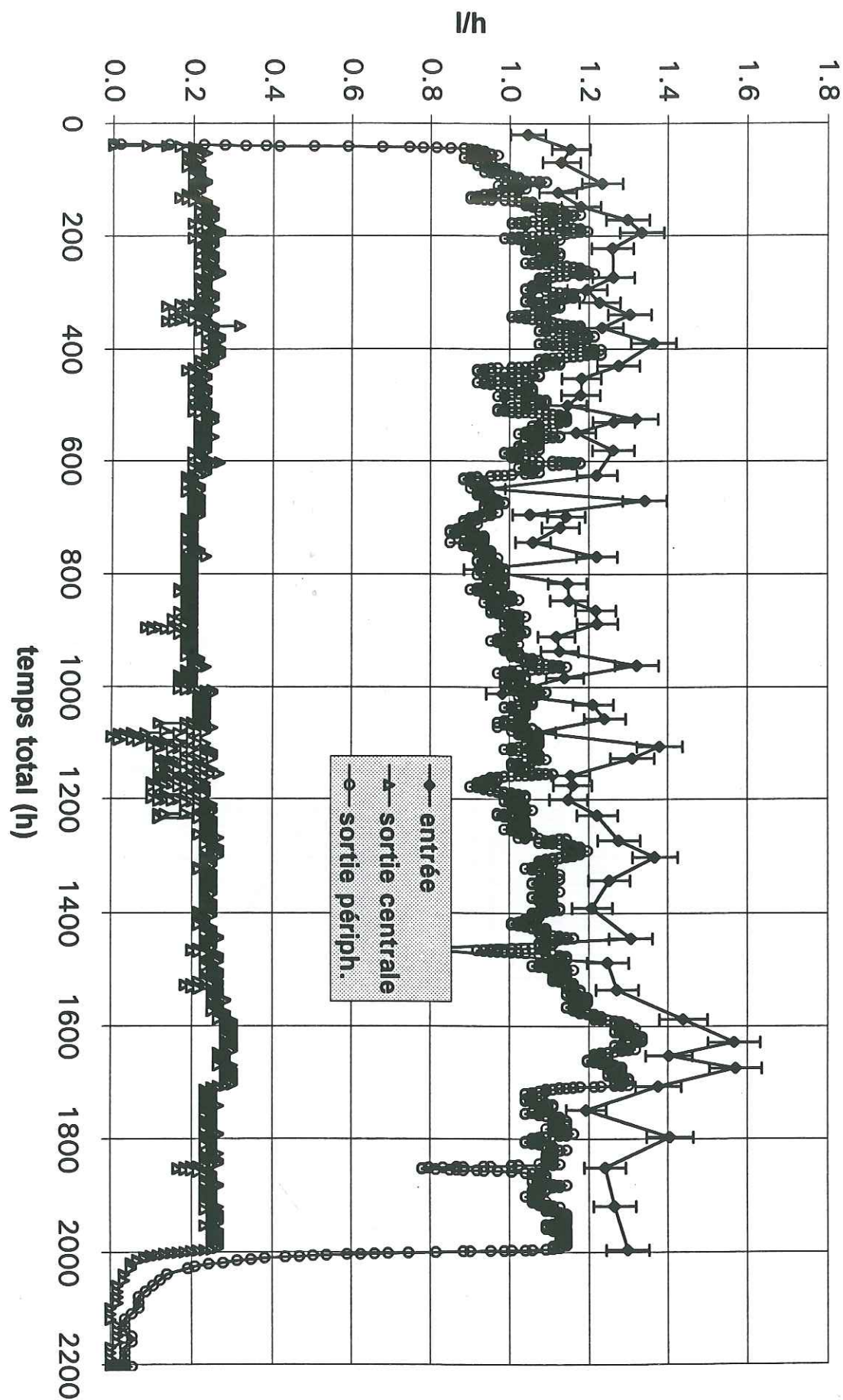


Figure IV.3 : débits de sortie de l'essai 1B

Ces irrégularités sont répercutées aux sorties. A plus courte échelle de temps, on observe aux sorties des oscillations périodiques des débits, qui ont une période de 24 heures, dues aux variations journalières de température.

Les volumes cumulés d'entrée et de sortie de l'essai 1A sont tracés sur la Figure IV. 4, ceux de l'essai 1B sur la Figure IV. 5. Les barres d'erreur sont calculées à partir des valeurs obtenues au paragraphe III.4.1. Pour l'essai 1B, les barres d'erreur des volumes de sortie n'ont pas été tracées pour ne pas encombrer le graphique, et aussi parce qu'elles ne seraient qu'à peine visibles.

Pour l'essai 1B on voit que les volumes cumulés de sortie dépassent les volumes cumulés d'entrée. Les deux méthodes de mesure restent cependant compatibles, aux erreurs de mesure près.

#### IV.1.2. TENEURS EN EAU

Les teneurs en eau ont été mesurées fréquemment pendant les phases transitoires d'écoulement (infiltration et drainage), moins fréquemment pendant les phases de régime permanent. Les mesures ont été effectuées tous les 10 cm, la première profondeur mesurée étant 10 cm et la dernière 120 cm. Les profils moyens de teneur en eau en phase de régime permanent sont tracés sur la Figure IV. 6 pour les 2 essais. L'évolution de la teneur en eau moyenne du lysimètre en fonction du temps a été tracée sur la Figure IV. 7 pour les 2 essais.

Pour calculer le volume total  $V$  (en  $m^3$ ) d'eau entre 0 et 120 cm on utilise la relation suivante (méthode des trapèzes, en définissant les couches de sol [0-15], [15-25], [25-35] ... [105-115], [115-120] cm) :

$$V = S \left[ 0.15 \theta_{10} + 0.10 \sum_{i=2}^{11} \theta_{10i} + 0.05 \theta_{120} \right]$$

Avec :  $S$  : section du lysimètre ( $1,13 m^2$ )

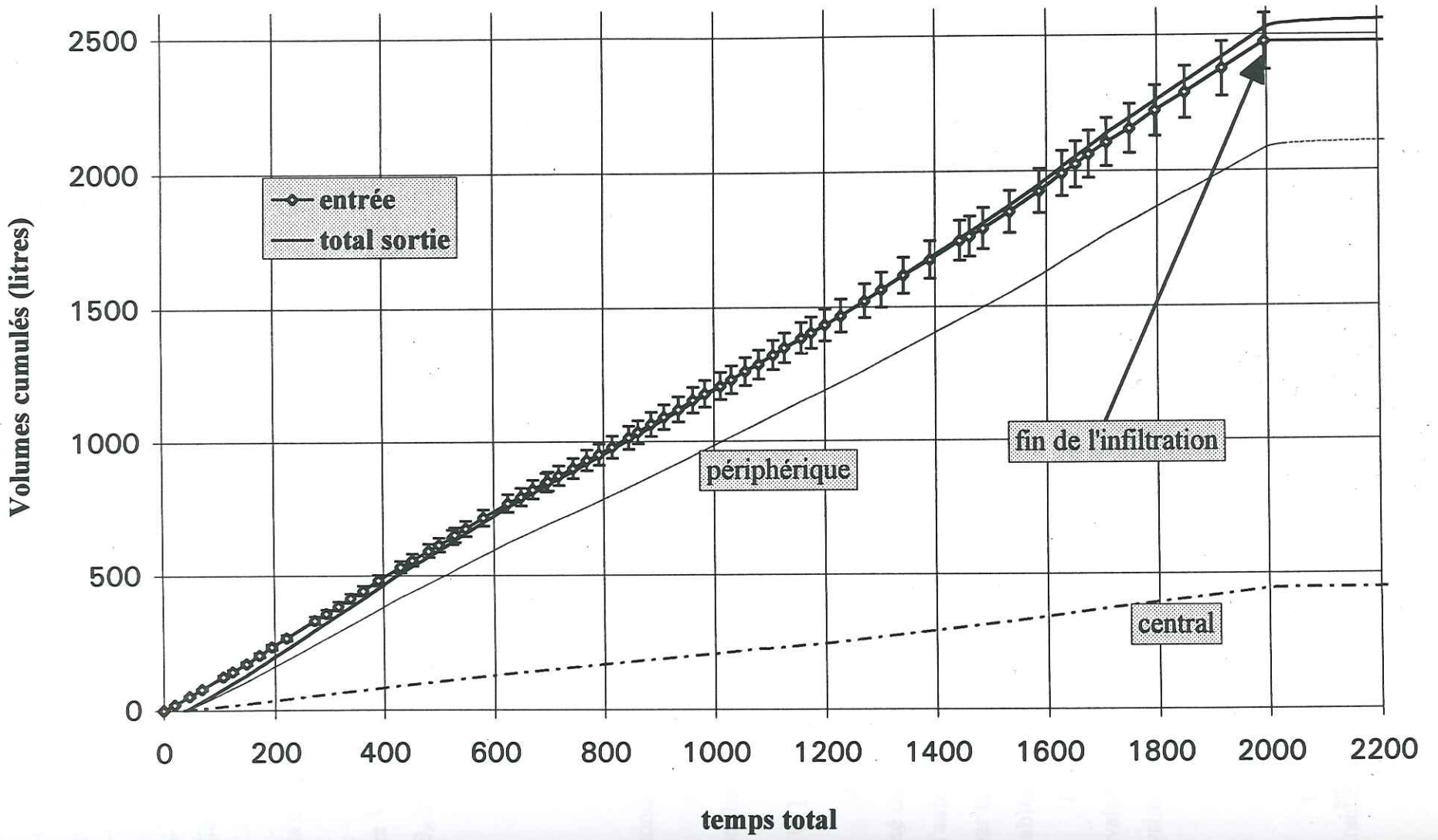
$\theta_j$  : teneur en eau mesurée à la profondeur  $j$  ( $j$  en cm)

Pour les mesures effectuées en phase de régime permanent on calcule la moyenne  $V'_{oA}$  pour l'essai 1A et  $V'_{oB}$  pour l'essai 1B des volumes totaux d'eau dans le lysimètre hors cuve de sable et graviers (0-120 cm) :

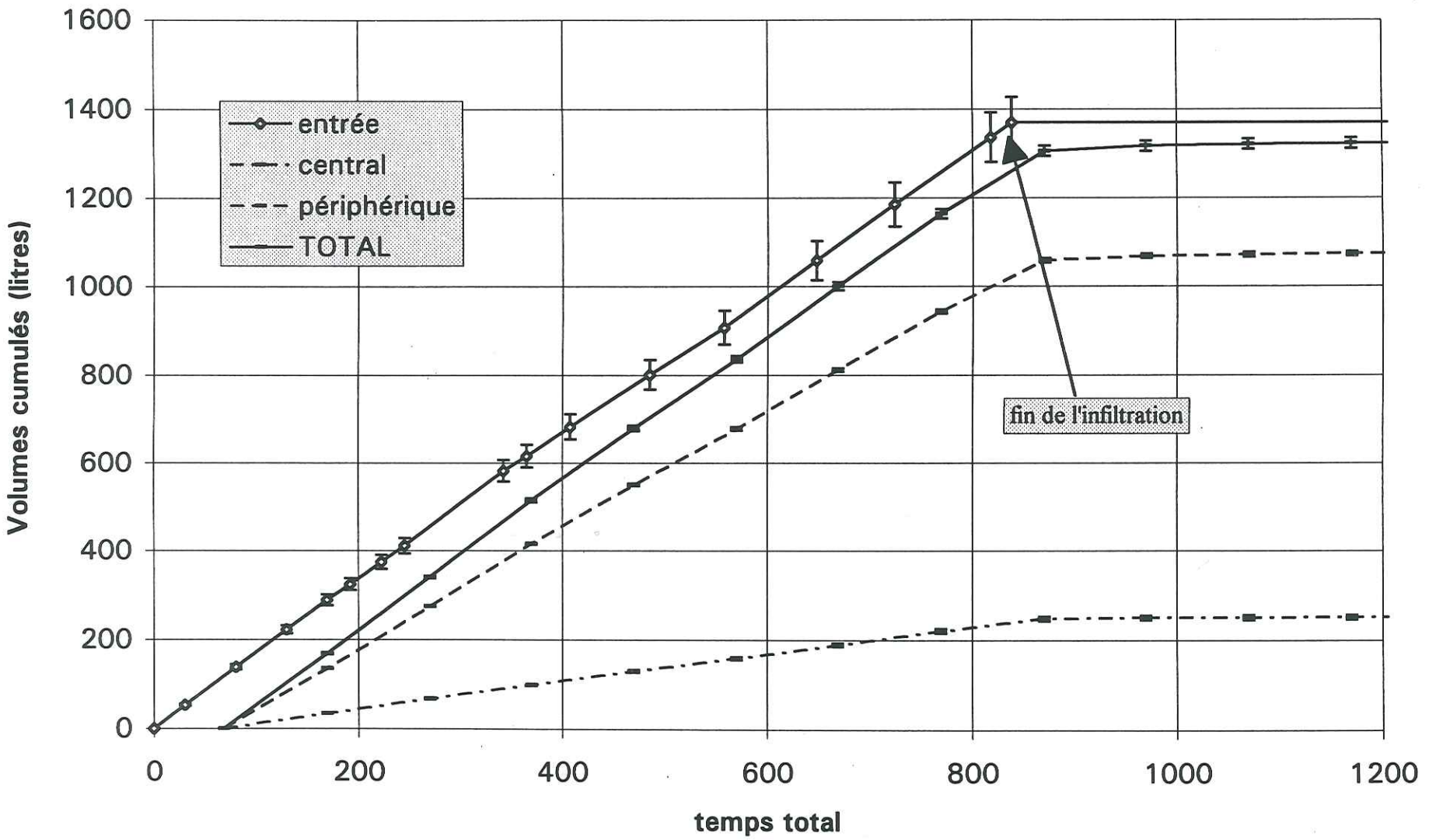
$$V'_{oA} = 370 \pm 74 \text{ et } V'_{oB} = 378 \pm 76 \text{ litres}$$



**Figure IV.5. : Volumes cumulés à l'entrée et aux sorties, essai 1B**



**Figure IV.4. : Volumes cumulés à l'entrée et aux sorties, essai 1A**





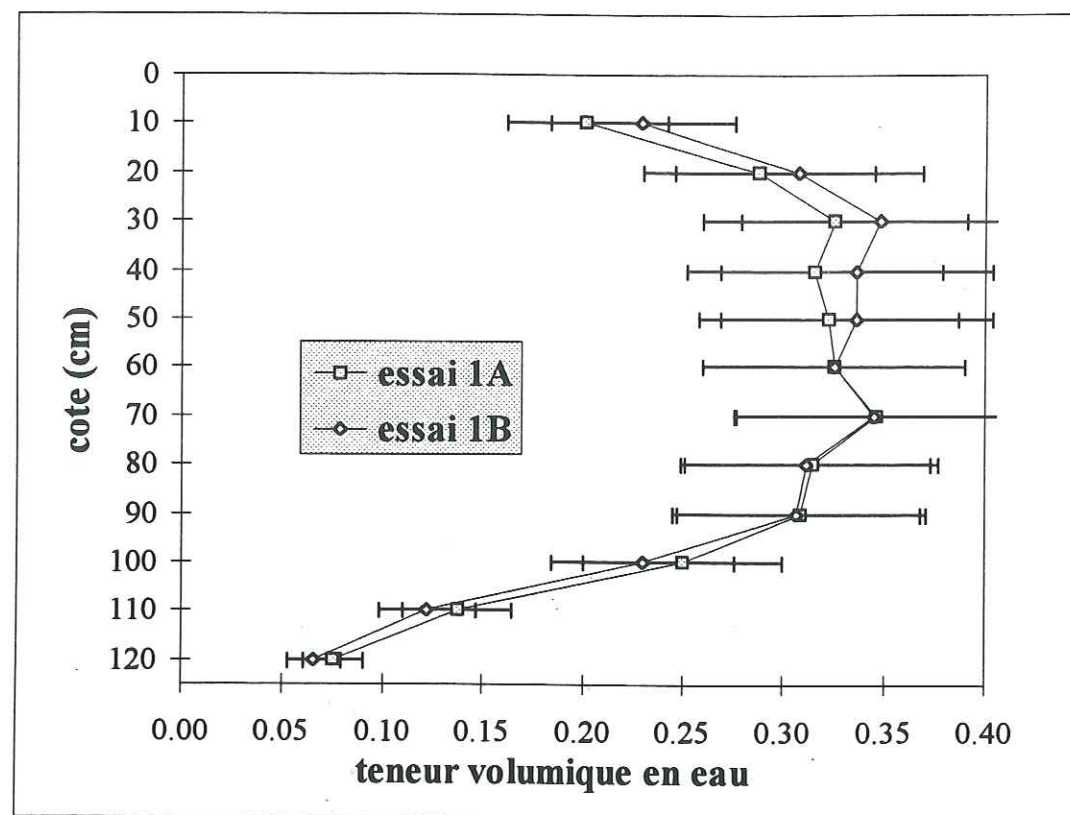


Figure IV. 6. : Profils moyens de teneur en eau en régime hydrique permanent

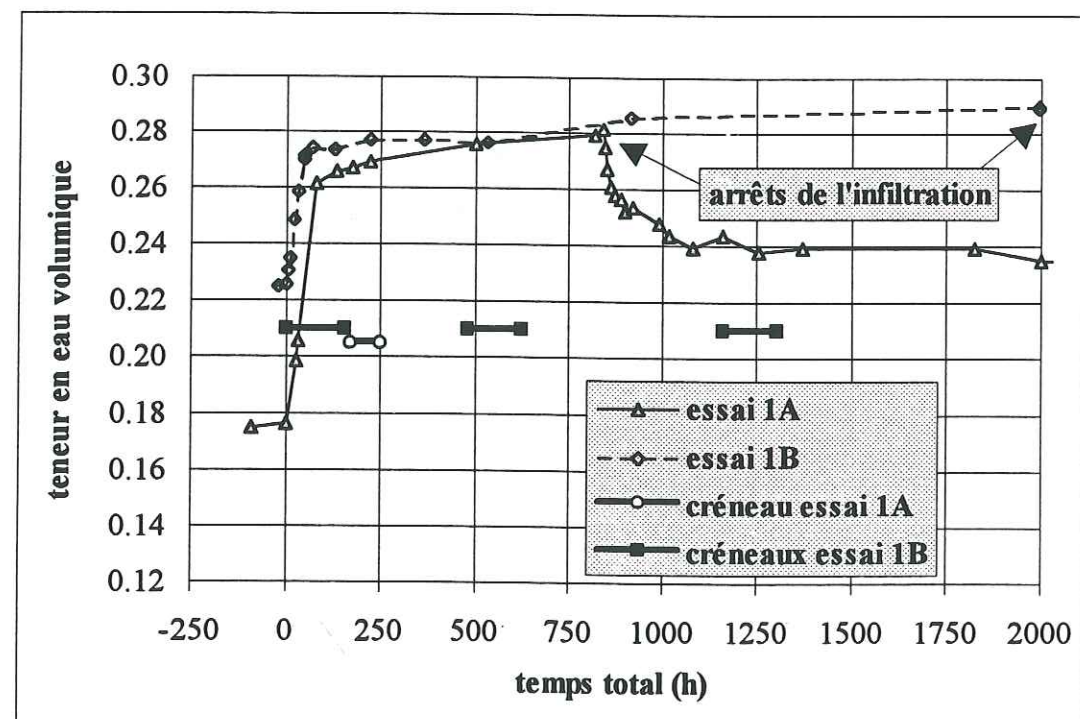


Figure IV. 7. : Evolution de la teneur en eau moyenne (0-120 cm) en fonction du temps

Ces valeurs sont entachées d'importantes imprécisions de mesure qui ont été évaluées à +/- 20 % maximum au paragraphe III.4.1.5. Nous verrons cependant au paragraphe IV.7 que l'on peut réduire l'estimation de cette erreur.

Si on calcule les mêmes bilans hydriques avec la règle de Simpson, qui donne une erreur d'estimation inférieure (Haverkamp et al., 1984), on obtient des volumes totaux de 364 et 374 litres, respectivement, pour les essais 1A et 1B.

Entre 120 et 150 cm on utilise le volume d'eau  $V_{wp}$  (= 40 litres) obtenu sur la réplique de la cuve au paragraphe III.3.1.4.b.

On obtient les volumes totaux d'eau dans le lysimètre (cuve incluse)  $V_{oA}$  pour l'essai 1A et  $V_{oB}$  pour l'essai 1B, et les teneurs en eau correspondantes moyennées sur le lysimètre entier  $\theta_A$  et  $\theta_B$  :

$V_{oA} = 410 \pm 82$	$V_{oB} = 418 \pm 84$ litres
$\theta_A = 0.248 \pm 0.050$	$\theta_B = 0.253 \pm 0.051$

Les prélèvements d'échantillons de sol effectués à l'essai 2 permettent de vérifier que la sonde à neutrons et la gravimétrie donnent des valeurs compatibles.

Ces valeurs de teneur en eau seront utilisées pour certaines simulations, qui considèrent un sol homogène équivalent sur le lysimètre entier.

#### IV.1.3. BILANS HYDRIQUES

Afin de vérifier la cohérence des mesures de volumes, le bilan hydrique du lysimètre a été calculé pour les 2 essais, d'une part entre le début de l'infiltration et l'arrêt de l'infiltration, et d'autre part entre le début de l'infiltration et la fin du drainage terminal. Les résultats obtenus par les mesures neutroniques et par différence de volume sortie - entrée sont comparés dans le tableau ci-après.

L'accumulation dans le bac de sable et graviers (120-150 cm de profondeur) a été évaluée grâce aux tests décrits au paragraphe III.3.1.4.b. Ces tests donnent pour le bac réel du lysimètre:

- volume d'eau à saturation : 70 litres
- volume d'eau résiduelle (après la fin du drainage): 36 litres

L'état initial du bac a été considéré comme contenant 36 litres, et l'état final à la fin du drainage également. Ceci donne une accumulation nulle dans le bac. Au moment de l'arrêt de



l'infiltration, le contenu hydrique du bac est compris entre la saturation et l'eau résiduelle. Nous avons évalué cette contenance à environ 40 litres, ce qui donne un bilan de +4 litres.

L'accumulation "sonde à neutrons" dans le lysimètre a été évaluée par la différence entre les valeurs mesurées, avec une erreur résultante égale à la somme des erreurs des valeurs mesurées.

L'accumulation "entrée - sortie" a été calculée de la même manière.

<i>bilans hydriques (litres)</i> (= état final - état initial)	sonde neutrons (0-120 cm)	bac (120-150 cm)	neutron + bac (0-150 cm)	entrée - sortie (0-150 cm)
1A arrêt de l'infiltration	+143 (+/-124)	+4	+147 (+/-124)	+90 +/-71
1A fin du drainage	+84 (+/-112)	0	+84 (+/-112)	+48 +/-71
1B arrêt de l'infiltration	+88 (+/-140)	+4	+92 (+/-140)	-45 +/-137
1B fin du drainage	?	0	?	-87 +/-137

→ Les erreurs d'évaluation qu'on obtient pour les bilans hydriques peuvent sembler exagérées. Pour la méthode "entrée - sortie", les deux termes de la différence sont totalement indépendants, et l'erreur affichée est justifiée.

Pour la méthode "sonde à neutrons", les deux termes de la différence ne sont pas indépendants (l'erreur a donc été mise entre parenthèses) : l'erreur due à la variabilité spatiale est probablement quasiment annulée par la soustraction, et l'erreur de mesure de la sonde l'est partiellement aussi car elle est engendrée en grande partie par l'absence d'étalonnage sur le site même (l'étalonnage a été effectué sur la même parcelle mais pas au même endroit car il faudrait y prélever le sol).

Les prélèvements d'échantillons de sol effectués à l'essai 2 permettent l'étalonnage a posteriori de la sonde à neutrons par gravimétrie. On a pu ainsi réduire de manière significative cette erreur pour le lysimètre.

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, le fait d'infiltrer 1,42 mm/h d'eau (essai 1A) ou 1,05 mm/h (essai 1B) change peu les teneurs en eau observées en régime permanent. En revanche, l'accumulation d'eau (bilan hydrique) est plus élevée dans le cas de l'essai 1A en raison du fait que le lysimètre était à l'abri tout en subissant de l'évaporation avant le premier essai, alors qu'il était couvert (pas d'évaporation) entre la fin du premier et le début du deuxième essai.

En conclusion, les différentes mesures (profils hydriques, différences de volumes écoulés) donnent des résultats compatibles, aux erreurs de mesure près. Les erreurs estimées paraissent

importantes (en valeur absolue), mais on doit les comparer aux volumes totaux mis en jeu (plus de 1300 litres pour l'essai 1A et de l'ordre de 2500 litres pour l'essai 1B).

#### IV.1.4. PRESSION DE L'EAU DU SOL

Comme pour la teneur en eau, la fréquence de mesure de la pression de l'eau du sol a été plus grande pendant les phases transitoires d'écoulement pendant lesquelles la pression évolue le plus. La mesure étant plus rapide et plus simple que pour la teneur en eau, nous avons pu en effectuer en plus grande quantité.

Le profils moyens de pression  $h$  et de charge hydraulique  $H$  en phases de régime permanent sont tracés sur la Figure IV. 8 pour les deux essais.  $H$ , (en cm d'eau) est définie par  $H = h - z$ ,  $z$  étant la cote (en cm), orientée positivement vers le bas, l'origine étant à la surface du sol.

Nous y avons également porté les profils de charge observés en fin de drainage de l'essai 1A (nous ne disposons pas de données pour l'essai 1B), c'est à dire en conditions d'équilibre hydrostatique. La Figure IV. 8 constitue un *diagramme des potentiels*. En conditions d'équilibre hydrostatique,  $H(z) = \text{constante}$ . La valeur moyenne des charges hydrauliques expérimentales permet de tracer la droite verticale  $H(z)$ . On en déduit le profil ajusté de charge de pression  $h(z)$  et un niveau calculé de nappe, à -131 cm (point où  $h(z) = 0$ ). La cote de cette nappe calculée n'est pas celle de la nappe expérimentale, attendue à -150 cm. La raison en est peut-être que l'équilibre hydrostatique n'était pas encore atteint au moment de la mesure. Pour plus de détails sur ces définitions, voir l'ouvrage de Musy et Soutter (1991).

L'évolution des pressions en fonction du temps est tracée pour les 5 tensiomètres en phase d'infiltration pour l'essai 1B sur la Figure IV. 9, à titre d'exemple. Pour l'essai 1A, les variations de pression sont similaires, sauf que l'état initial est moins humide qu'avant l'essai 1B pour lequel il n'y a pas eu d'évaporation préalable.



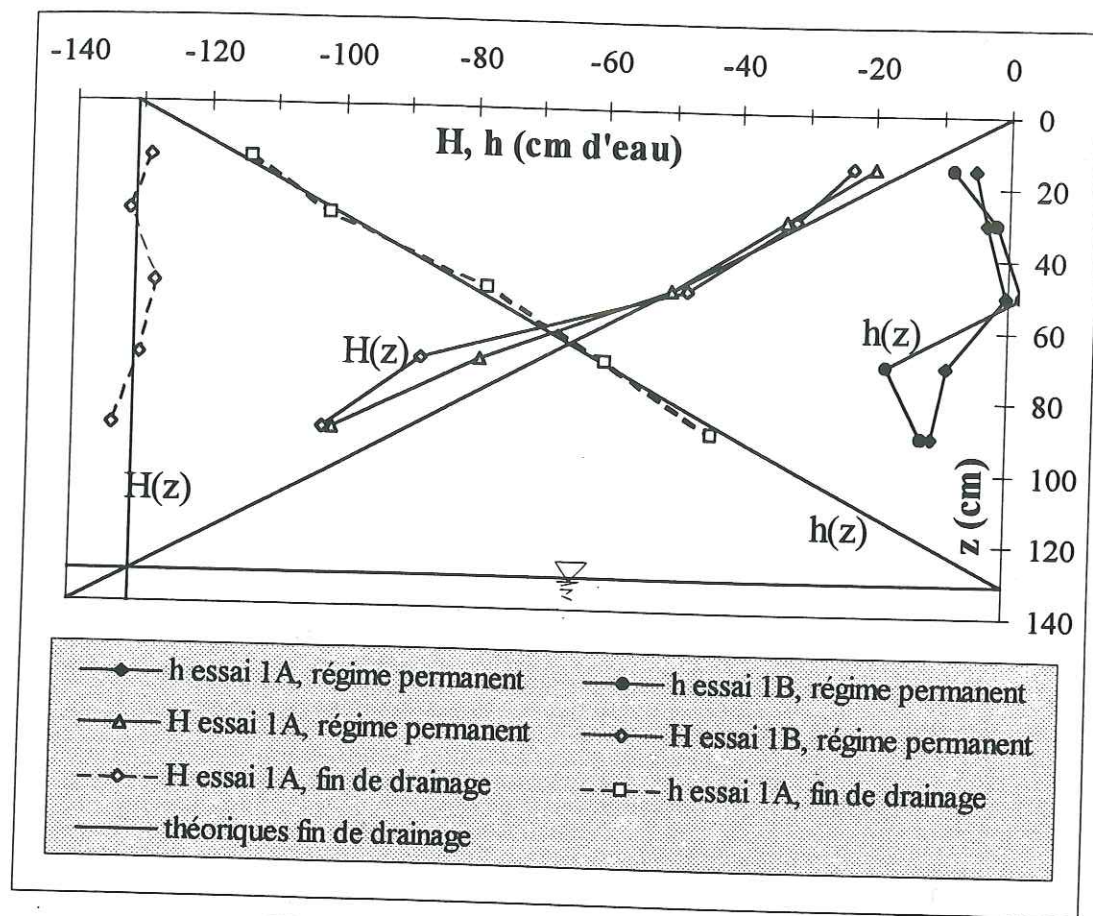


Figure IV. 8. : Diagramme des potentiels

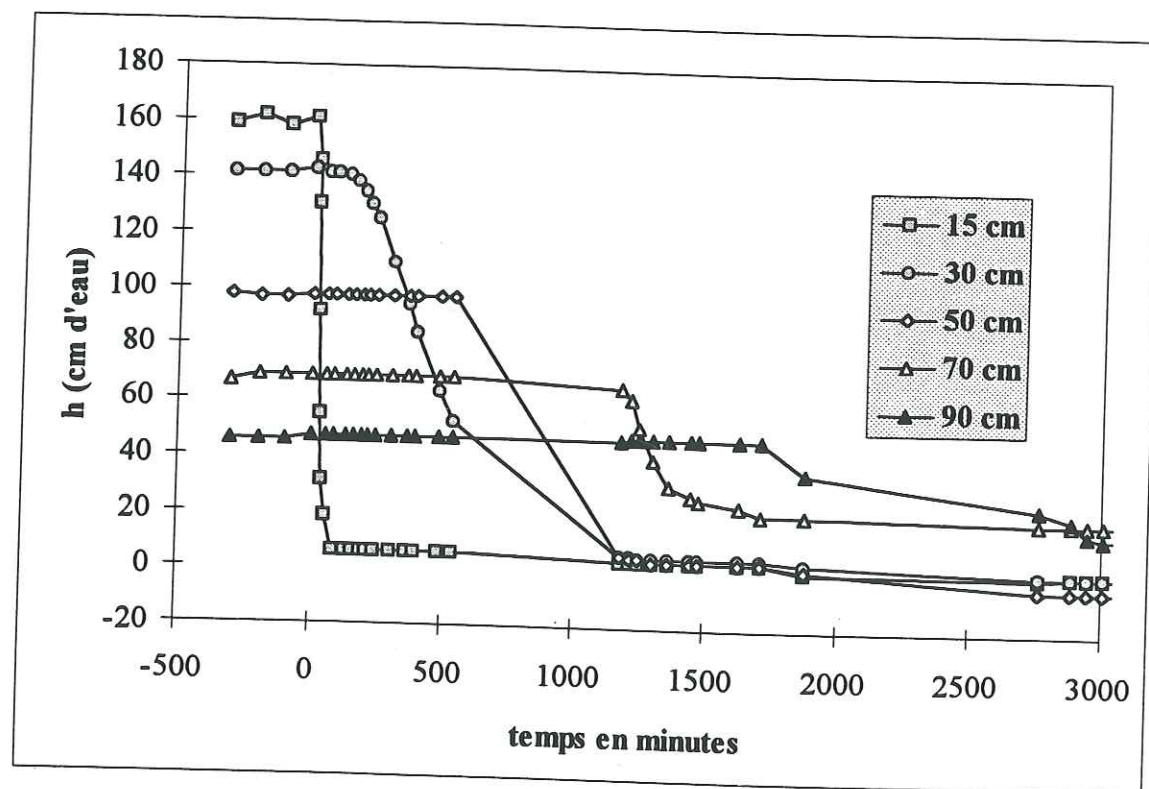


Figure IV. 9. : Pression matricielle au cours de l'infiltration, essai 1B

#### IV.1.5. TEMPERATURE

Les variations de température ne seront pas prises en compte de manière explicite dans l'exploitation des résultats. La température est en fait le seul paramètre qui n'a pas pu être contrôlé, étant donné que le lysimètre subit les températures extérieures. Les oscillations de température sont accentuées par la présence du chapiteau qui crée un effet de serre.

Nous avons vu que des oscillations importantes des débits hydriques du lysimètre étaient dues aux variations de température. Les variations journalières sont prépondérantes, mais ont lieu à une échelle de temps petite devant les temps caractéristiques de nos expériences. Le fait de les ignorer a donc probablement peu de conséquences.

Les variations à plus grande échelle de temps sont en revanche à surveiller de plus près. Nous avons donc tracé les moyennes journalières, les maxima et les minima journaliers, sur les périodes concernées par les deux essais. Les extrema indiquent l'amplitude des variations journalières. Pour plus de lisibilité, nous avons séparé les températures aériennes sous le chapiteau d'une part (essai 1A Figure IV. 10, essai 1B Figure IV. 12) et les températures souterraines à 15, 30 et 50 cm de profondeur d'autre part (essai 1A Figure IV. 11, essai 1B Figure IV. 13).

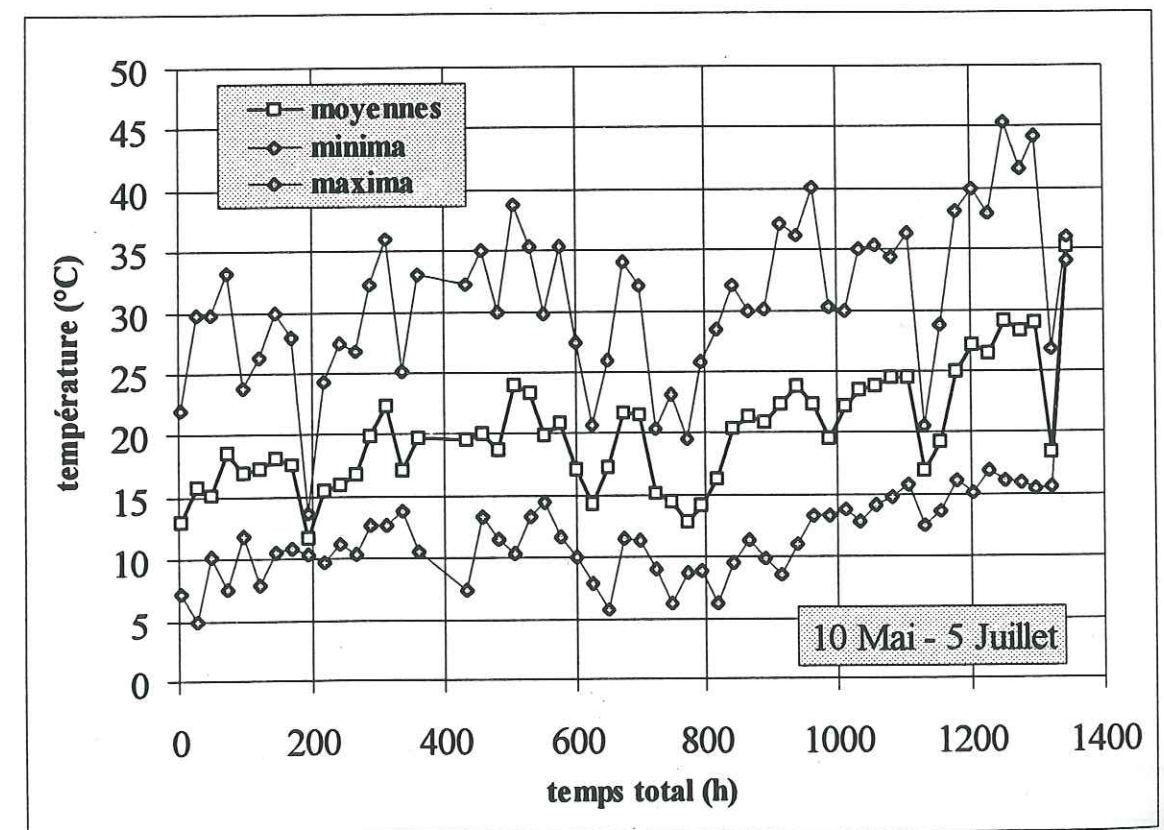


Figure IV. 10. : Valeurs journalières de température de l'air, chapiteau essai 1A



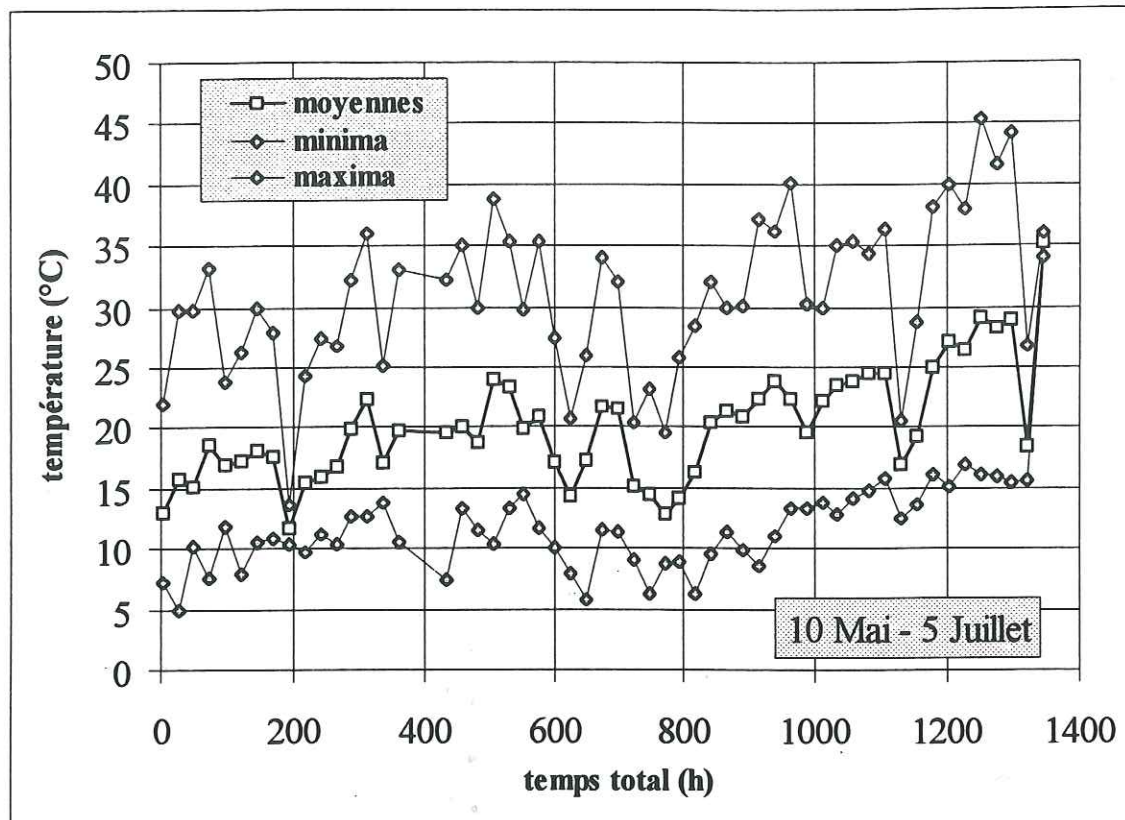


Figure IV. 11. : Valeurs journalières de température du sol, essai 1A

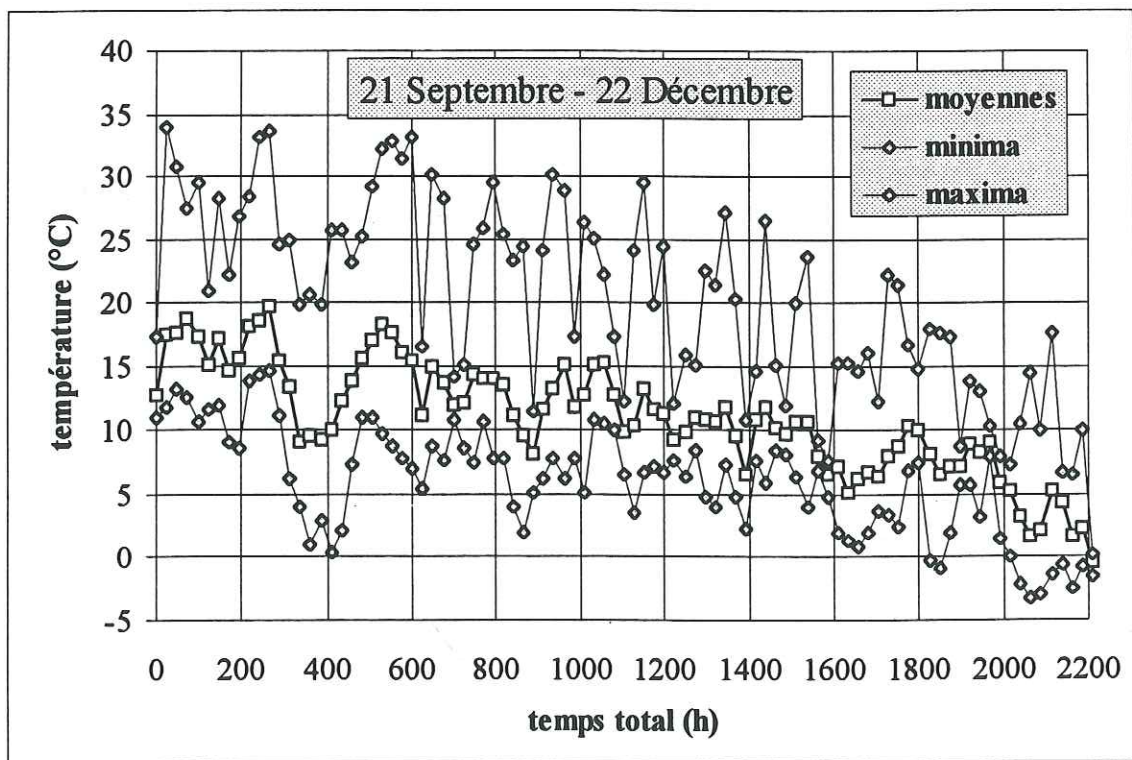


Figure IV. 12. : Valeurs journalières de température de l'air, chapiteau essai 1B

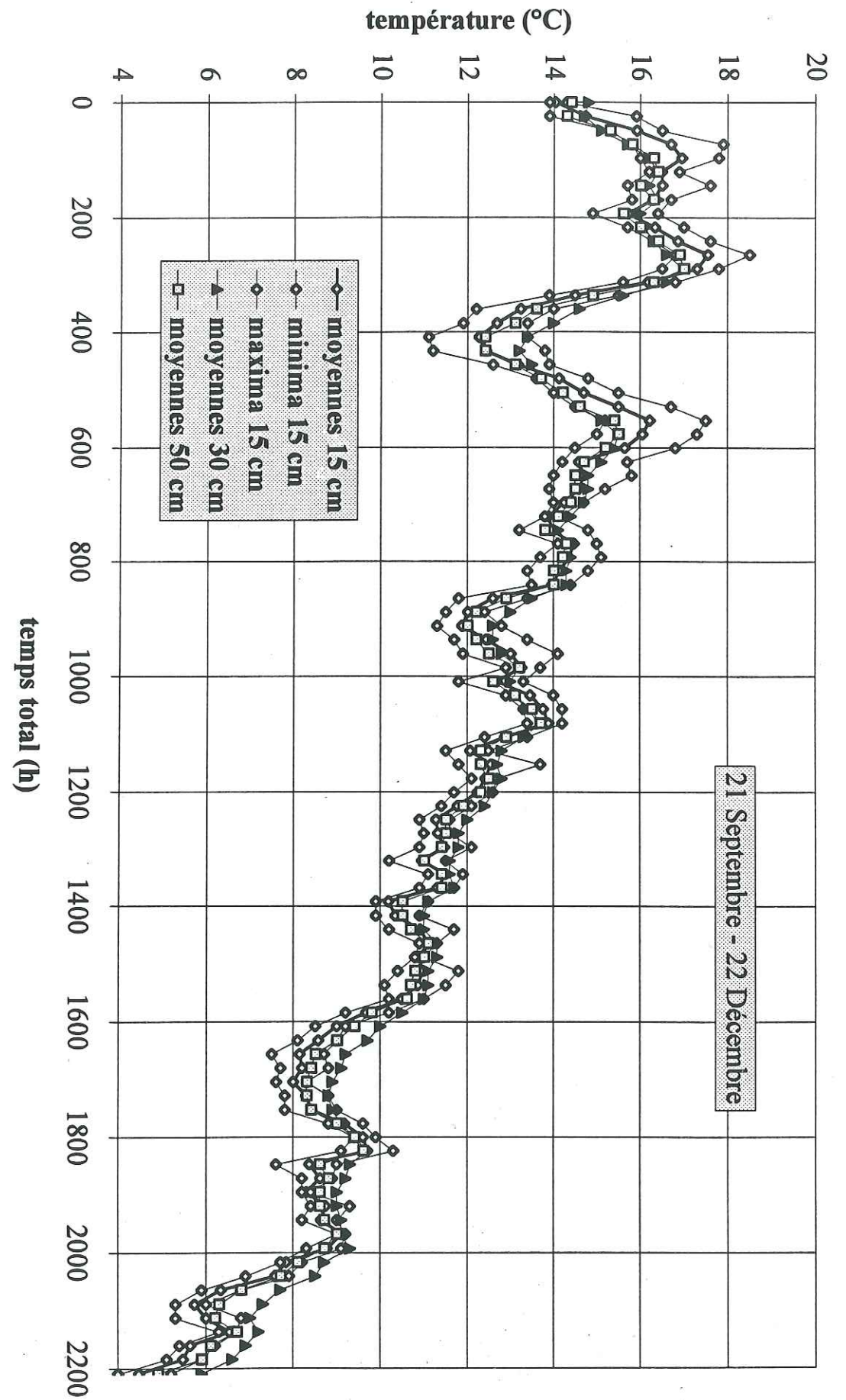


Figure IV.13.: Valeurs journalières de température, sol, essai 1B



## IV.2. TRACEURS

Les solutés qui ont été utilisés sont résumés sur la **Figure III.6** pour l'essai 1B. Nous rappelons tout de même ici quels traceurs ont été utilisés :

- **essai 1A** : analyse en  $H_2^{18}O$  de l'eau de drainage dès le début de l'essai (traçage "naturel", l'eau initialement contenue dans le lysimètre ayant subi de l'évaporation possède une signature isotopique différente de l'eau de la nappe utilisée pour l'alimentation du lysimètre); un créneau de traceur  $Cl^-$ .
- **essai 1B** : un créneau de  $H_2^{18}O$  (traçage artificiel, teneurs en isotopes beaucoup plus élevées) dès le début de l'essai, sans attendre le régime permanent ; un créneau en régime permanent contenant 3 traceurs ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $^2H_2O$  eau deutérée) ; un créneau en régime permanent contenant  $I^-$ , ce créneau ayant été séparé du précédent à cause des concentrations beaucoup plus faibles de l'iodure qui ont été utilisées (le mélange aurait été très difficile à analyser étant donné la similitude de ces 3 anions).

### IV.2.1. METHODE DE CALCUL DES TAUX DE RESTITUTION

Nous calculerons pour tous les solutés contenus dans les créneaux, des **taux de restitution** de solutés (bilans de masse) aux sorties du lysimètre.

Sachant que les débits ne sont pas parfaitement réguliers, le calcul de la surface d'une courbe d'éluion tracée avec les *temps* en abscisse n'est pas exploitable. Nous avons choisi de tracer ces courbes en fonction des *volumes écoulés* (bien que les résultats soient peu différents). Pour le cas de  $H_2^{18}O$ , utilisé en régime transitoire, la différence est plus importante.

Les taux de restitution  $R_C$  (sortie centrale)  $R_P$  (périphérique) et  $R_{tot}$  (global) sont calculés comme suit (voir la définition des *concentrations corrigées* au paragraphe III.3.1.4.c) :

- pour les sorties séparées :

$$R_C = \frac{1}{C_o^* V_{cr}} \frac{S_{tot}}{S_C} \sum_i C_i^{C*} \frac{(V_{i+1}^C - V_{i-1}^C)}{2} \quad R_P = \frac{1}{C_o^* V_{cr}} \frac{S_{tot}}{S_P} \sum_i C_i^{P*} \frac{(V_{i+1}^P - V_{i-1}^P)}{2}$$

- pour la restitution globale :

$$R_{tot} = \frac{1}{C_o^* V_{cr}} \left[ \sum_i C_i^{C*} \frac{(V_{i+1}^C - V_{i-1}^C)}{2} + \sum_i C_i^{P*} \frac{(V_{i+1}^P - V_{i-1}^P)}{2} \right]$$

avec :

- $i$  Numéro d'échantillon.
- $C_o^*$  Concentration corrigée dans le créneau (pesé ou analysé).

$V_{cr}$	Volume d'eau du créneau.
$S_C$ $S_P$ $S_{tot}$	Surface des sortie centrale, périphérique, section du lysimètre.
$C_i^{C*}$ $C_i^{P*}$	Concentration corrigée de l'échantillon $i$ sortie centrale, périphérique.
$V_i^C$ $V_i^P$	Volume écoulé entre le début de l'essai et le prélèvement de l'échantillon $i$ à la sortie centrale, périphérique.

Pour les isotopes, cette méthode doit être adaptée dans la mesure où on ne raisonne pas en concentrations.

## IV.2.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX - ANALYSE

### IV.2.2.1. OXYGENE 18 NATUREL ET ARTIFICIEL

#### IV.2.2.1.a. Résultats expérimentaux

Sur la **Figure IV. 14** sont tracées les variations "naturelles" en  $H_2^{18}O$  observées au début de l'essai 1A. Sur la **Figure IV. 15** sont tracées les courbes en  $H_2^{18}O$  obtenues aux sorties à l'essai 1B avec le créneau "artificiel". Le signal d'entrée  $y$  est aussi tracé (valeurs analysées dans les échantillons prélevés à la sortie du bidon pendant et en dehors du créneau). Sur la **Figure IV. 16** sont tracées les courbes obtenues dans les bougies poreuses aux profondeurs de 37, 57, 87 et 107 cm.

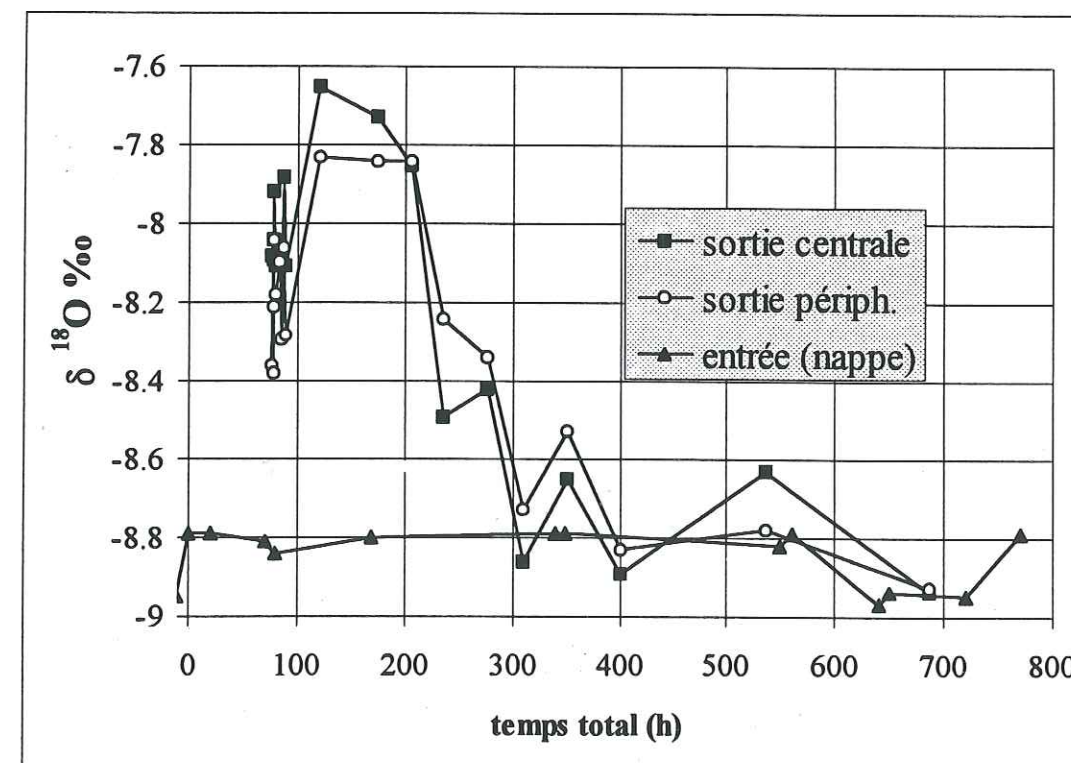


Figure IV. 14. : Traçage "naturel"  $H_2^{18}O$ , essai 1A



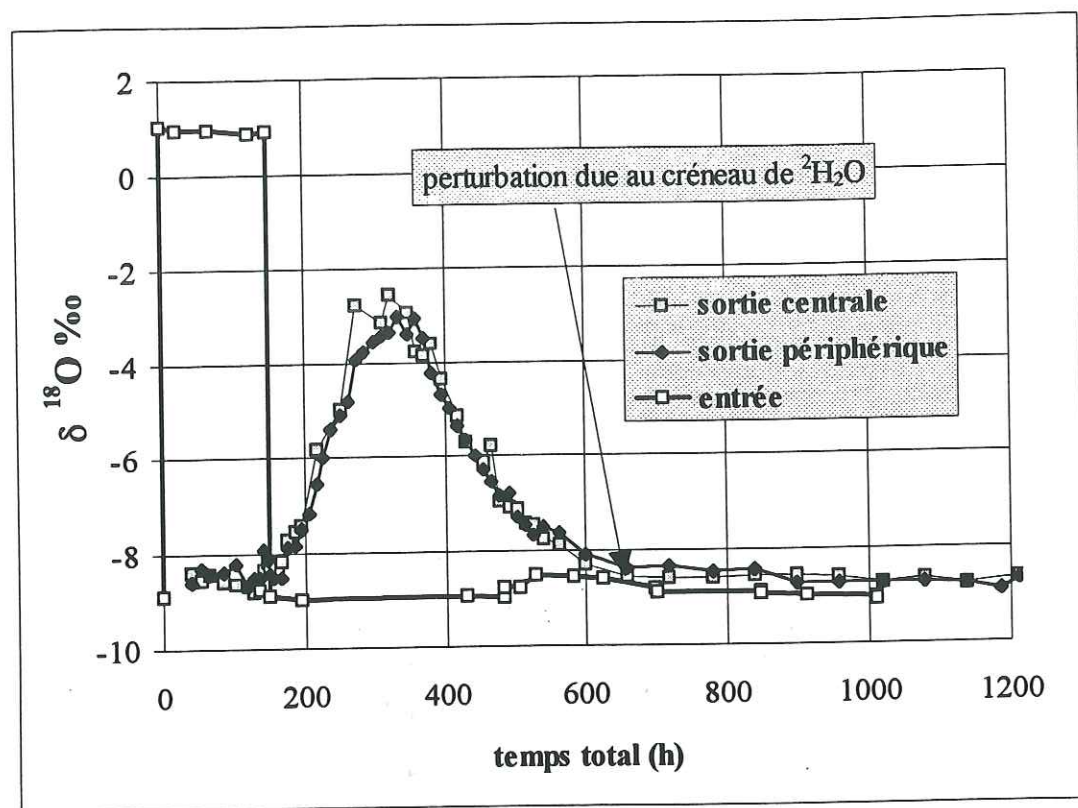


Figure IV. 15. : Traçage artificiel  $H_2^{18}O$ , essai 1B

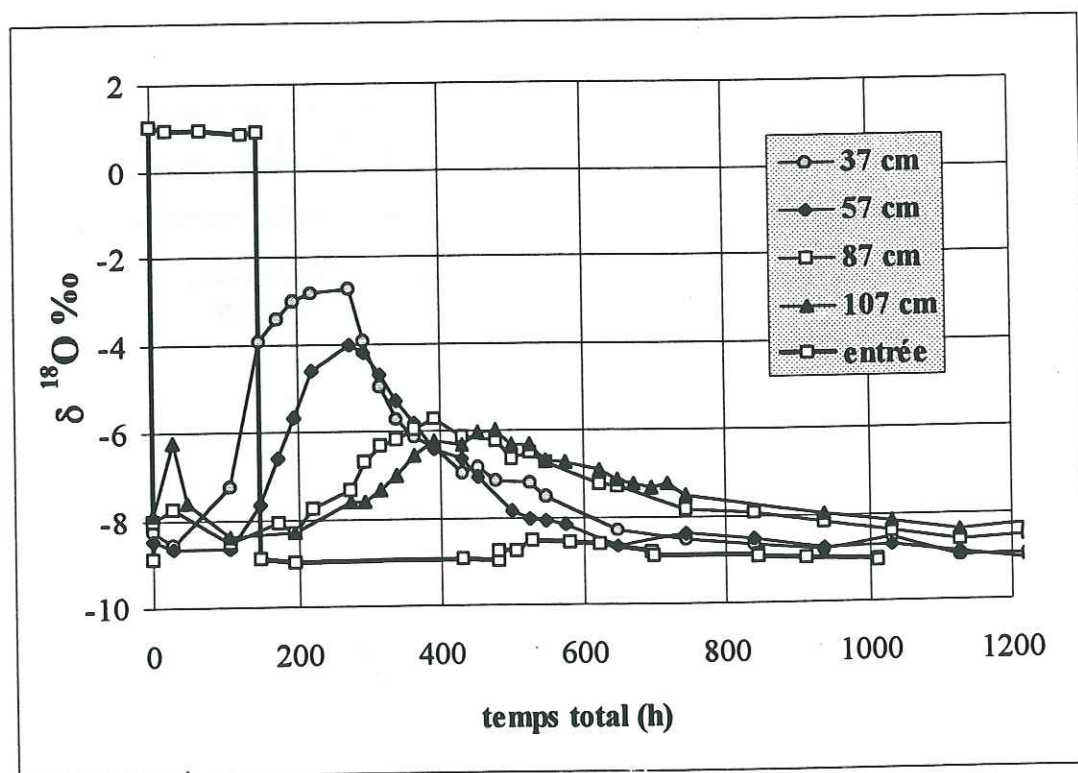


Figure IV. 16. :  $H_2^{18}O$ , essai 1B, bougies poreuses

#### IV.2.2.1.b. Analyse

Le traçage naturel a une moindre amplitude de variation des teneurs isotopiques, et par conséquent, la précision des résultats est plus faible. De plus, le nombre de points sur la courbe n'est pas très élevé. Il paraît donc difficile d'exploiter ces résultats quantitativement, d'autant que les valeurs initiales des concentrations dans le sol ne sont pas connues. Les résultats pourront être exploités pour valider et/ou discuter les approches isotopiques et chiffrer les précisions que l'on peut espérer (Hamdi et Mérot 1989). Par ailleurs on peut effectuer l'exercice qui consiste à calculer le profil initial des teneurs en isotopes, mais cela ne sera pas fait ici.

Le traçage artificiel présente une amplitude de valeurs beaucoup plus large. Cependant, on observe des courbes "bruitées", avec une amplitude de bruit supérieure aux imprécisions indiquées pour la méthode d'analyse ( $\pm 0,1 \delta^{18}O \text{ ‰}$ ). Les hypothèses pour expliquer cela sont les suivantes :

1. étanchéité imparfaite de certains des flacons dans lesquels les solutions ont été stockées avant analyse, qui conduit à une évaporation.
2. le bruit reflète des variations réelles de teneur isotopique dans l'eau de drainage
3. la méthode d'analyse est moins précise que ce qui est annoncé
4. les flacons de l'échantillonneur automatique ont subi de l'évaporation entre deux collectes consécutives des séries d'échantillons.
  - La première hypothèse ne peut pas être écartée. En effet, les teneurs en isotopes de l'eau sont sensibles à l'évaporation, processus qui provoque un fractionnement isotopique de la solution (évaporation préférentielle des molécules plus légères).
  - La deuxième paraît peu probable dans la mesure où il y a un mélange de quantités importantes de solution dans la cuve au bas du lysimètre, qui tend à lisser les variations. De plus, les courbes de sortie du deuxième créneau sont très peu bruitées.
  - La quatrième hypothèse : les flacons des échantillonneurs automatiques ISCO sont stockés à l'intérieur de l'appareil jusqu'à leur collecte, sans être fermés. Ils peuvent ainsi subir de l'évaporation pendant plus de 10 jours, intervalle qui sépare parfois deux collectes consécutives des échantillons. Nous avons donc comparé l'allure des courbes d'éluion des isotopes avec les heures de collecte pour détecter d'éventuelles discontinuités. Les discontinuités observées ne présentent aucune corrélation avec les temps de collecte, et on écarte cette possibilité.



On constate que les courbes d'élution des 2 sorties sont légèrement décalées : apparition plus précoce et maximum de la courbe plus élevé à la sortie centrale. Cependant, le nombre de points à la sortie centrale est insuffisant pour faire cette comparaison sérieusement. Par ailleurs, les bougies poreuses montrent une évolution "normale" des courbes en fonction de la profondeur, c'est à dire que l'ordre d'apparition correspond à l'ordre des profondeurs et que la dispersion (étalement de la courbe) augmente avec la profondeur.

Cependant, si on compare les courbes d'élution des sorties à celles des bougies poreuses, on constate que l'ordre d'apparition est 37 cm, 57 cm, sorties, 87 cm, 107 cm. L'écoulement est donc plus lent au voisinage des cellules de prélèvement que pour la moyenne du lysimètre.

**Dispersion** : on constate aussi que le maximum des courbes de sortie est plus élevé que ceux des courbes de bougies poreuses (seule la bougie à 37 cm a un maximum qui approche celui des sorties). Sans avoir besoin de calculs, on peut prédire que l'extrapolation des courbes des bougies poreuses à la profondeur des sorties donnerait une dispersion beaucoup plus élevée que les courbes de sortie. Nous verrons qu'on observe pour les autres traceurs la même tendance. Jacobsen et al. (1992) obtiennent un résultat contraire, ainsi que Wierenga et Van Genuchten (1989). Ils expliquent ce phénomène par le supplément de mélange produit par la zone saturée au bas du lysimètre, également en drainage libre. Cette contradiction s'explique probablement dans notre cas par les écoulements plus lents près des parois (voir les échantillons de sol au paragraphe IV.7.4).

#### IV.2.2.1.c. Taux de restitution

Les taux de restitution (bilan de masse) ont été calculés (pour l'essai 1B) avec la méthode décrite au paragraphe IV.2.1, en remplaçant les concentrations corrigées  $C^*$  et  $C_o^*$  par :

$$\delta^{18}O \text{ ‰} = \delta^{18}O \text{ ‰}(\text{créneau ou échantillon}) - \delta^{18}O \text{ ‰}(\text{nappe})$$

Le calcul a été fait en prenant les concentrations *analysées* pour " $\delta^{18}O \text{ ‰}$  (créneau)". On obtient les résultats suivants :

sortie centrale : 127 %

sortie périphérique : 122 %

restitution totale : 123 %

L'excès de restitution est important, supérieur aux incertitudes que nous avons annoncé. Nous verrons que le bilan de masse de l'eau deutérée est meilleur. Les concentrations de

deutérium sont en effet beaucoup plus élevées que celles d'oxygène 18, ce qui donne une meilleure précision. Cela ne semble cependant pas suffire à expliquer cet excès.

Une autre hypothèse est que la bâche posée sur le lysimètre entre les deux essais n'a pas suffi à empêcher toute évaporation, ce qui entraîne un enrichissement isotopique de l'eau restée dans le sol. Nous avons soustrait aux bilans de masse ci-dessus la quantité correspondant à la surface des courbes de l'essai 1A. Le résultat total qu'on obtient est celui d'un essai identique à l'essai 1B, qui aurait subi au préalable la même évaporation que l'essai 1A : 104 %. On peut néanmoins être sûr que l'évaporation précédant l'essai 1B est nettement inférieure à celle de l'essai 1A. Ce phénomène n'explique donc pas tout.

#### IV.2.2.1.d. Exploitation de ces traçages

Les simulations du traçage artificiel de  $H_2^{18}O$  ont été effectuées par Zakaria SAADI (Université de Kenitra, Maroc) lors d'un séjour au LTHE en avril et mai 1996, avec un modèle mathématique couplant écoulement et transport de soluté, utilisable en régime d'écoulement d'eau transitoire, fondé sur une résolution numérique par différences finies des équations de Convection-Dispersion et de Richards. Ces résultats, qui seront publiés ailleurs représentent très correctement l'expérience.

#### IV.2.2.2. EAU DEUTEREE ( $^2H_2O$ )

##### IV.2.2.2.a. Résultats expérimentaux

Les concentrations en deutérium sont exprimées en  $\delta \text{ ‰}$  comme pour l'oxygène 18 (voir paragraphe précédent), mais le standard utilisé est le standard normalisé SMOW - SLAP. L'eau deutérée ( $^2H_2O$ ) a été utilisée dans le deuxième créneau de l'essai 1B, en même temps que les traceurs anioniques  $Br^-$  et  $Cl^-$ , pour permettre une comparaison de ces trois traceurs. Les conditions hydriques sont permanentes. Cette comparaison sera effectuée au paragraphe IV.2.2.4, suite à la présentation des résultats des traceurs anioniques.

Sur la Figure IV. 17 sont tracées les courbes d'élution obtenues aux sorties du lysimètre, et la courbe d'entrée (obtenue de la même manière que pour l'oxygène 18), et sur la Figure IV. 18 les courbes obtenues par extraction de solution dans les bougies poreuses.

17 AOÛT 2003

IV<sup>e</sup> partie

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.  
MAISON DES GEOSCIENCES  
DOCUMENTATION  
B.P. 53  
F. 38041 GRENOBLE CEDEX  
Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58  
Mail : ptalour@ujf-grenoble.fr



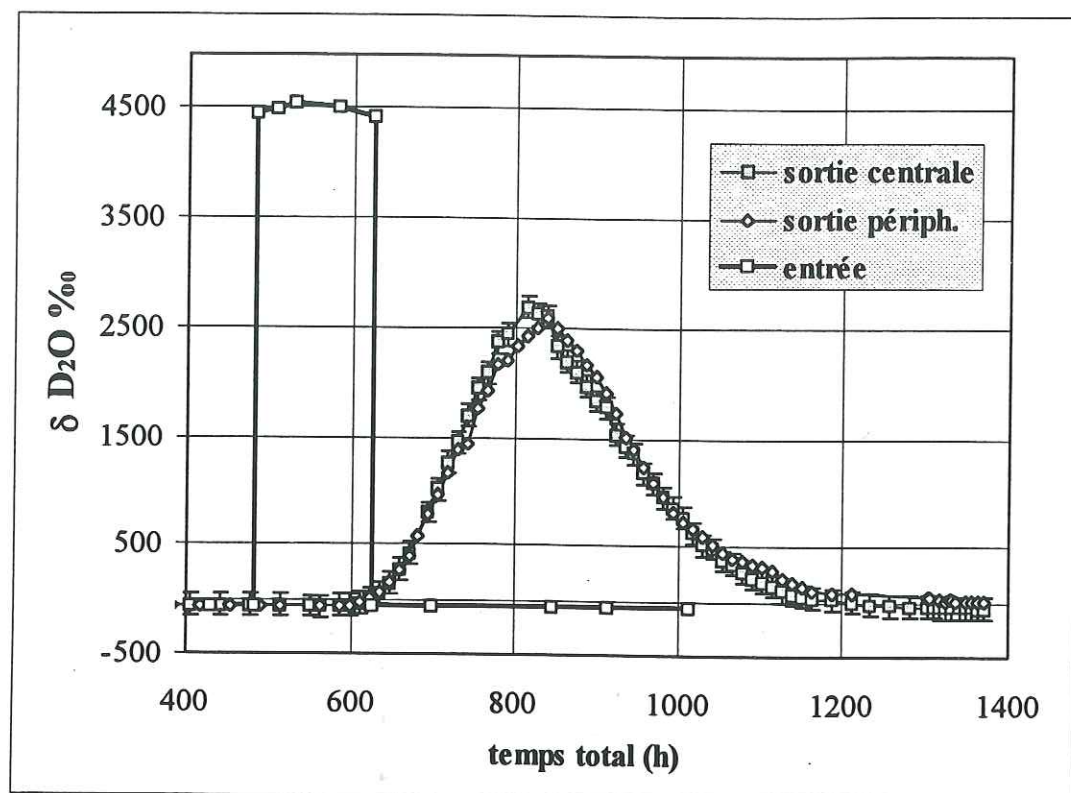


Figure IV. 17. :  $^2\text{H}_2\text{O}$  aux sorties du lysimètre, essai 1B

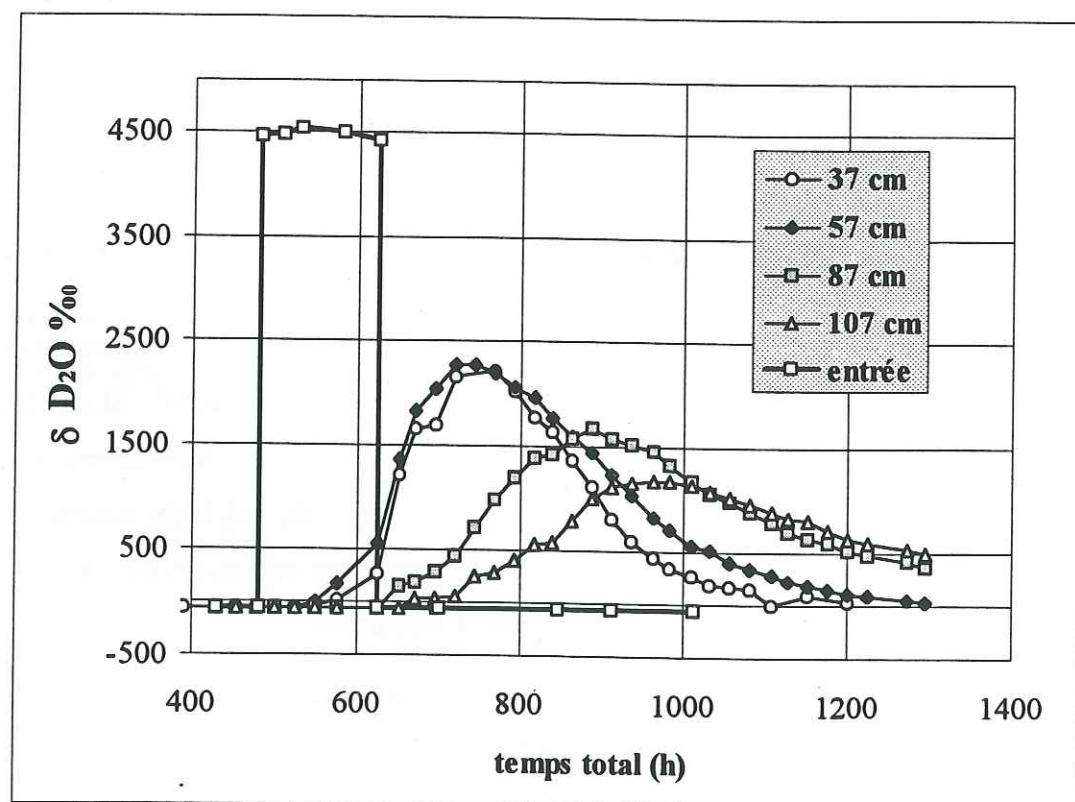


Figure IV. 18. :  $^2\text{H}_2\text{O}$  bougies poreuses, essai 1B

#### IV.2.2.2.b. Analyse

On observe un léger décalage entre les maxima des deux sorties, comme pour l'oxygène 18. L'ordre d'apparition est le même, la sortie centrale précédant légèrement la sortie périphérique.

Dans les cellules de prélèvement on constate que l'eau deutérée apparaît de manière légèrement plus précoce à 57 cm qu'à 37 cm, ce qui peut paraître surprenant. Par ailleurs, l'étalement de la courbe à 37 cm est supérieur à celui de la courbe à 57 cm, contrairement à ce que l'on pourrait attendre (accroissement de la dispersion en fonction de la profondeur). Pour l'oxygène 18 ce n'était pas le cas, ce qui laisse supposer soit un changement du fonctionnement des bougies poreuses, soit un changement des propriétés d'écoulement entre les phases transitoire et permanente de l'essai 1B.

Si on compare les courbes d'éluion des sorties à celles des bougies poreuses, on constate que l'écoulement est plus lent près des cellules de prélèvement, comme pour l'oxygène 18.

#### IV.2.2.2.c. Taux de restitution

Les taux de restitution (bilans de masse) ont été calculés comme au paragraphe précédent. Pour la concentration dans le créneau, nous avons ici aussi utilisé la valeur *analysée*. Les résultats sont :

**sortie centrale : 92 %**  
**sortie périphérique : 101 %**  
**restitution totale : 100 %**

Comme dit précédemment, le deutérium a été utilisé à des concentrations plus élevées que l'oxygène 18, ce qui peut expliquer ces meilleurs résultats. L'eau deutérée bénéficie aussi d'un lessivage préalable à l'application du créneau, ce qui garantit que le profil initial de concentrations est constant et égal aux valeurs de l'eau de la nappe (l'absence d'évaporation empêche le fractionnement isotopique).

#### IV.2.2.3. CHLORURE ET BROMURE

##### IV.2.2.3.a. Résultats expérimentaux

Pour l'essai 1A, le seul traceur anionique est l'ion chlorure. Sur la Figure IV. 19 ont été tracées les courbes de sortie et sur la Figure IV. 20 les courbes issues des bougies poreuses.



Pour l'essai 1B, les traceurs anioniques sont les ions chlorure et bromure. Sur la Figure IV. 21 ont été tracées les courbes de sortie et sur la Figure IV. 22 les courbes des bougies poreuses.

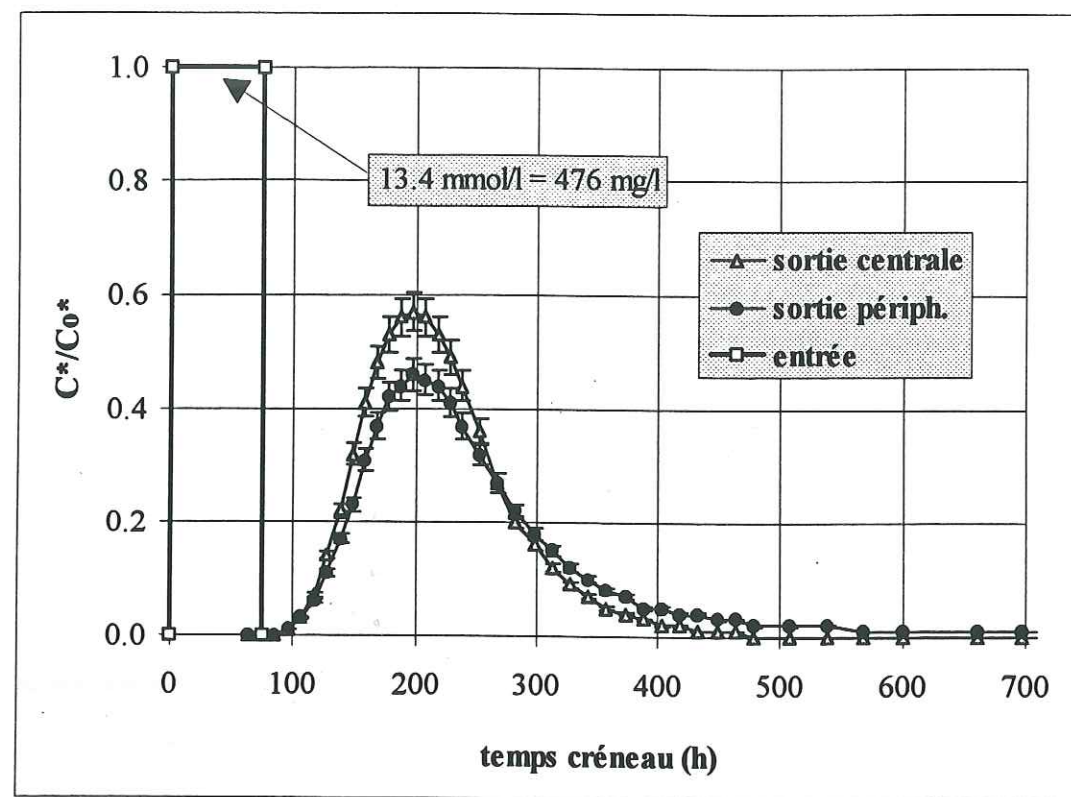


Figure IV. 19. : Cl<sup>-</sup> aux sorties, essai 1A

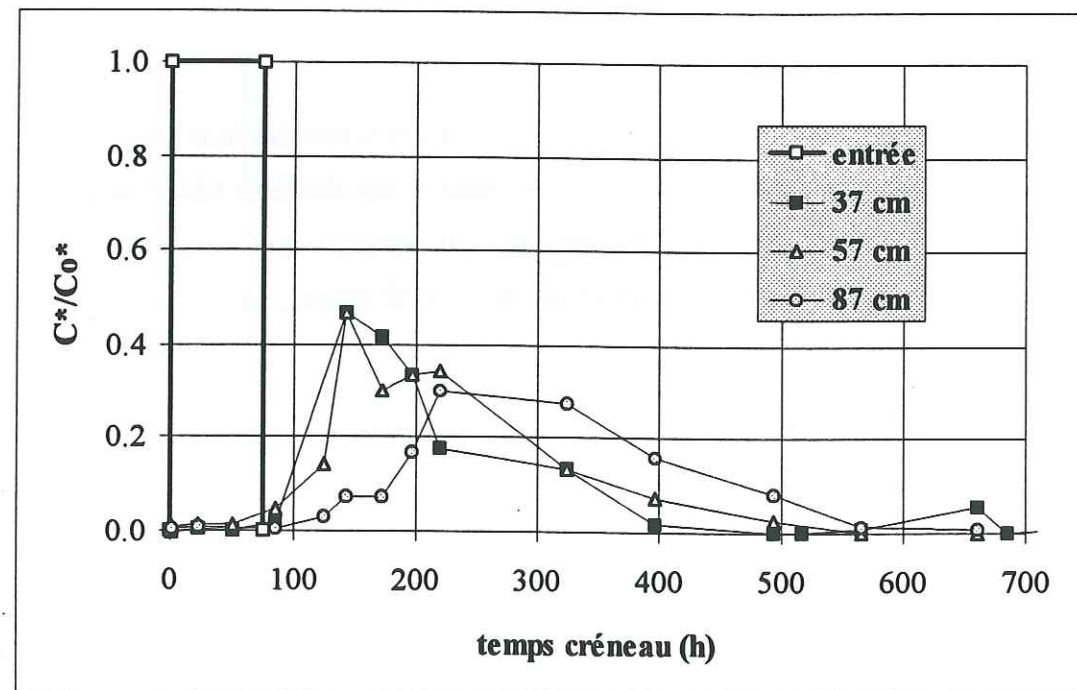


Figure IV. 20. : Cl<sup>-</sup> bougies poreuses, essai 1A

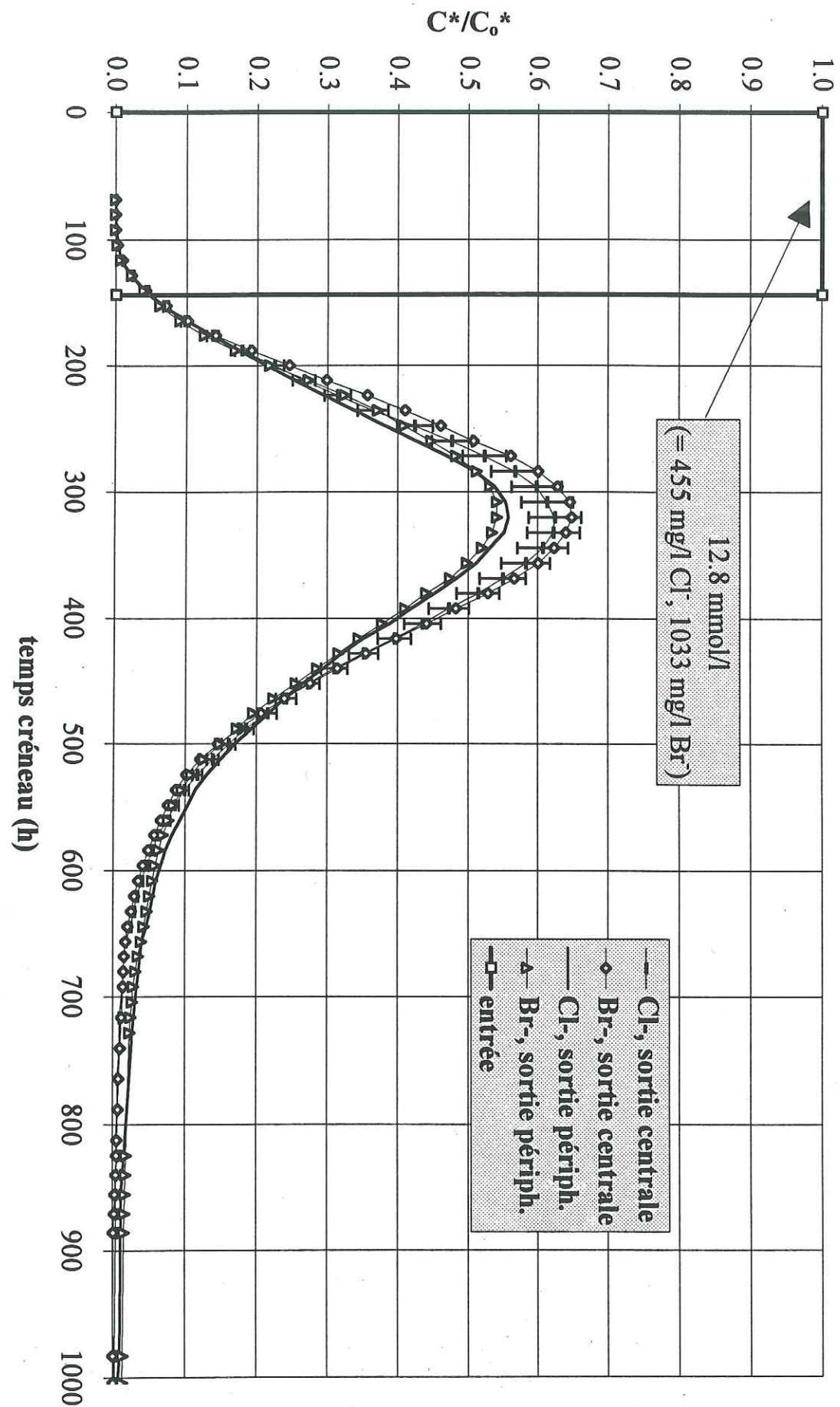


Figure IV.21 : Br- et Cl- aux sorties, essai 1B



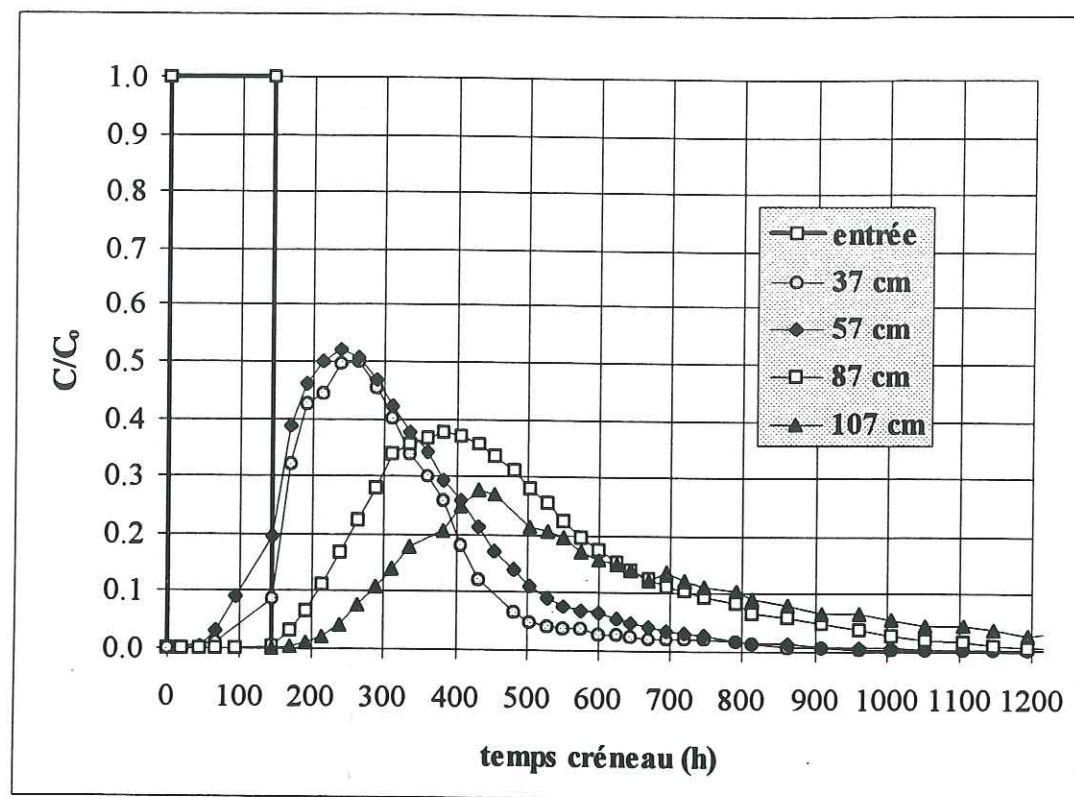


Figure IV. 22. : Br<sup>-</sup> bougies poreuses, essai 1B

- Les concentrations utilisées sont normalisées ( $C/C_0$ ) par les concentrations du créneau de solutés  $C_0$  afin de faciliter la comparaison entre le chlore et le brome.  $C_0$  peut être estimée de 2 manières, selon la procédure décrite ci-après au 1).
- Pour le chlore, le bruit de fond a été soustrait, selon la procédure ci-après au 2).
- Certaines analyses ont été répétées pour vérification, selon la description du 3).

#### 1) Concentrations normalisées

La concentration  $C_0$  du créneau est déterminée soit analytiquement ( $C_0$  analysée), soit par la masse connue de soluté dissoute dans le bidon ( $C_0$  pesée).

Nous avons prélevé à différents instants la solution sortant des bidons pour l'analyser. Tout au long des différents créneaux, les concentrations restent assez constantes. Dans le tableau ci-après, les  $C_0$  analysées sont comparés aux  $C_0$  pesées.

Nous y avons reporté les erreurs maximales obtenues au paragraphe III.4.2.2 pour les analyses (Cl<sup>-</sup> +/-5%, Br<sup>-</sup> +/-5%), et pour les volumes d'eau du bidon (une seule lecture de volume, donc  $\frac{1}{2} \times 4,2 = +/-2,1\%$ ). L'erreur sur la pesée des solutés avant dissolution est jugée négligeable. L'erreur maximale sur  $C_0$  pesée est alors aussi de +/-2,1%. Pour s'assurer de la fiabilité des pesées, et notamment de l'absence d'humidité dans les cristaux, nous avons fait le test suivant

avec les produits solides utilisés : pesée d'une quantité de l'ordre de 100g de cristaux avant et après "séchage" à l'étuve à 105°C pendant 48 heures. La différence de poids est inférieure à 0,2%.

Pour le chlore à l'essai 1A, une première série d'analyses n'a pas donné de résultats compatibles avec les quantités de chlore dissoutes dans le bidon (1<sup>ère</sup> chiffres de la 1<sup>ère</sup> colonne). Elle a été répétée et les résultats de cette 2<sup>e</sup> série sont plus probants. Si on fait l'hypothèse que la 1<sup>ère</sup> série fait partie des accidents évoqués au paragraphe III.4.2.2, alors les résultats se recourent. Pour le brome, le recouplement est assez juste. Les  $C_0$  analysées moyennes sont corrigées en soustrayant les concentrations en Cl<sup>-</sup> de la nappe (voir le "2") , pour obtenir les  $C_0^*$ .

mg/l	Cl <sup>-</sup> essai 1A	Cl <sup>-</sup> essai 1B	Br <sup>-</sup> essai 1B
$C_0$ analysée	(582 +/-35)	458 +/-27	984 +/-49
$C_0$ analysée	(588 +/-35) / 511 +/-31	459 +/-27	985 +/-49
$C_0$ analysée	(586 +/-35) / 465 +/-28	458 +/-27	987 +/-49
$C_0$ analysée	(597 +/-36) / 481 +/-29	461 +/-28	988 +/-49
$C_0$ analysée		459 +/-27	989 +/-49
$C_0$ analysée moyenne	(588 +/-35) / 486 +/-29	459 +/-27	987 +/-49
$C_0^*$ analysée moyenne	(572 +/-35) / 470 +/-29	441 +/-27	987 +/-49
volume d'eau	155 +/-4	203.5 +/-4	203.5 +/-4
$C_0$ pesée	482 +/-10	464 +/- 9	1054 +/-21
$C_0^*$ finale	476	455	1033

La concentration  $C_0^*$  finalement utilisée pour normer les concentrations est la moyenne de la  $C_0^*$  analysée moyenne et de la  $C_0$  pesée, si elle est compatible avec les incertitudes maximales des deux méthodes. Sinon, on choisit la valeur compatible la plus proche de la moyenne (voir le tableau ci-dessus).

#### 2) Soustraction du bruit de fond

L'eau utilisée pour l'infiltration provient de la nappe phréatique du site d'expérimentation. Ses teneurs en bromure sont inférieures à 0,1 mg/l, seuil de détection de la méthode d'analyse utilisée. Les chlorures, en revanche, sont présents à une concentration qui varie entre 15 et 20 mg/l. Il faut donc en tenir compte pour l'exploitation des résultats : ce qui nous intéresse, ce sont les chlorures apportés par le créneau et non ceux de l'eau de la nappe, c'est à dire les chlorures "en excès". Il faut donc soustraire la concentration de l'eau de la nappe (bruit de fond) à celle qui est mesurée.



Nous disposons d'analyses régulières de l'eau utilisée. La concentration en  $\text{Cl}^-$  de la nappe présente pour l'essai 1A une tendance décroissante entre le début du créneau (20 mg/l) et la fin de l'essai (15 mg/l). Nous avons donc soustrait les valeurs obtenues par une relation linéaire pour l'intervalle concerné. Pour l'essai 1B, le bruit de fond est assez stable à 17 mg/l en moyenne, et la valeur soustraite est constante.

### 3) Analyses répétées

Les échantillons de l'eau de drainage du lysimètre ont tous été doublés. Ainsi, après avoir fait analyser ces échantillons une première fois, nous avons fait doubler ou même tripler certaines analyses ultérieurement.

La première série d'analyses donne l'allure de la courbe d'élution de manière détaillée, avec une fréquence d'échantillonnage élevée. Cette première série permet notamment d'avoir une idée des variations de concentration à une échelle de temps assez courte, de l'ordre de 10 heures. Dans le cas des bromures et chlorures, les courbes présentent très peu de "bruit", autrement dit, les courbes sont très lisses.

Les analyses ultérieures permettent de vérifier les résultats quantitativement sans aller dans les détails à courte échelle. Cette précaution, qui vient s'ajouter à l'analyse d'erreur effectuée au paragraphe III.4.2 (utilisation d'échantillons témoins), s'est avérée utile car une série d'analyses en bromure a systématiquement sous-estimé les concentrations. Cette erreur était due à l'insuffisance de dilution pour les échantillons les plus concentrés, qui a provoqué une saturation des colonnes du chromatographe (nombre de sites d'échange insuffisant sur les résines échangeuses d'ions). Nous avons ainsi pu écarter les résultats de la série en question.

La concentration définitive d'un échantillon a été calculée par la moyenne arithmétique des 2 ou 3 séries d'analyses effectuées (sauf pour la série problématique ci-dessus). L'erreur maximale attribuée à cette concentration finale est celle qui a été définie au paragraphe III.4.2 (sachant que les concentrations données par les différentes séries d'analyse entrent dans les limites d'erreur qui ont été définies).

#### IV.2.2.3.b. Analyse

##### IV.2.2.3.b.i Pour l'essai 1A

On observe une **différence** importante des courbes de  $\text{Cl}^-$  entre les 2 sorties. Si on regarde les barres d'erreurs on voit qu'elles ne se recoupent pas, et donc que le comportement des 2 sorties est réellement différent.

Pour les **bougies poreuses**, le nombre de prélèvements n'est malheureusement pas tout à fait suffisant, il est donc difficile de savoir si les courbes à 37 et 57 cm sont quasiment superposées (comme pour le deutérium) ou non (comme pour l'oxygène 18).

##### IV.2.2.3.b.ii Pour l'essai 1B

On observe également une différence entre les 2 sorties. Les barres d'erreur n'ont été tracées que pour une série afin de ne pas encombrer le graphique. On voit cependant que pour  $\text{Cl}^-$  (+/- 5 % d'erreur) cette différence pourrait ne pas être significative car les intervalles de confiance se recoupent presque. Pour  $\text{Br}^-$  (+/- 5%) en revanche, elle est supérieure aux erreurs. On peut donc penser que comme pour l'essai 1A, les 2 sorties ont un comportement réellement différent.

Par ailleurs, la **différence entre  $\text{Br}^-$  et  $\text{Cl}^-$**  est inférieure aux incertitudes. Nous ne prendrons donc pas en compte  $\text{Cl}^-$  pour les simulations qui vont suivre.

Pour les **cellules de prélèvement**, on observe le même comportement que l'eau deutérée.

##### IV.2.2.3.b.iii Pour les deux essais

Pour les deux essais, on observe une **traînée plus marquée** à la fin des courbes d'élution pour la sortie périphérique. Nous verrons au paragraphe IV.2.3.2.b que cela peut s'interpréter par la présence d'une région d'eau **immobile**, avec échange de solutés entre celle-ci et la région mobile.

Même si cette traînée semble être observable pour le **deutérium**, son existence est moins certaine. En effet, les incertitudes sur les concentrations de  $\text{Br}^-$  sont *relatives* (exprimées en %), alors que pour le deutérium, elles sont *absolues* (un  $\text{C}/\text{C}_0$  proche de zéro ne signifie pas une *concentration* proche de zéro). Par ailleurs, nous disposons de moins d'analyses dans la traînée pour  $^2\text{H}_2\text{O}$ , qui s'arrêtent pour un *temps créneau* de 890 h contre 1200 h pour  $\text{Br}^-$ .

Nous nous limiterons donc à  $\text{Br}^-$  pour la simulation avec le modèle CDE-MIM (paragraphe IV.2.3.2.b), même si cela empêche l'étude des différences de comportement vis-à-vis de l'échange entre les deux régions d'eau. Cette limitation est due au fait que les traînées sont peu marquées pour tous les traceurs, et que par conséquent, les incertitudes sont trop importantes.

#### IV.2.2.3.c. Taux de restitution

Les taux de restitution (bilans de masse) ont été calculés avec la méthode décrite au paragraphe IV.2.1. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous.



	Cl <sup>-</sup> , essai 1A	Cl <sup>-</sup> , essai 1B	Br <sup>-</sup> , essai 1B
sortie centrale	109 %	95 %	97 %
sortie périphérique	97 %	97 %	96 %
restitution totale	99 %	97 %	96 %

Les résultats sont légèrement plus faibles que pour le deutérium, mais au regard des incertitudes, ils sont comparables.

#### IV.2.2.4. COMPARAISONS ENTRE ANIONS ET ISOTOPES

La comparaison des traceurs anioniques et isotopiques est un des objectifs de ce travail. A l'essai 1B l'utilisation simultanée de 3 traceurs permet une comparaison précise.

On voit sur les courbes précédentes que la différence entre les 2 sorties semble être plus marquée pour les anions que pour le deutérium. On peut supposer que les interactions de charge sont différentes entre les 2 parties de sol qui correspondent aux 2 sorties, et qu'ainsi les isotopes, non chargés, ne les subissent pas.

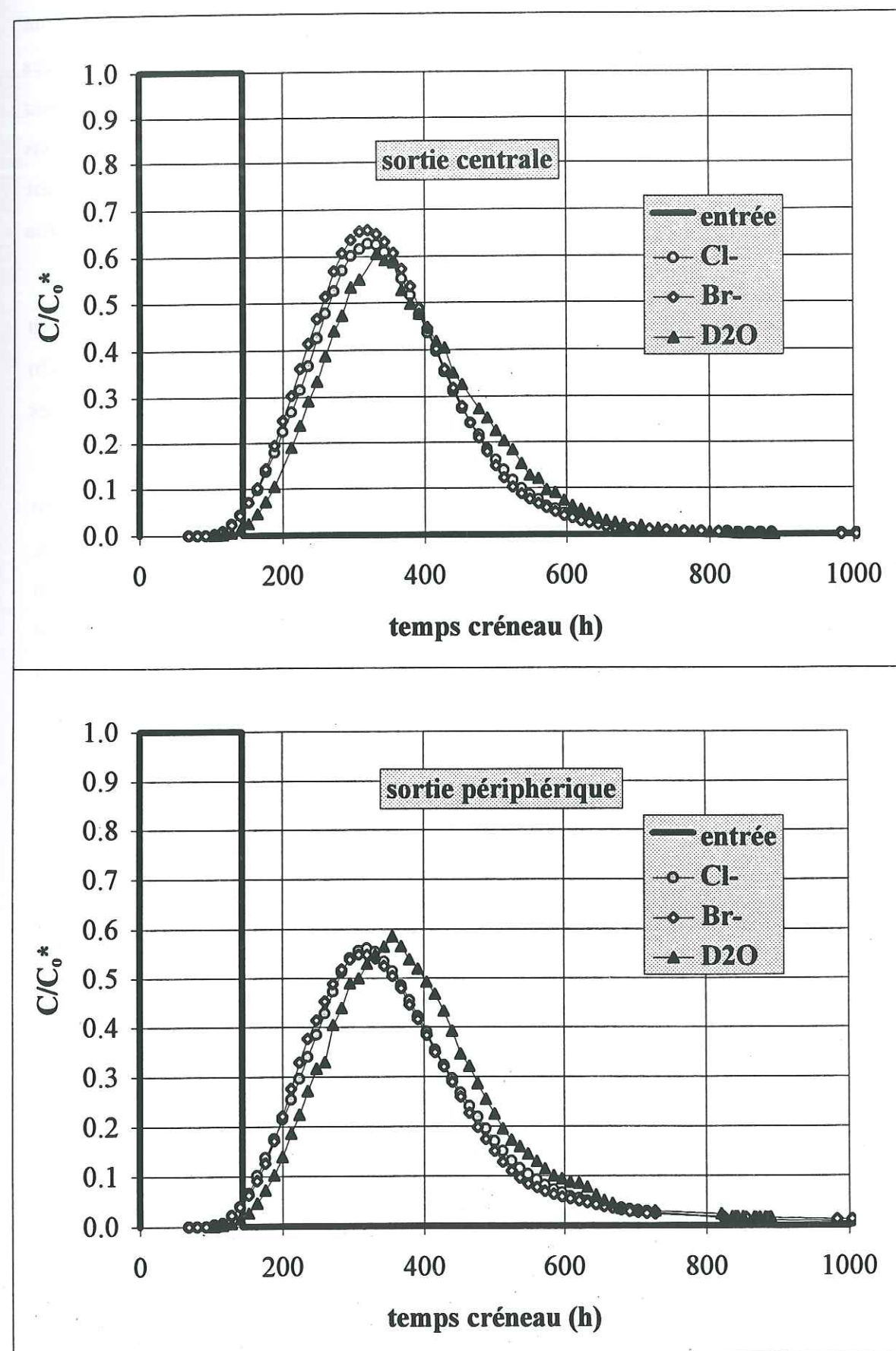
Apparemment les différences entre sorties diminuent entre l'essai 1A et l'essai 1B, ceci autant pour les isotopes que pour les anions. On peut supposer que l'écoulement de quantités importantes d'eau à travers le lysimètre, ou que la vitesse d'écoulement plus lente de l'essai 1B homogénéisent ses caractéristiques hydrodynamiques.

Comparons maintenant ces deux types de traceurs pour une même sortie. Nous avons tracé ensemble sur la Figure IV. 23, en concentrations normalisées, les courbes d'éluion de Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> et <sup>2</sup>H<sub>2</sub>O pour chaque sortie.

On observe une apparition plus précoce des anions par rapport à l'eau deutérée, ce qui s'explique par les mécanismes décrits au paragraphe II.1.4.1. L'étude quantitative est effectuée grâce à la modélisation au paragraphe IV.2.3.

Par ailleurs, si on compare les 2 anions, le léger décalage apparent est trop faible par rapport aux incertitudes pour permettre une comparaison. Il est néanmoins intéressant de vérifier ce que prévoit la (ou les) théorie(s) : si on considère que pour la même charge électrique l'ion Br<sup>-</sup> est plus volumineux, il a par conséquent une densité de charge inférieure. On pourrait alors s'attendre à un volume d'exclusion inférieur pour le brome que pour le chlore, ce qui aurait pour conséquence une apparition plus précoce de Cl<sup>-</sup>. Une autre source de décalage pourrait être due à l'échange d'anions : si un des 2 anions a plus d'affinité pour les (rares) sites d'échange, alors un décalage peut être observé si le nombre de sites est suffisant.

Figure IV.23 : comparaison de 3 traceurs, essai 1B





#### IV.2.2.5. IODURE

Les résultats de ce traçage sont reportés sur la Figure IV. 24. Les échantillonneurs n'ont malheureusement pas fonctionné pendant environ 3 jours, et de surcroît au moment du pic des courbes d'éluion. Les concentrations obtenues sont très faibles par rapport au créneau d'iode. Nous avons donc tracé sur la même figure, une comparaison en concentrations normalisées du bromure et de l'iode. On constate tout de suite que la restitution d'iode est loin d'être intégrale, sauf à considérer une traînée extrêmement longue à l'arrière de la courbe d'éluion.

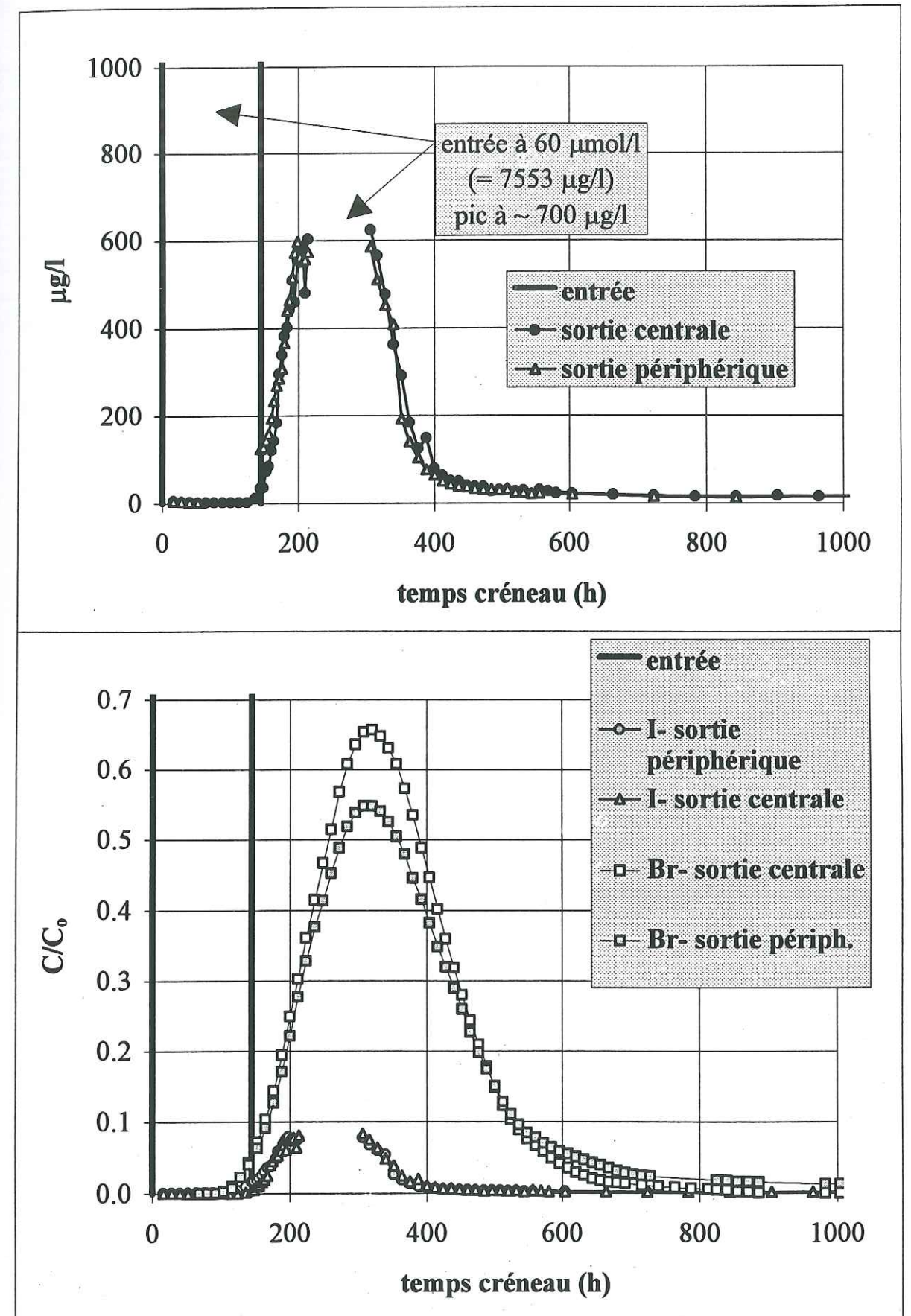
Les **taux de restitution** (bilans de masse) ont été calculés avec la méthode décrite au paragraphe IV.2.1. La lacune du pic a été interpolée de manière minimale et maximale. On obtient **12 % de restitution** totale pour l'hypothèse basse et **13 %** pour l'hypothèse haute (les valeurs pour les deux sorties séparées sont les mêmes).

Les courbes de bromure et d'iode sont issues de 2 créneaux différents. Nous les avons néanmoins superposées en prenant pour abscisses les temps à partir du début des 2 créneaux, qui ont la même durée, à une heure près. Les débits ne sont pas exactement les mêmes pendant l'éluion de ces 2 créneaux (voir paragraphe IV.1.1) mais les différences sont assez faibles pour que les courbes soient qualitativement comparables (pour une comparaison plus précise, il faut tracer les courbes en fonction des volumes écoulés).

Comment expliquer l'allure des courbes d'iode ? **Garnier et al. (1985)**, observent une restitution de 58 % en nappe de craie, sans toutefois l'expliquer. **Bowman et al. (1984)**, observent de même une restitution plus faible que le brome : en laboratoire, pour des concentrations semblables, la restitution de l'iode n'est inférieure que de quelques %, mais sur le terrain, la quantité récupérée est inférieure à la moitié du brome. Ils expliquent ce phénomène par les potentiels d'oxydation très bas de cet anion, qui en milieu aérobie se transforme en une variété d'oxydes.

Ces phénomènes sont renforcés par la différence de concentration utilisée dans les créneaux : **13,1 mmol/l pour le brome** (et le chlore) et **60  $\mu\text{mol/l}$  pour l'iode**. Il suffit alors d'une rétention ou consommation (adsorption sur les extrémités des feuillets d'argile ou absorption par les micro-organismes) très faible pour que l'iode soit majoritairement retenu alors que l'influence des mêmes phénomènes sur le brome est invisible.

Figure IV.24 : I- aux sorties, essai 1B





### IV.2.3. SIMULATIONS

UNITES : DANS CE PARAGRAPHE, LES UNITES DE TEMPS SERONT TOUJOURS EXPRIMEES EN HEURES, ET LES DISTANCES EN CENTIMETRES. LES COEFFICIENTS DE DISPERSION D SONT DONC EN CM<sup>2</sup>/H.

#### IV.2.3.1. TEMPS DE TRANSFERT - FRACTION MOBILE

Nous avons obtenu des courbes de concentration en fonction du temps. On peut, à l'aide de ces courbes, calculer un **temps de transfert expérimental moyen**  $\tau_{exp}$  des solutés dans le lysimètre de longueur L. Ce temps est donné par le rapport du moment d'ordre 1 et du moment d'ordre 2 de la courbe expérimentale. Les calculs ont été faits avec le logiciel *Mathcad*, après interpolation par fonction spline.

On peut aussi calculer un **temps de transfert théorique**  $\tau_{th}$ . Ce temps est donné par la relation :

$$\tau_{th} = L/v \quad \text{avec :} \quad v = q/\theta$$

Dans cette relation, v est la vitesse macroscopique moyenne de la solution (vitesse fictive), q est le flux de Darcy et  $\theta$  la teneur volumique en eau. Etant donné qu'on a utilisé un créneau de durée  $t_0$ , il faut soustraire  $1/2 t_0$  au temps de transfert. Nous avons reporté dans le tableau ci-dessous les différents temps de transfert obtenus pour les essais non destructifs. Les temps expérimentaux sont calculés pour les **courbes moyennées**.

	q	$\theta$	v	$\tau_{th}$	$\tau_{exp} Br$	$f=\theta_m/\theta$	$\tau_{exp} Cl$	$f=\theta_m/\theta$	$\tau_{exp} H_2O$	$f=\theta_m/\theta$
essai 1A	0.148	0.248	0.597	251	/	/	206	0.82	/	/
essai 1B	0.105	0.253	0.415	361	288	0.80	292	0.81	318	0.88

La valeur de q est connue de manière assez précise, et celle de L (150 cm) encore plus précisément. Même si les mesures de teneur volumique en eau  $\theta$  sont moins précises, on sait qu'elles ne peuvent expliquer une telle différence entre le temps théoriques et expérimentaux. Il faudra donc considérer qu'une fraction de l'eau est immobile. On peut d'ores et déjà déduire une teneur en eau mobile  $\theta_m$  et une fraction mobile f par :

$$\theta_m = q \tau_{exp} / L \quad \text{et} \quad f = \theta_m/\theta$$

### IV.2.3.2. SIMULATIONS AVEC LES COURBES MOYENNEES

#### IV.2.3.2.a. Convection-Dispersion classique

Au paragraphe II.1.3.1.a, nous avons comparé les solutions de l'équation de convection-dispersion classique (CDE) pour deux conditions à la limite supérieure. Nous avons préféré la **condition de flux**, qui sera la seule à être utilisée dans ce paragraphe.

##### IV.2.3.2.a.i Bromure (essai 1B)

Le seul paramètre de CDE à déterminer est le coefficient de dispersion D (cm<sup>2</sup>/h). En effet, on connaît le flux de Darcy q (0,105 cm/h), la teneur en eau volumique  $\theta$  (0,253 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>), la durée du créneau  $t_0$  (143,8 h) et la longueur du lysimètre L (150 cm). Nous avons donc tout d'abord tenté de simuler la courbe d'éluion en ajustant D, mais le résultat n'est pas satisfaisant (Figure IV. 25). Sur le même graphe est tracé la meilleure simulation avec 2 paramètres : D et R ou D et  $\theta$ , ce qui revient au même. En effet, prendre un facteur retard différent de 1 revient à diviser D par R et multiplier  $\theta$  par R.

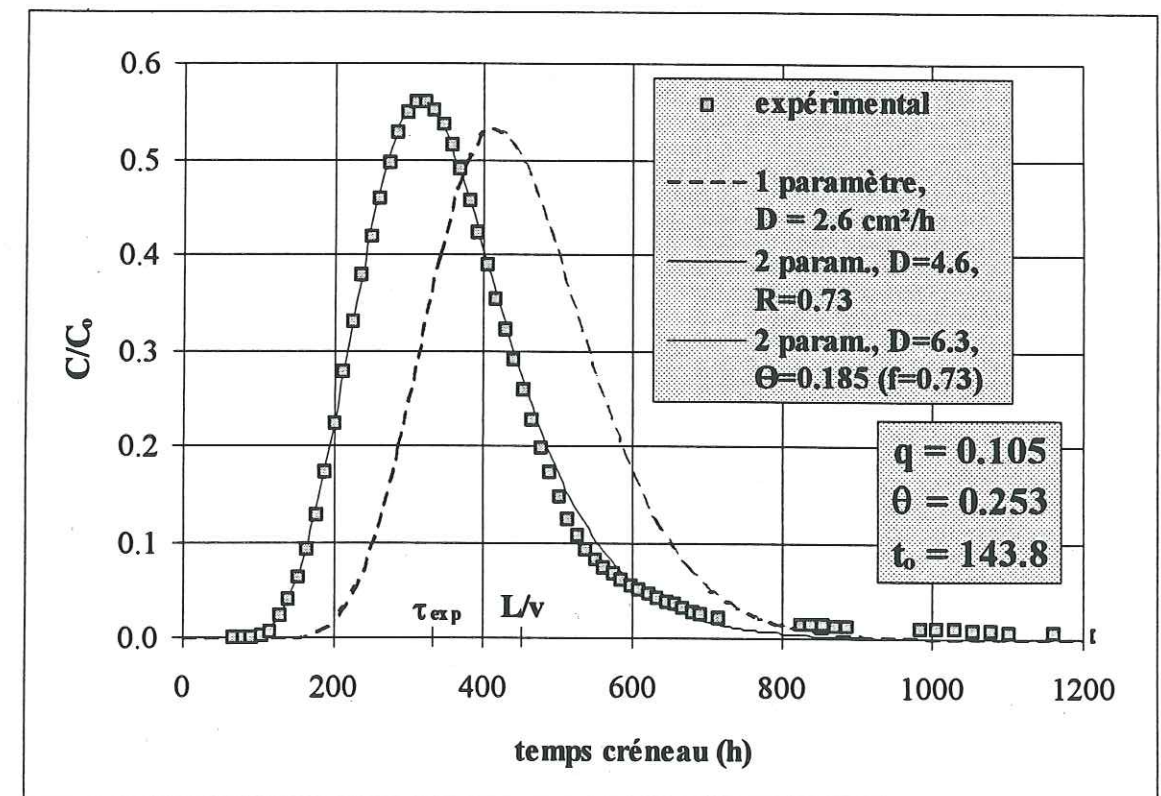


Figure IV. 25. : Br<sup>-</sup> moyen et CDE, essai 1B



#### IV.2.3.2.a.ii Deutérium (essai 1B)

Le même exercice que pour Br<sup>-</sup> est effectué pour l'eau deutérée (Figure IV. 26).

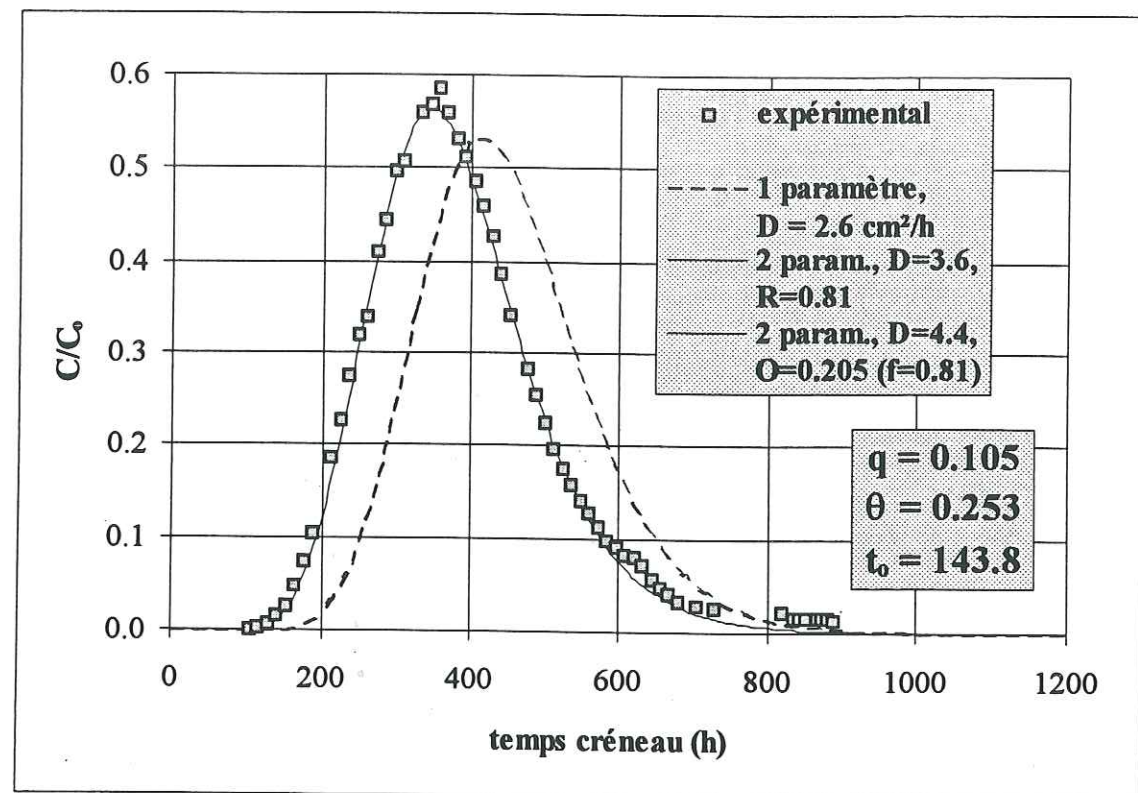


Figure IV. 26. : <sup>2</sup>H<sub>2</sub>O moyen et CDE, essai 1B

#### IV.2.3.2.a.iii Chlorure (essai 1A)

Pour l'essai 1A, on connaît le flux de Darcy  $q$  (0,148 cm/h), la teneur en eau volumique  $\theta$  (0,248 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>), la durée du créneau  $t_0$  (75,5 h) et la longueur du lysimètre  $L$  (150 cm). Le même exercice que précédemment est effectué pour Cl<sup>-</sup> (Figure IV. 27).

#### IV.2.3.2.a.iv Avance de Br<sup>-</sup> sur <sup>2</sup>H<sub>2</sub>O

Pour chiffrer avec CDE le décalage entre Br<sup>-</sup> et <sup>2</sup>H<sub>2</sub>O à l'essai 1B, nous avons pris le meilleur ajustement à 2 paramètres de l'eau deutérée ( $D = 4,4$  et  $\theta = 0,205$ ) comme référence. Cette référence sert ensuite à caler un **facteur retard** sur Br<sup>-</sup> (on aura  $R < 1$  puisque le bromure est en avance sur l'eau deutérée). Ceci revient à changer  $\theta$  et  $D$ .

On peut néanmoins supposer que le décalage n'est dû qu'à une teneur en eau différente (volume d'exclusion des anions). On peut alors, à partir de la même référence, **ne caler que la teneur en eau** (ce qui revient à avoir un  $D$  identique).

Les meilleurs ajustements obtenus avec les deux méthodes de comparaison sont tracés sur la Figure IV. 28 avec les courbes moyennes expérimentales de Br<sup>-</sup> et <sup>2</sup>H<sub>2</sub>O.

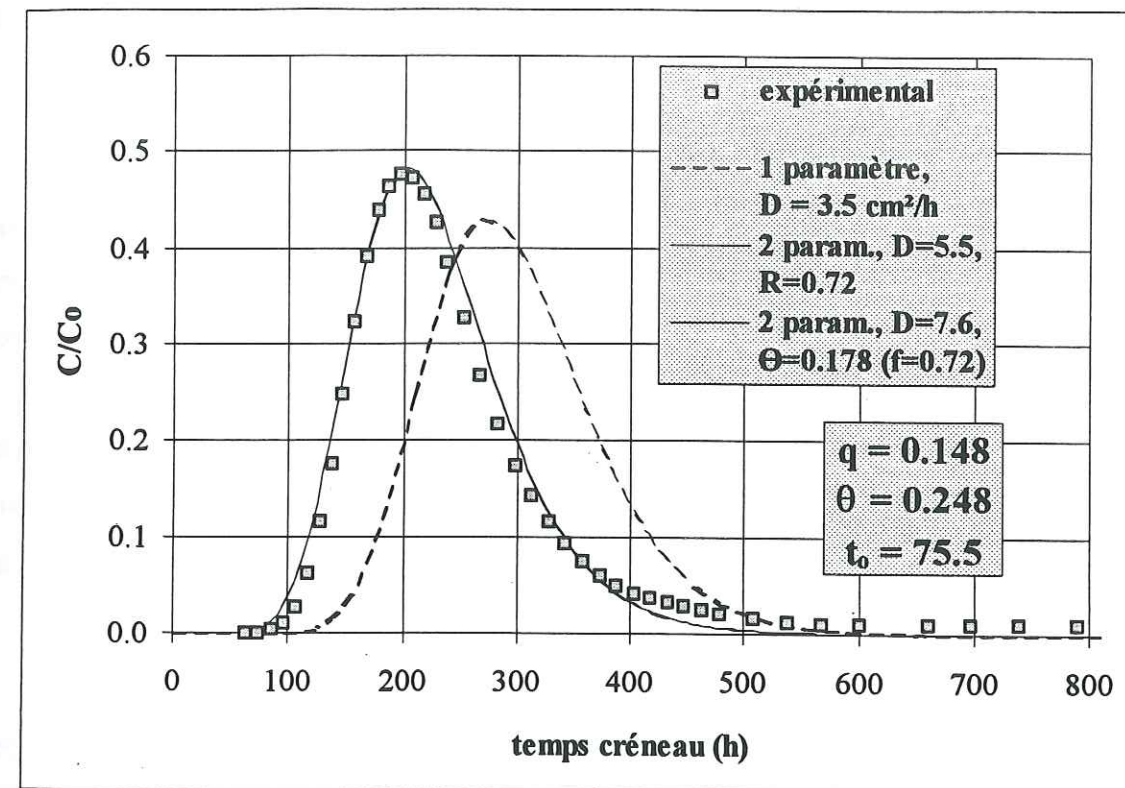


Figure IV. 27. : Cl<sup>-</sup> moyen et CDE, essai 1A

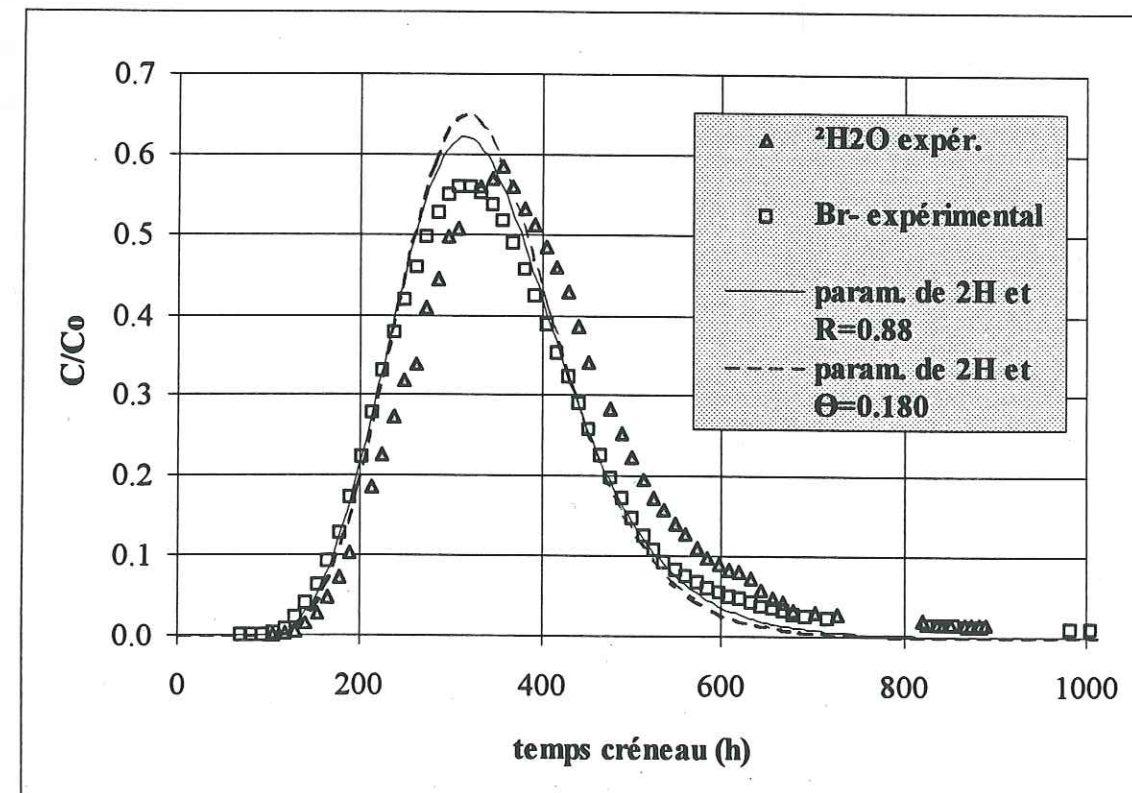


Figure IV. 28. : Avance de Br<sup>-</sup> sur <sup>2</sup>H<sub>2</sub>O moyen et CDE, essai 1B



L'utilisation d'un facteur retard semble être plus proche de la réalité. On remarque cependant qu'aucune des 2 méthodes n'est aussi satisfaisante que le calage de 2 paramètres.

Remarquons par ailleurs que si  $D = \lambda v = \lambda q / \theta$  (voir paragraphe II.1.3.2.a) alors diminuer  $R$  ou  $\theta$  revient au même (Buchter et al., 1995).

#### IV.2.3.2.b. Convection-Dispersion à deux régions d'eau et échange du 1<sup>er</sup> ordre

Le modèle à deux régions d'eau (mobile et immobile) et échange de solutés entre ces deux régions avec une cinétique du premier ordre sera noté ci-après "CDE-MIM". Nous avons indiqué au paragraphe IV.2.2.3.b.iii les raisons qui nous amènent à ne pas simuler les courbes de deutérium avec ce modèle. Il reste donc  $Cl^-$  pour l'essai 1A et  $Br^-$  pour l'essai 1B.

Nous disposons de 3 paramètres : le coefficient de dispersion  $D$ , ( $cm^2/h$ ), le taux d'échange  $\alpha$  ( $h^{-1}$ ), et la teneur en eau mobile  $\theta_m$ . La teneur en eau immobile  $\theta_{im}$  est donnée par la relation :  $\theta = \theta_m + \theta_{im}$ . Comme pour CDE, nous avons retenu la condition de flux à la limite supérieure.

##### IV.2.3.2.b.i Essai 1B (bromure)

Sur la Figure IV. 29 sont montrés les meilleurs ajustements pour  $Br^-$  à l'essai 1B. Le premier s'attache à reproduire le **sommet** de la courbe expérimentale, mais la traînée est sous-estimée. Le deuxième s'attache à reproduire la **traînée**, mais le sommet est sous-estimé. On observe cependant que le deuxième est plus cohérent au vu des incertitudes expérimentales représentées par les barres d'erreur. Ainsi, le choix pour la concentration d'entrée  $C_0$  de la valeur pesée aurait eu pour effet de quasiment annuler la différence observée au sommet. En fin de compte, les deux simulations sont peu différentes pour  $D$  et  $\theta_m$ , mais la valeur de  $\alpha$  est presque multipliée par 2.

##### IV.2.3.2.b.ii Essai 1A (chlorure)

Sur la Figure IV. 30 sont montrés les meilleurs ajustements pour  $Cl^-$  à l'essai 1A. La même approche qu'au paragraphe précédent a été utilisée. En revanche, les simulations sont moins satisfaisantes, aucune des deux n'étant compatible avec le sommet *et* la traînée. Par ailleurs, on observe une traînée plus marquée que pour l'essai 1B, avec un  $\alpha$  près de 3 fois plus élevé. Les phénomènes qu'on attribue à l'échange de solutés entre phases mobile et immobile sont donc plus marqués à l'essai 1A.

Les valeurs ajustées de  $\alpha$ , pour les 2 essais, sont nettement plus faibles que les valeurs de la littérature (Kookana et al. 1993, Jaynes et al. 1995).

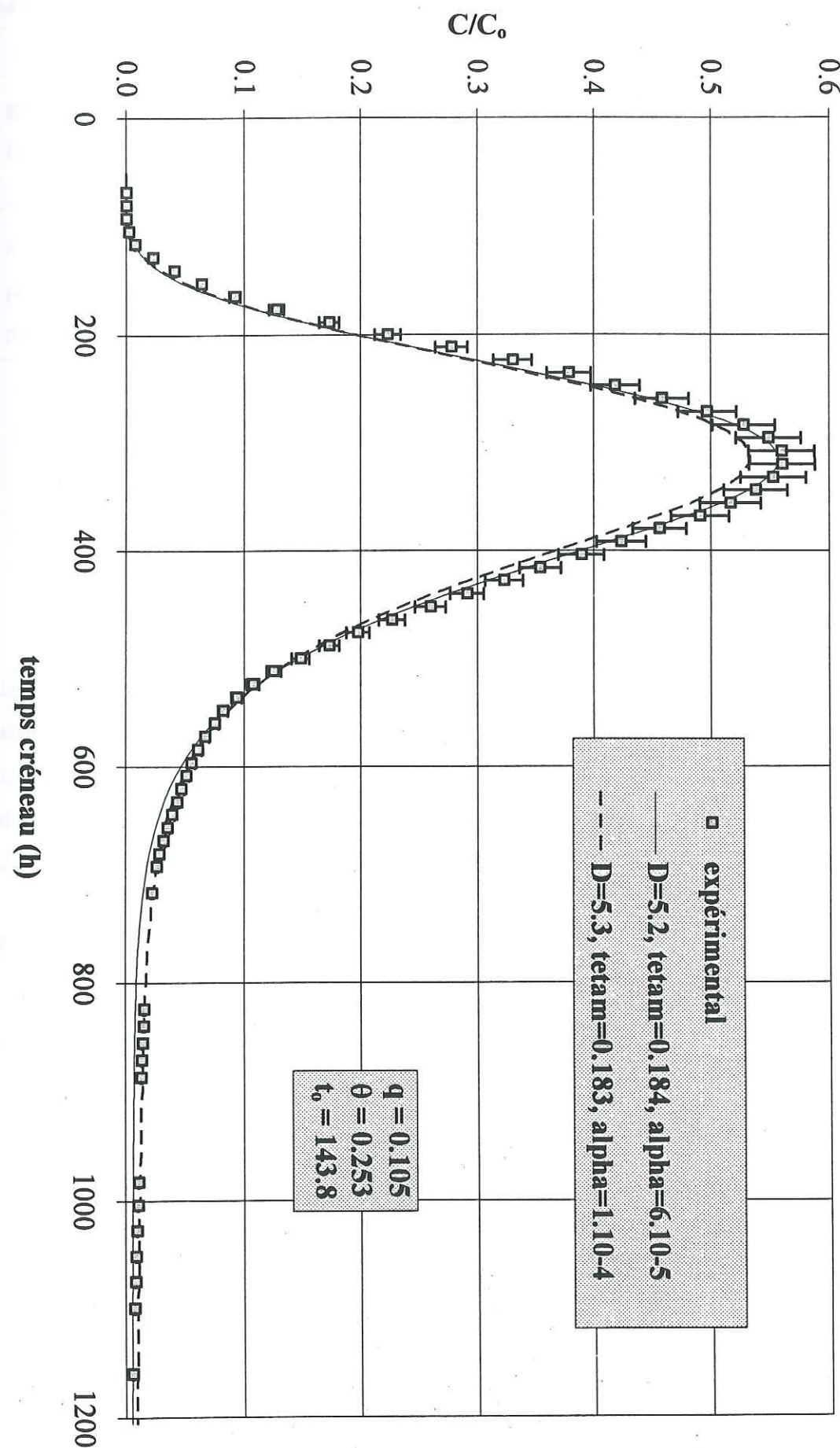


Figure IV.29 : Br- moyen et CDE-MIM, essai 1B



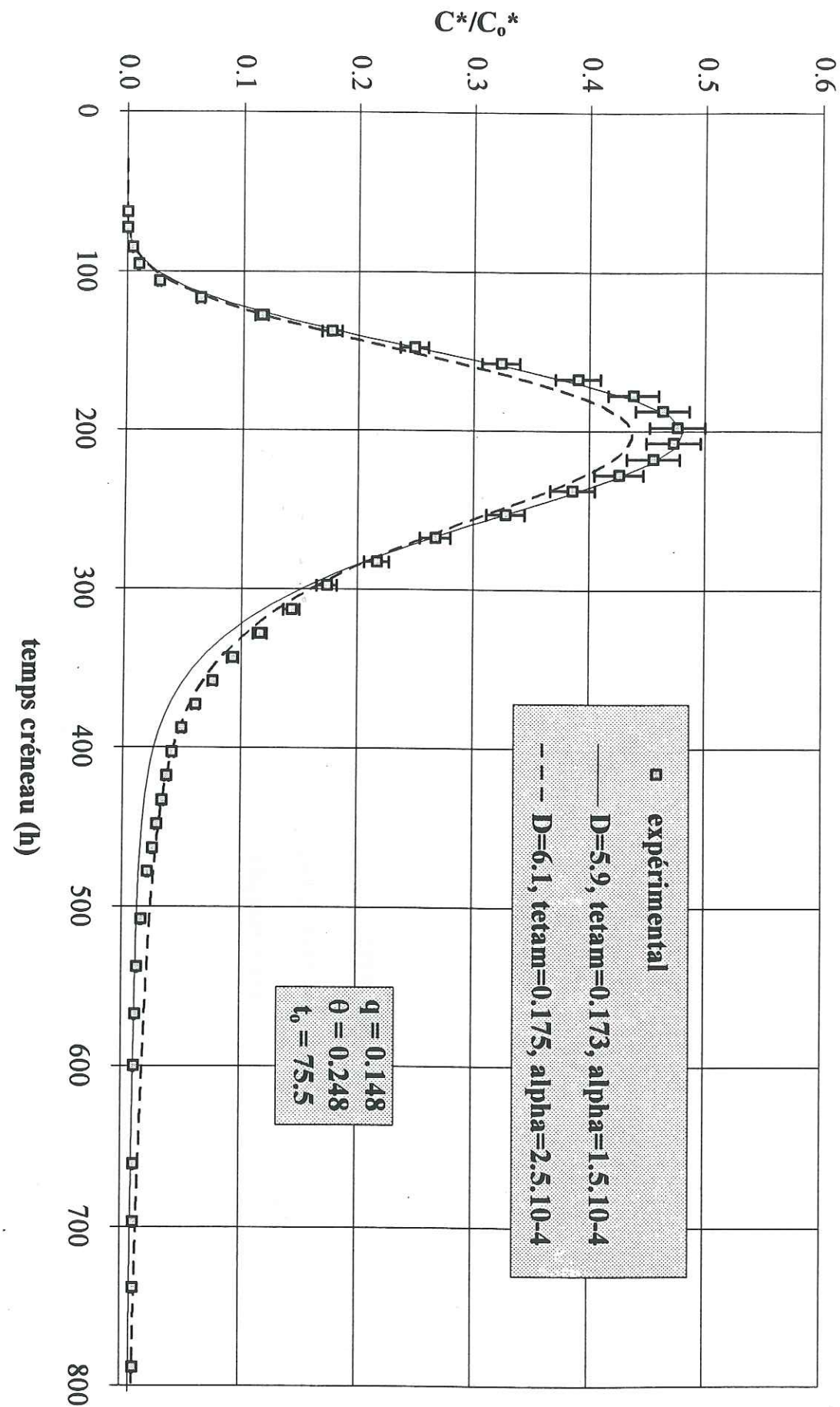


Figure IV.30 : Cl- moyen et CDE-MIM, essai 1A

#### IV.2.3.2.c. Modèles à fonction de transfert

Nous avons présenté au paragraphe II.1.3.3 les fonctions de transfert **lognormale** et **gamma**. Cette dernière a été exclue pour les simulations ci-après. Nous noterons CLT le modèle convectif à fonction de transfert lognormale.

Comme indiqué au paragraphe II.1.3.3, le modèle CLT fournit des simulations identiques à CDE. Nous avons ajusté le modèle CLT aux simulations CDE à 2 paramètres obtenues précédemment. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous, avec les paramètres CDE pour rappel.

	Cl <sup>-</sup> essai 1A	Br <sup>-</sup> essai 1B	<sup>2</sup> H <sub>2</sub> O essai 1B
$\mu$ (h)	5.198	5.582	5.682
$\sigma$ (h)	0.339	0.370	0.329
$\theta$ (ajustés, cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	0.178	0.185	0.205
D (cm <sup>2</sup> /h)	7.6	6.3	4.4

La calibration des 2 modèles à 150 cm de profondeur donne des résultats identiques, mais la **prévision à une profondeur différente** avec les paramètres calés donne des résultats significativement différents, ce qui permet de distinguer le modèle le plus approprié. Dans notre cas, nous ne disposons que d'une profondeur, ce qui nous empêche de faire cette discrimination. En revanche, au paragraphe IV.7.3.3 elle pourra être réalisée grâce aux profils de concentration de l'essai 2.

#### IV.2.3.2.d. Modèle IMPACT

Les traceurs permettent de tester et de comparer aux autres modèles la partie *hydrodynamique* du modèle IMPACT. Les paramètres de ce modèle, calés sur les traceurs anioniques, serviront de base pour ensuite ajouter des réactions chimiques dans le système hydrodynamique ainsi défini. Comme pour le modèle CDE, IMPACT n'a en toute rigueur qu'un seul paramètre, qui est le **nombre de mélangeurs en série J**. Ce nombre est dans certaines conditions équivalent au coefficient de dispersion D du modèle CDE (voir paragraphe II.1.3.4). Toutefois, J n'est dans notre cas pas assez élevé pour que la relation le liant à D soit totalement justifiée.



Par ailleurs, on peut, comme pour CDE, ajouter un 2<sup>e</sup> paramètre, qui est le volume de pore  $V_0$  exprimé en litres d'eau (teneur en eau pour CDE). La démarche suivie est par conséquent :

- on prend le  $V_0$  équivalent à la teneur en eau mesurée par sonde à neutrons, et on ajuste  $J$ .
- la présence d'eau immobile rend nécessaire l'utilisation d'un  $V_0$  plus petit. On prend alors la valeur de  $\theta$  calée avec CDE, on calcule le  $V_0$  correspondant, et on ajuste  $J$ .
- on simule l'expérience avec les 2 paramètres libres  $J$  et  $V_0$ .

#### IV.2.3.2.d.i Essai 1A

Les résultats de la démarche présentée ci-dessus sont tracés sur la Figure IV. 31 pour  $\text{Cl}^-$  à l'essai 1A.

Comme prévu, le volume mesuré par sonde à neutrons (410 litres) est trop élevé. Le volume calé par CDE (294 litres) avec un nombre de mélangeurs de 8, donne un meilleur résultat, toutefois légèrement décalé. Le meilleur résultat est obtenu avec  $V_0 = 310$  litres et  $J = 9$ , bien qu'il soit difficile de le préférer à celui qui est obtenu avec  $J = 8$ . Le nombre de mélangeurs étant obligatoirement entier dans la version d'IMPACT utilisée, la qualité des ajustements en pâtit. Les résultats sont moins précis qu'avec le modèle CDE.

#### IV.2.3.2.d.ii Bromure (1B)

Les résultats pour l'essai 1B sont comparés à  $\text{Br}^-$  sur la Figure IV. 32.

Ici aussi, le volume de pore "neutron" (418 litres) est trop élevé. De même, le  $V_0$  calé par CDE (305 litres) est trop faible. le meilleur résultat est obtenu avec  $V_0 = 325$  litres et  $J = 8$ , mais on peut faire les mêmes remarques que pour le chlorure. Toutefois, les ajustement sont plus corrects pour l'essai 1B, mais cette différence était aussi observée pour le modèle CDE. Nous avons remarqué un plus fort taux d'échange de solutés entre eau mobile et immobile pour l'essai 1A. Il faut probablement voir dans ce phénomène la raison des meilleures simulations de l'essai 1B.

Les simulations IMPACT avec réactions chimiques ne seront effectuées que pour l'essai 1B, en raison du problème du pic "naturel" de nitrates. Il est par conséquent heureux que les simulations IMPACT de l'hydrodynamique soient meilleures pour cet essai.

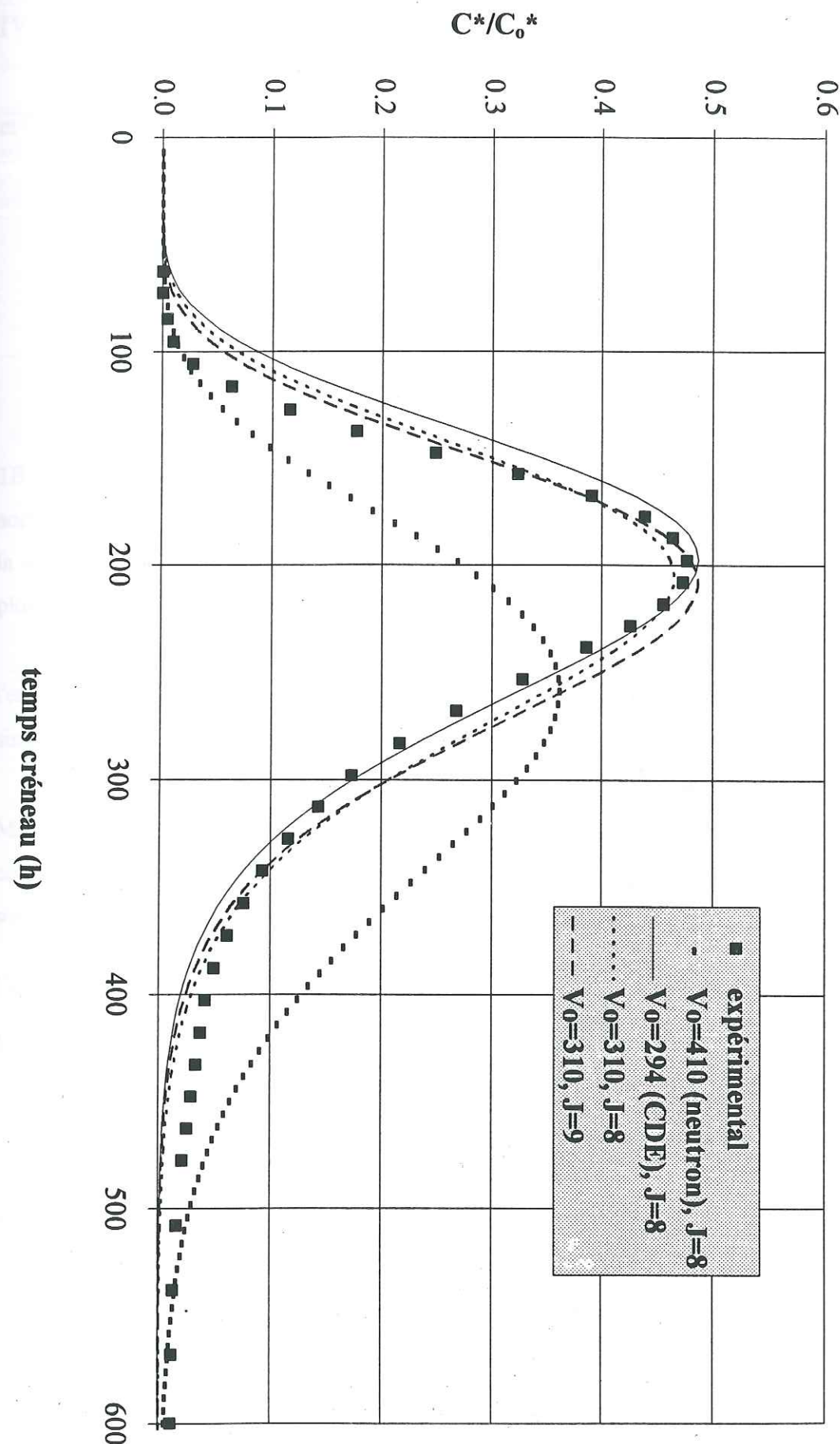


Figure IV.31 :  $\text{Cl}^-$  moyen et IMPACT, essai 1A



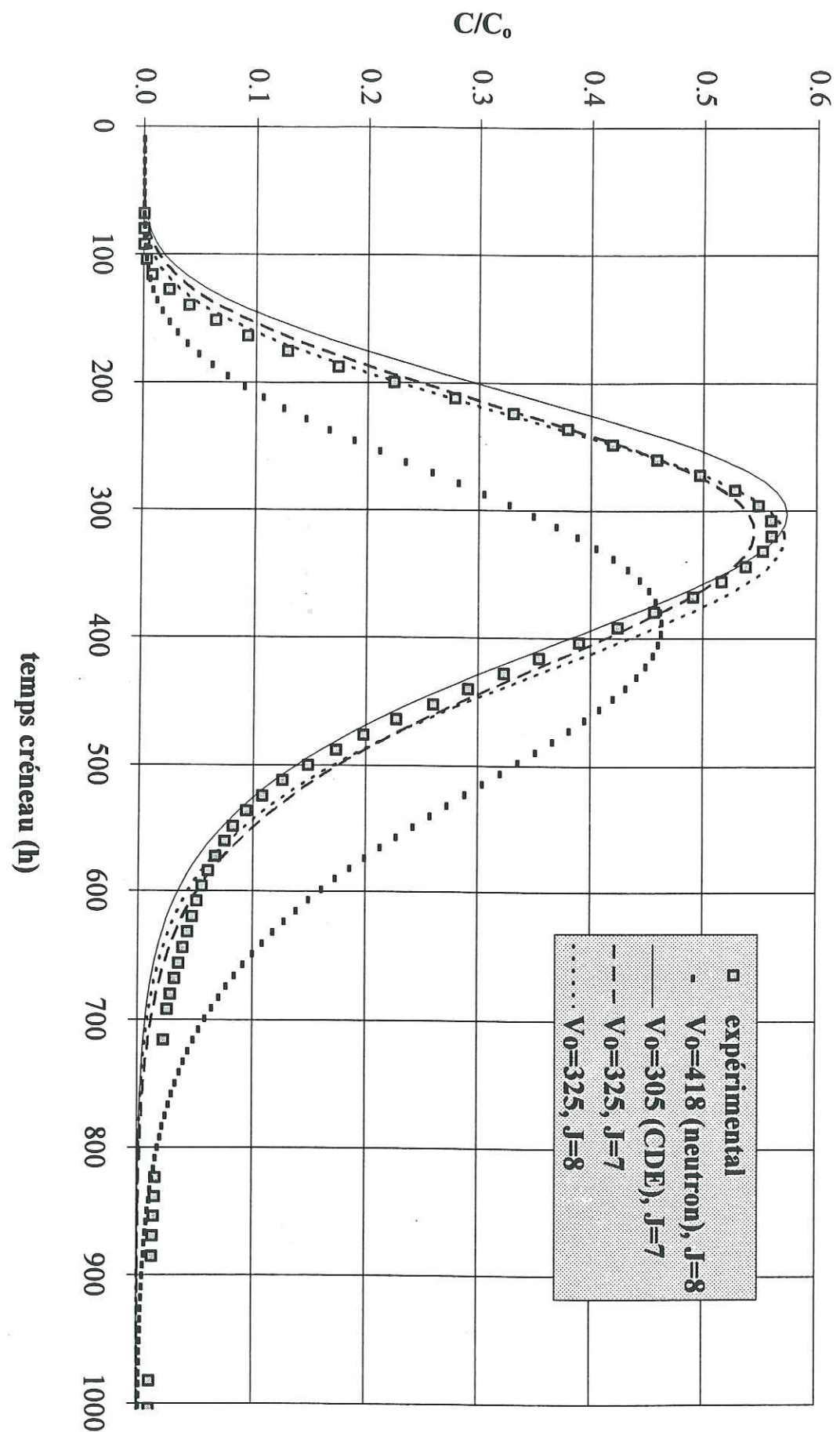


Figure IV.32 : Br- moyen et IMPACT, essai 1B

#### IV.2.3.3. COMPARAISON ENTRE LES DEUX SORTIES

Les comparaisons ci-dessous sont effectuées avec le modèle CDE, avec 2 paramètres ( $D$  et  $\theta$ ). Les résultats des simulations sont résumés dans le tableau ci-après.

	sortie centrale		sortie périphérique	
	$\theta$	$D$	$\theta$	$D$
Cl <sup>-</sup> essai 1A	0.170	5.5	0.178	8.3
Br <sup>-</sup> essai 1B	0.180	4.5	0.185	6.7
<sup>2</sup> H <sub>2</sub> O essai 1B	0.198	4.2	0.206	4.4

On n'observe pas de traînée significative pour les 2 traceurs à la **sortie centrale** de l'essai 1B. Ainsi, le modèle CDE les reproduit correctement. Pour l'essai 1A, la traînée existe à la sortie centrale, mais de manière moins marquée qu'à la sortie périphérique. Les paramètres de la sortie périphérique sont très peu différents de ceux des courbes moyennes, en raison de sa plus grande surface de drainage (83 % de la surface totale).

Les différences de **dispersion** entre sorties sont plus marquées pour les anions que pour l'eau deutérée. Les **décalages** entre sorties (représentés par les  $\theta$  ajustés) en revanche, sont similaires pour les 3 traceurs.

Nous n'avons pas effectué de comparaisons entre les deux sorties avec le modèle CDE - MIM. Pour la sortie centrale, ce modèle aurait donné des  $\alpha$  **peu significatifs**, étant donné que ce paramètre prend déjà des valeurs très faibles pour les courbes moyennes. De son côté, la sortie périphérique donnerait des résultats très proches des valeurs des courbes moyennées.

#### IV.2.3.4. COMPARAISON DES DEUX ESSAIS

1. Nous avons vu au paragraphe IV.2.2.4 que les différences de concentration entre les deux sorties étaient moins marquées pour l'essai 1B.
2. Nous avons vu au paragraphe IV.2.3.3.b.ii que les mécanismes décrits par l'échange entre eau mobile et immobile étaient plus marqués pour l'essai 1A.
3. Comparons maintenant les **dispersivités**  $\lambda = D/v$  des deux essais, pour le modèle CDE à 2 paramètres, avec Cl<sup>-</sup> à l'essai 1A ( $D = 7.6$ ,  $q = 0.148$ ,  $\theta = 0.178$  et  $v = q/\theta = 0.831$ ), Br<sup>-</sup> à l'essai 1B ( $D = 6.3$ ,  $q = 0.105$ ,  $\theta = 0.185$  et  $v = q/\theta = 0.568$ ) et <sup>2</sup>H<sub>2</sub>O à l'essai 1B ( $D = 4.4$ ,  $\theta = 0.205$ ,  $v = 0.512$ ). On obtient :

essai 1A : Cl<sup>-</sup> :  $\lambda = 9,2$  cm



essai 1B :  $\text{Br}^- : \lambda = 11,1 \text{ cm}$   $^2\text{H}_2\text{O} : \lambda = 8,6 \text{ cm}$

Ces valeurs sont élevées, si on les compare aux valeurs de la littérature : Gerritse et Singh (1988) trouvent des valeurs comprises entre 0,02 et 0,7 cm pour un sable en laboratoire, Ellsworth et al. (1996) entre 0,3 et 1 cm pour un limon fin, sur le terrain. Babel et al. (1995) en revanche, trouvent des valeurs comprises entre 10 et 18 cm pour un sable grossier dans un grande colonne remaniée, mais avec des vitesses très élevées.

Les nombres de Peclet  $P = vL/D$  sont les suivants :

essai 1A :  $\text{Cl}^- : P = 16,4$

essai 1B :  $\text{Br}^- : P = 13,5$   $^2\text{H}_2\text{O} : P = 17,4$

Etant donné ce qui a été dit au paragraphe II.1.3.4, les valeurs sont trop faibles pour avoir l'équivalence entre le modèle discret et le modèle de convection-dispersion.

### IV.3. AZOTE

L'azote est présent dans le sol sous de nombreuses formes, et il y subit des réactions de (bio)transformation. Il faut donc prendre des précautions pour toute étude concernant cet élément dans les sols (voir paragraphe II.1.4.5.b). L'azote a été utilisé pour les 2 essais sous la forme  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Les concentrations sont obtenues selon la même procédure que pour les chlorures et bromures au paragraphe IV.2.2.3.a (concentrations normalisées, soustraction du bruit de fond, analyses répétées). Les concentrations  $C_0$  obtenues pour les créneaux sont données par le tableau ci-dessous. Le bruit de fond en nitrates (eau de la nappe) est de 43 mg/l pour l'essai 1A et de 41 mg/l pour l'essai 1B. Les concentrations en ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) de l'eau de la nappe sont inférieures à 0,1 mg/l.

mg/l	$\text{NO}_3^-$ essai 1A	$\text{NO}_3^-$ essai 1B
$C_0$ analysée moyenne	245 +/-22	415 +/-37
$C_0^*$ analysée moyenne	202 +/-22	374 +/-37
volume d'eau	155 +/-4	203.5 +/-4
$C_0$ pesée	194 +/-4	388 +/-8
$C_0^*$ finale	198	381

Pour les 2 essais, les analyses de  $\text{NH}_4^+$  n'ont jamais donné de concentrations significatives dans les eaux de drainage ou dans les bougies poreuses. L'ammonium apporté a donc été intégralement retenu ou transformé (à la limite de détection analytique près).

### IV.3.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Pour l'essai 1A, le temps de lessivage des nitrates présents dans le sol avant l'essai a été sous-estimé, et par conséquent les courbes d'éluion des nitrates du créneau sont superposées à celles des nitrates de la solution initiale, produits par le sol. De plus, la quantité d'azote appliquée pour l'essai 1A est d'environ la moitié de l'essai 1B. Les résultats sont tracés sur la Figure IV. 33 pour les 2 sorties de l'essai 1A, et sur la Figure IV. 34 pour les bougies poreuses, en concentrations normalisées pour la comparaison avec le chlorure.

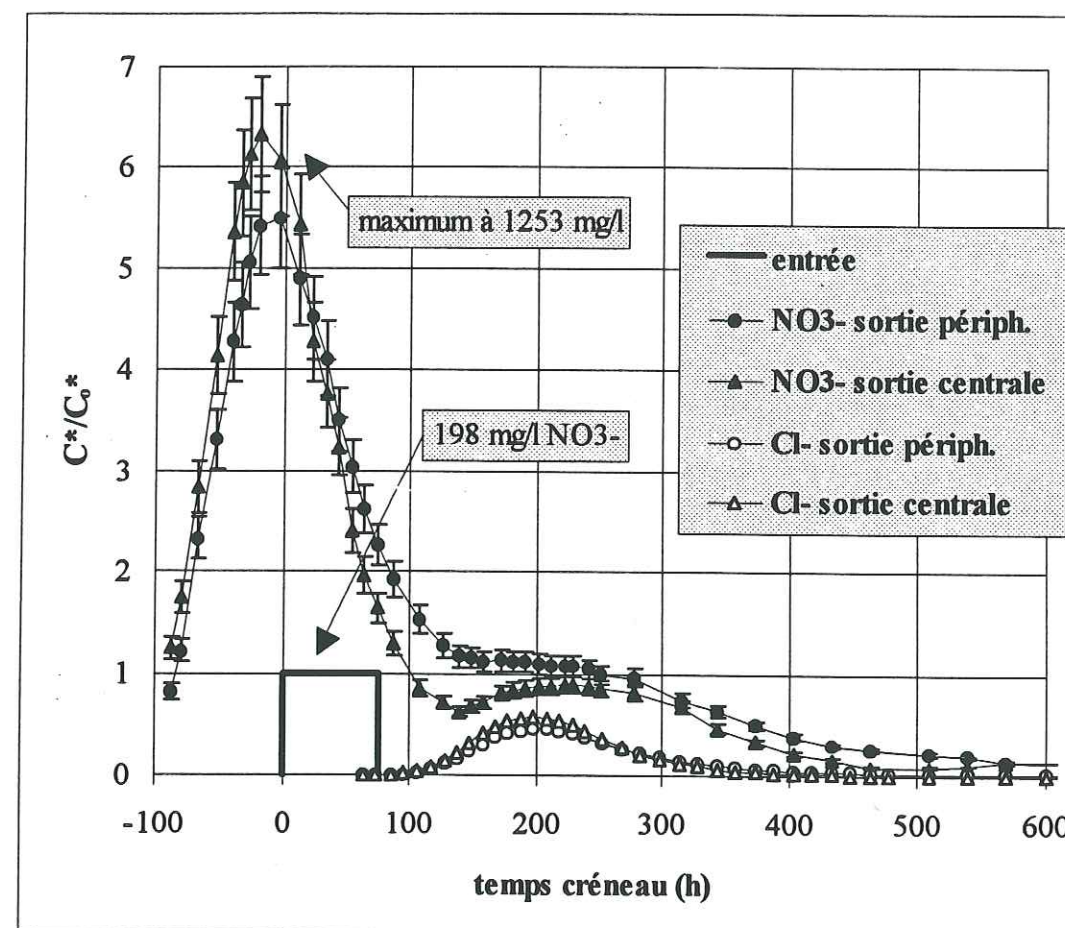


Figure IV. 33. :  $\text{NO}_3^-$  aux sorties, essai 1A

Pour l'essai 1B, le temps nécessaire au lessivage initial a été quasiment respecté, et la quantité d'azote apportée est approximativement la même que pour la fertilisation du maïs de la parcelle dont est issu le lysimètre. Les résultats sont tracés sur la Figure IV. 35 avec le bromure en comparaison, et sur la Figure IV. 36 pour les bougies poreuses. Les barres d'erreur



n'ont été tracées que pour une courbe, par souci de clarté. L'extrapolation de la traînée du premier pic de la sortie périphérique servira au calcul du taux de restitution ci-après.

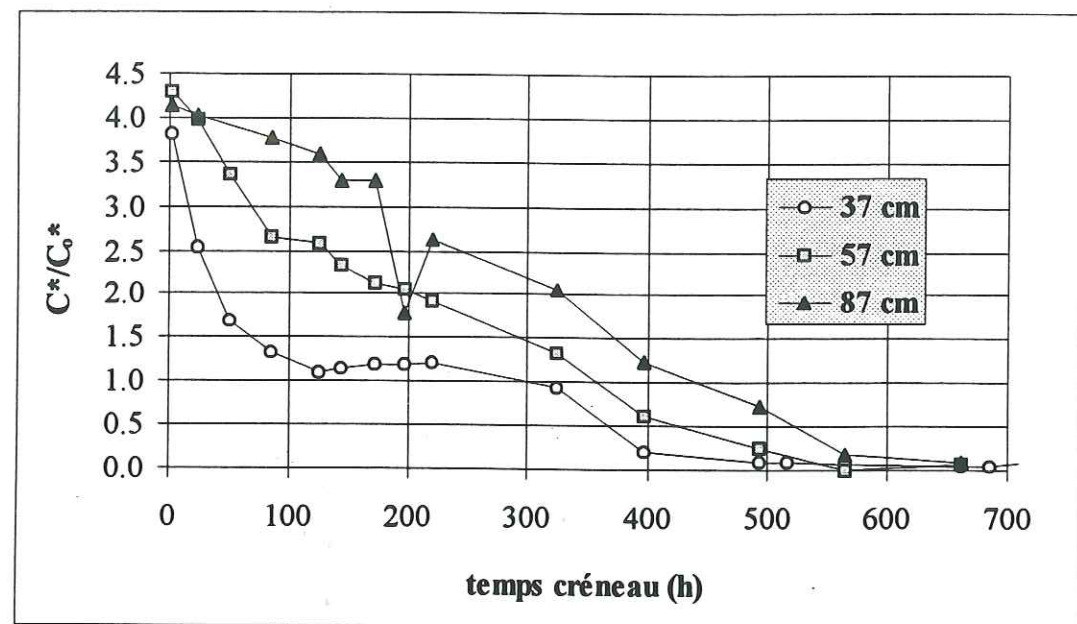


Figure IV. 34. : NO<sub>3</sub><sup>-</sup> bougies poreuses, essai 1A

On constate qu'à l'essai 1A la quantité de nitrates initialement contenus dans le sol est beaucoup plus importante que pendant l'essai 1B. Etant donnée la courte durée qui sépare les deux essais (3 mois), il y a eu une production moins importante que pendant les 19 mois d'attente du lysimètre sous le chapiteau avant le premier essai.

Par ailleurs, lorsqu'on compare les deux sorties, on observe le même phénomène que pour les traceurs : les courbes sont plus dispersées à la sortie périphérique qu'à la sortie centrale. Même si pour les nitrates les imprécisions sur les concentrations sont élevées et que par conséquent les intervalles de confiance des deux courbes se recoupent presque, on peut considérer que ce phénomène est significatif.

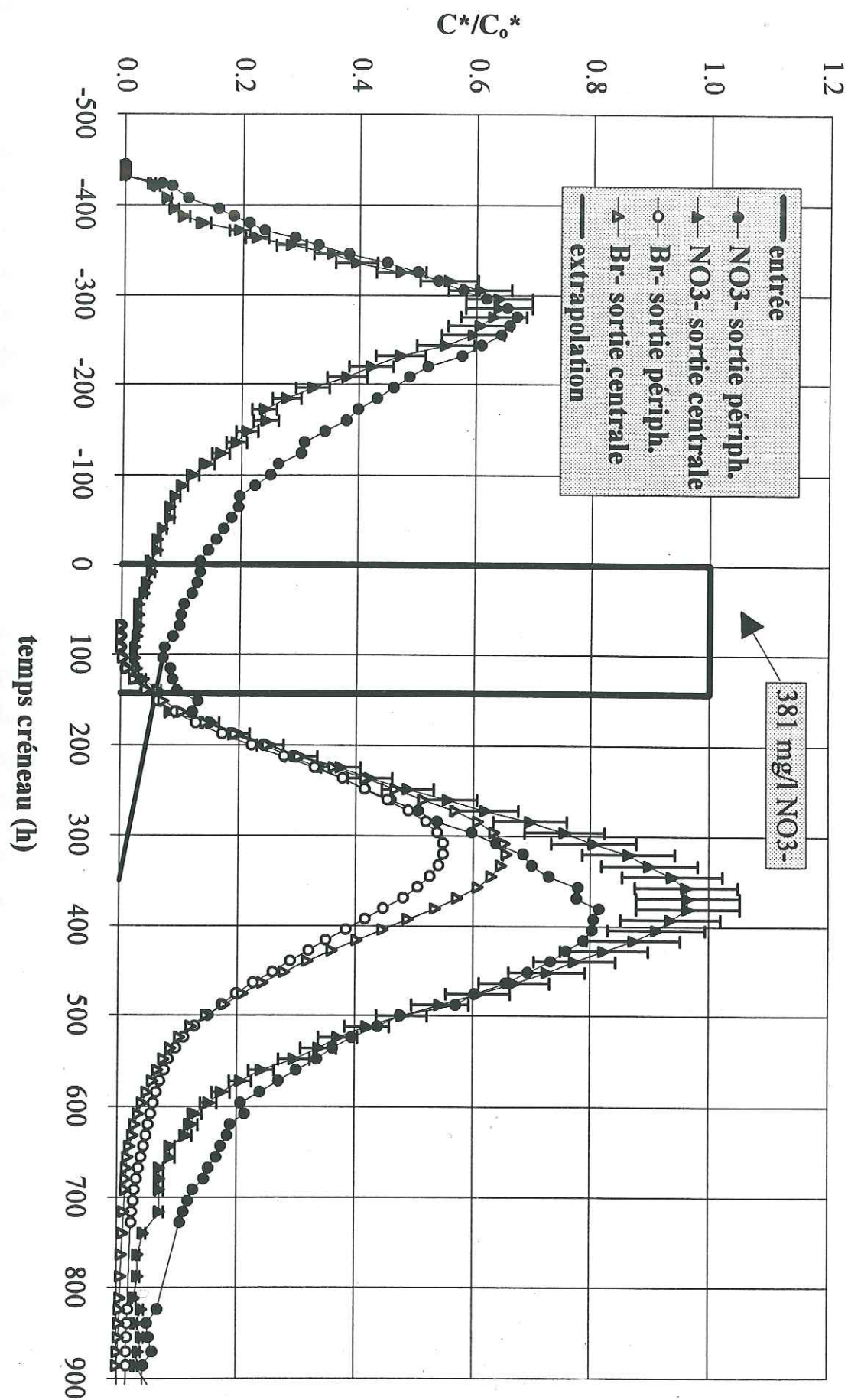


Figure IV.35 : NO<sub>3</sub><sup>-</sup> aux sorties, essai 1B



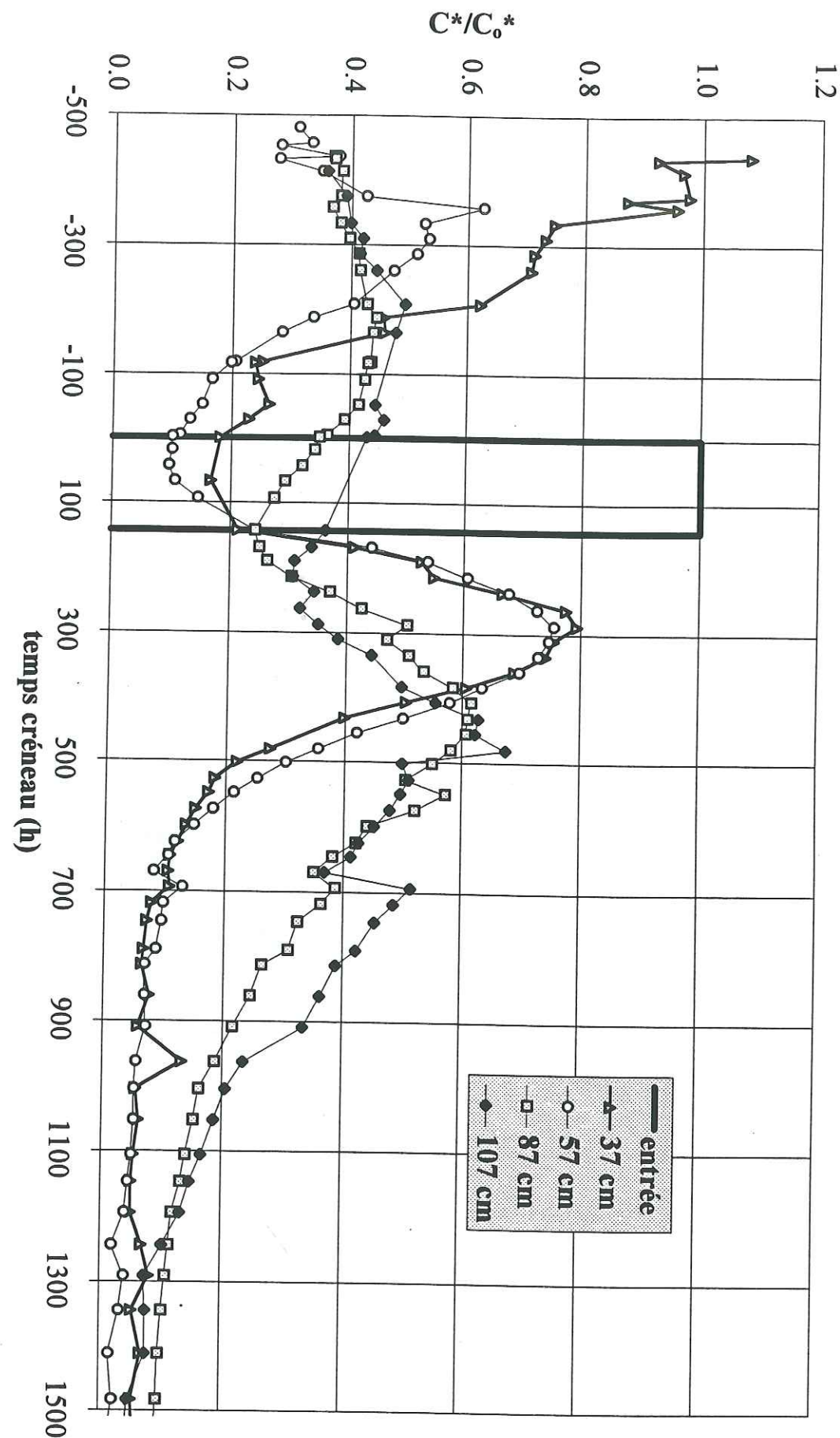


Figure IV.36 : NO<sub>3</sub>- dans les bougies poreuses, essai 1B

#### IV.3.2. TAUX DE RESTITUTION

Si on compare les nitrates au brome pour l'essai 1B, on constate que les courbes de nitrates ont une superficie beaucoup plus importante que celles du brome. Le calcul des **taux de restitution** (bilans de masse) permet de chiffrer ce phénomène. Ils ont été calculés avec la méthode décrite au paragraphe IV.2.1. Néanmoins, pour la sortie périphérique, la courbe d'éluion des nitrates non issus du créneau se **superpose** en partie à celle des nitrates apportés, ce qui ne facilite pas le calcul. En extrapolant la partie descendante du premier pic, on arrive à estimer la surface qu'il faut soustraire au deuxième. L'extrapolation retenue est représentée sur le graphique de la Figure IV. 35. On obtient les taux suivants après soustraction de la traînée extrapolée :

**sortie centrale : 172 %**  
**sortie périphérique : 178 %**  
**restitution totale : 177 %**

Ces taux élevés ne peuvent s'expliquer sans l'intervention d'une réaction de **production de nitrates**. Les nitrates issus de la production du sol (minéralisation de la matière organique), présents dans le lysimètre initialement, ont été lixivés intégralement *avant* le début du créneau, hormis la partie descendante de la courbe évoquée ci-dessus. Les excès de nitrates restitués *après* le créneau sont donc directement liés aux apports du créneau. Deux explications sont alors possibles :

- l'apport des nitrates et minéraux du créneau a stimulé la capacité de minéralisation du sol.
- l'ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup> du créneau a été nitrifié (transformé en nitrates) dans le sol.

La première hypothèse est peu probable, dans la mesure où la minéralisation est un processus long de dégradation de molécules complexes (acides humiques, matière organique), et que la stimulation supposée serait d'une durée de l'ordre de 200 heures (une semaine). La deuxième hypothèse sera donc retenue pour expliquer la majeure partie de ce phénomène.

#### IV.3.3. MINERALISATION

Il est intéressant de connaître la capacité qu'a le sol de produire des nitrates (minéralisation de la matière organique) dans les conditions de nos expériences. Les résultats sont montrés dans le **tableau** ci-après. L'unité utilisée est le kg d'azote par hectare (kg N / ha),



qui est d'usage en agriculture pour les fertilisations. Les calculs supposent qu'il n'y a pas de consommation d'azote (par des plantes par exemple) et qu'il n'y a pas de dénitrification.

- La quantité totale de nitrates lixiviés est calculée comme les bilans de masse précédents, en incluant les nitrates non issus des créneaux.
- La minéralisation est calculée en soustrayant l'apport de  $\text{NO}_3\text{NH}_4$ .
- La somme minéralisation + nitrification est la quantité d'azote lixiviée qui n'a pas été apportée sous forme nitrate. Cette somme est obtenue en soustrayant à la lixiviation totale l'apport de  $\text{NO}_3^-$ .
- Le drainage total d'eau est indiqué dans la dernière colonne.

Pour les calculs, toutes les concentrations sont corrigées du bruit de fond (eau de la nappe). Pour l'essai 2, les quantités lixiviées comprennent les nitrates issus des échantillons de sol (cela suppose que tous les nitrates des échantillons de sol seraient parvenus aux sorties du lysimètre si l'essai avait continué).

unité :	apport $\text{NO}_3^-$	apport $\text{NO}_3\text{NH}_4$	lixiviation totale	minéralisation	minéralisation + nitrification	drainage (mm d'eau)
essai 1A	47.6	95.2	671.6	576.5	624.1	1173
essai 1B	137.3	274.6	420.6	146.1	283.4	2266
essai 2	103.1	206.2	269.2	62.9	166.1	590
TOTAL	288	576	1361	786	1073	4029

Pour comparaison, les doses de fertilisation utilisées sur les parcelles avoisinant le lysimètre sont de l'ordre de 260 kg N / ha (Kengni, 1994). La pluie annuelle moyenne sur le site est de 917 mm.

On constate que la plus grosse partie de la minéralisation a eu lieu avant le premier essai. En effet, le lysimètre a passé 19 mois sous le chapiteau avant le premier essai, sans subir de pertes par lixiviation. Kengni (1994), indique qu'en conditions naturelles, pour ces parcelles cultivées en maïs, la minéralisation atteindrait 150 kg N / ha par an. La minéralisation totale obtenue sur nos 3 essais correspondrait alors à 5 années "naturelles". La précipitation totale correspond à 4,4 années moyennes. Cependant, la majeure partie de la minéralisation du lysimètre a eu lieu sans apport d'eau. Il faut noter par ailleurs que le lysimètre n'a pas reçu d'apports organiques (lisiers, débris végétaux...) depuis le début de son existence, ce qui n'est pas le cas des parcelles cultivées.

#### IV.3.4. SIMULATION (ESSAI 1B)

Sur la Figure IV. 37 ont été tracées les courbes expérimentales moyennes en  $\text{Br}^-$  et  $\text{NO}_3^-$  de l'essai 1B. La courbe de nitrates est corrigée de la traînée du premier pic, non représenté ici.

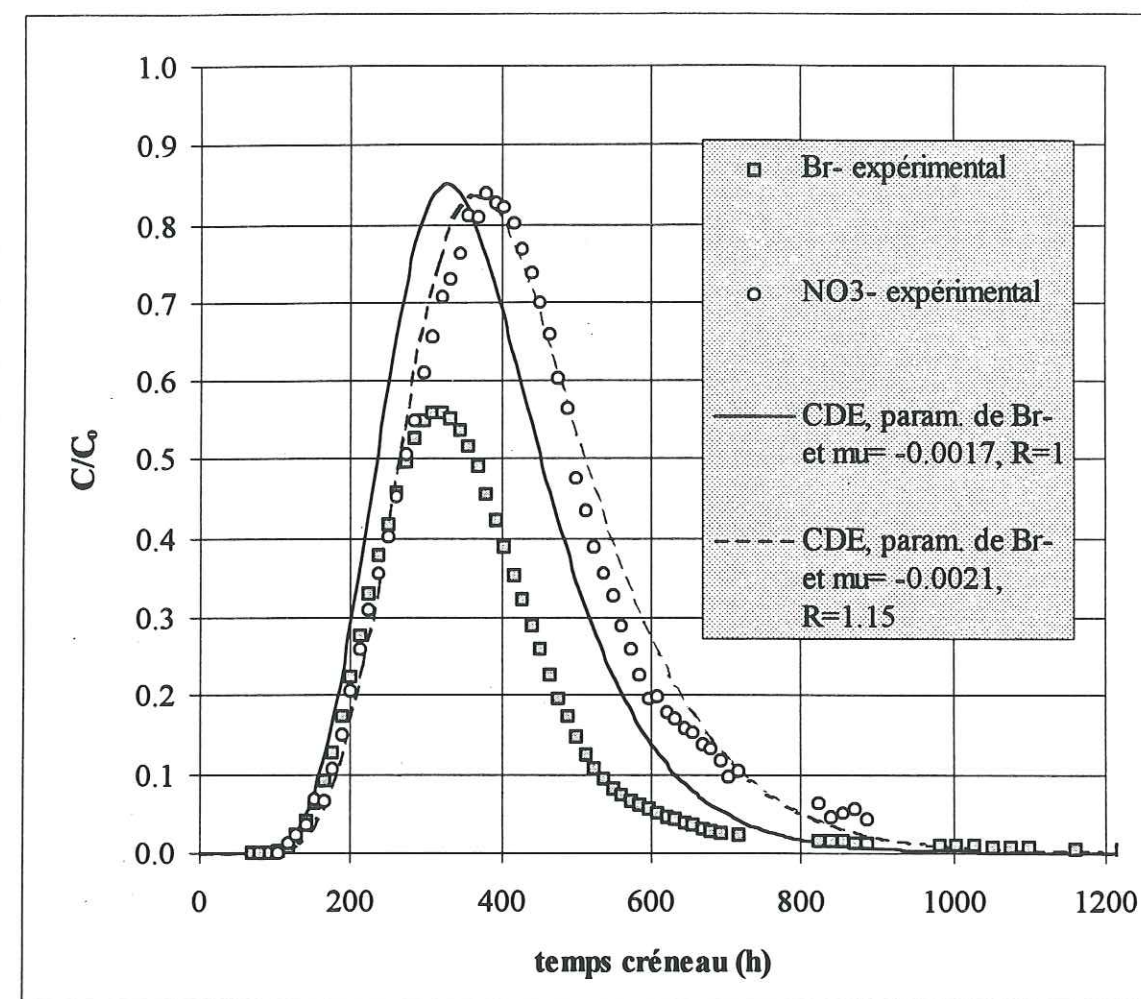


Figure IV. 37. :  $\text{NO}_3^-$  moyen et CDE, essai 1B

Pour simuler la "production" de nitrates observée, la solution d'une production d'ordre zéro (paragraphe II.1.5.1) n'est pas appropriée, car elle calcule une production constante en tout point de la colonne, indépendamment de la concentration de nitrates. Le résultat est un bruit de fond constant, ce qui n'est pas le cas de notre expérience.

La production du premier ordre (avec un  $\mu < 0$ ,  $\mu$  en  $\text{h}^{-1}$ ) est plus appropriée, car elle est proportionnelle à la concentration de nitrates. La première simulation consiste donc à prendre les paramètres calés sur la courbe moyenne de  $\text{Br}^-$  ( $D = 6,3$  et  $\theta = 0,185$ ) et à



introduire le terme de production dans CDE, sans facteur retard ( $R = 1$ ). Nous retenons les paramètres de  $\text{Br}^-$  et pas ceux de  $^2\text{H}_2\text{O}$  car le comportement hydrodynamique de  $\text{NO}_3^-$  est plus proche de l'anion traceur que de l'isotope de l'eau.

Quelle que soit la valeur de  $\mu$ , il reste un décalage entre expérience et modèle. On introduit alors un paramètre supplémentaire en faisant varier le facteur retard  $R$ . La combinaison  $R = 1,15$  et  $\mu = -0,0021 \text{ h}^{-1}$  semble donner un résultat correct.

On peut donc supposer que la nitrification n'est pas une réaction qui a entièrement lieu en solution, car alors le résultat sans facteur retard serait plus approprié. L'ammonium passe donc au moins en partie par une adsorption avant d'être nitrifié, sachant qu'avec les taux de restitution expérimentaux, la nitrification n'est pas complète (sauf à considérer une dénitrification plus importante que prévu). L'ammonium étant considéré comme une molécule fortement retenue dans les sols, il n'est pas surprenant qu'il soit adsorbé avant d'être nitrifié. La nitrification étant un processus biologique, l'état adsorbé est plus favorable à l'absorption par les bactéries.

La simulation n'a été effectuée que sur le deuxième pic de l'essai 1B. Il serait néanmoins possible de calculer le profil initial de concentration de nitrates en fonction de la profondeur, par la simulation des pics "naturels" des deux essais.

## IV.4. pH (ESSAI 1B)

### IV.4.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Comme nous l'avons dit précédemment, les concentrations en  $\text{H}^+$  sont assez faibles pour être négligées dans les calculs de bilans de charges, même s'ils peuvent avoir une influence réelle sur les phénomènes observés. Pour cette raison le pH est traité à part.

Nous avons effectué les mesures de pH au laboratoire pour un nombre d'échantillons moins important que les autres analyses chimiques, et uniquement pour l'essai 1B. Les mesures ont été faites avec deux appareils différents (pH-mètre *METTLER 340*, et pH mètre *ORION RESEARCH 701A*), sur des intervalles qui se recoupent, ce qui permet une comparaison. Les mesures du premier seront notées "pH'" et celles du second "pH" sur les courbes.

Sur la Figure IV. 38 sont tracées les courbes de pH pour les deux sorties de l'essai 1B, avec  $\text{Br}^-$  et  $\text{HCO}_3^-$  (unités non précisées, voir paragraphe IV.5) en vis-à-vis pour se repérer.

Au paragraphe III.3.3.6, l'incertitude des mesures est indiquée comme étant de  $\pm 0,1$  pH. Ceci est valable pour des solutions tamponnées peu influencées par les équilibres carboniques décrits au paragraphe II.1.4.4.. Nous voyons en revanche que dans notre cas il y a un "bruit" d'amplitude bien plus importante que 0,1 pH. On peut néanmoins observer une tendance à la baisse du pH au niveau du pic de solutés. Ainsi, le pH se situe aux alentours de 7,5 près du pic de solutés et se rapproche de 8 après et juste avant le pic.

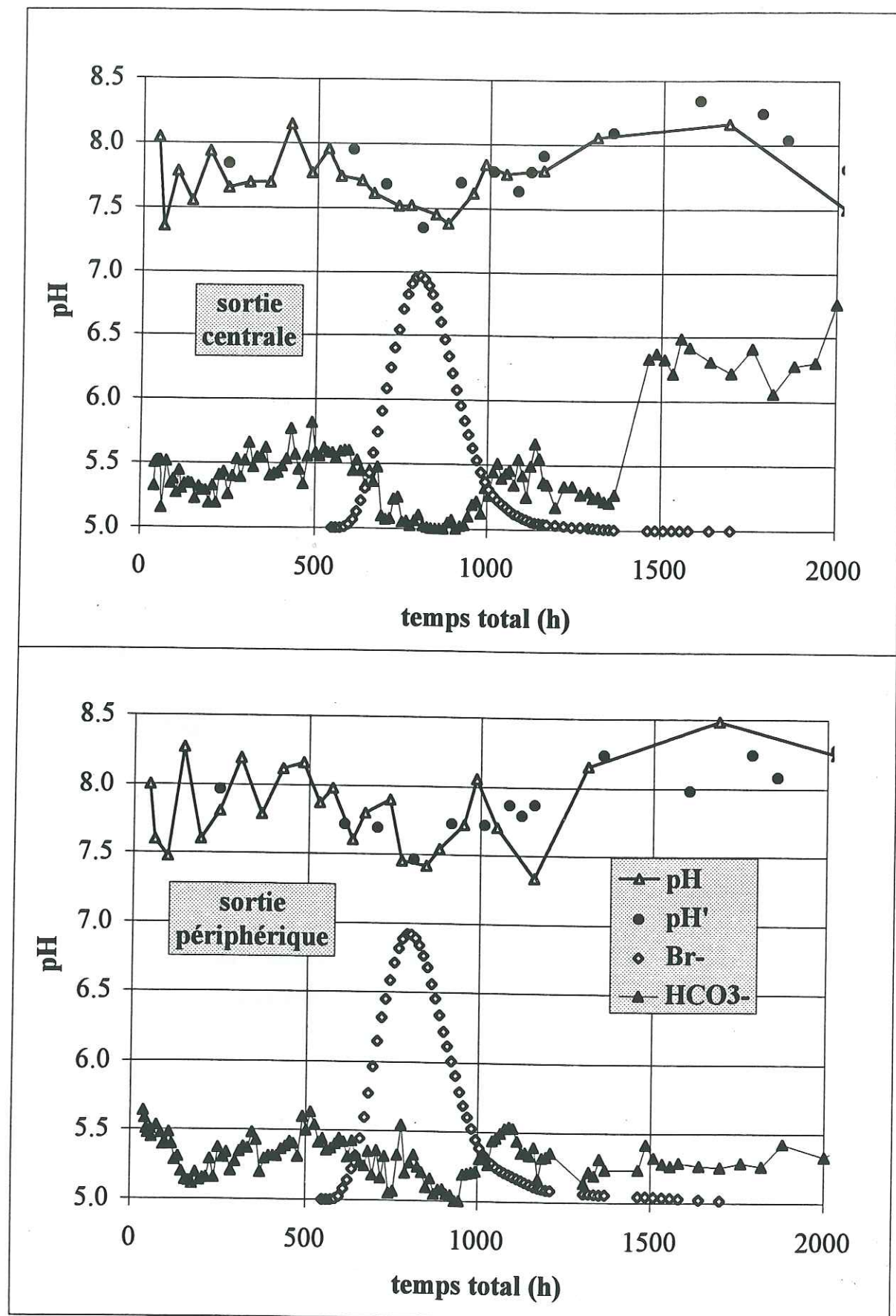
### IV.4.2. MESURES COMPLEMENTAIRES

#### IV.4.2.1. GENERALITES

Les mesures de pH sont très sensibles aux variations de pression partielle du gaz  $\text{CO}_2$  (voir paragraphe II.1.4.4.). Aussi le pH d'une eau pure en équilibre avec l'atmosphère n'est-il pas de 7 mais de 5,6. Le pH de la solution en équilibre avec l'atmosphère et la calcite en excès devient 8,3. Or, l'eau qui est en présence de calcite dans les sols, ne l'est plus à la sortie du lysimètre. L'équilibre n'est pas forcément établi au moment du prélèvement de l'échantillon, qui est stocké dans l'échantillonneur (semi-hermétique) pendant un temps compris entre 0 et 200 heures, puis placé dans un flacon hermétique. Au moment de la mesure du pH, cette solution est à nouveau en interaction avec l'atmosphère, et le pH peut donc évoluer. D'où les difficultés de la mesure.



Figure IV.38 : pH aux sorties, essai 1B



Nous avons testé l'influence de la durée de séjour dans l'échantillonneur sur le pH en traçant côte à côte les valeurs de pH et les instants de récolte des échantillons. Aucune corrélation n'est visible.

Cependant, on ne peut être certain que le pH mesuré est le même que celui de la solution dans le sol. D'autres mesures ont donc été faites pour tenter de mieux cerner les phénomènes :

#### IV.4.2.2. MESURES DIRECTES

- Pour tester l'influence du **stockage** dans le flacon hermétique et du temps d'attente, nous avons fait quelques mesures directement à la sortie du lysimètre, le 2/6/95 à 16 h, avant l'application du créneau de l'essai 2. Nous avons pour cela rempli un flacon par sortie, directement avec l'eau de percolation. Les deux sorties donnent **pH = 7,5**.
- Les mêmes flacons laissés pleins, mesurés 2h plus tard, après transport : **pH = 7,7**.
- Les 4 échantillons des deux prélèvements automatiques précédents (effectués 12h et 24h plus tôt), mesurés au laboratoire : **pH = 7,7**.
- Un échantillon prélevé directement dans la nappe, le même jour : **pH = 7,4**.
- Un autre flacon, rempli le même jour, à la sortie des injecteurs goutte-à-goutte, (bidon rempli au tiers, sans solutés, 4 jours après le changement de bidon précédent) : **pH = 7,6**.

#### IV.4.2.3. PH DU SOL

Carter (1993) indique que l'ajout d'eau à un échantillon de sol augmente son pH. Or, si on veut mesurer le pH du sol, il faut y ajouter suffisamment d'eau pour pouvoir immerger l'électrode. Nous avons mesuré le pH directement dans 10 sacs d'échantillons de sol du niveau 30-40 cm, (c'est à dire près du "pic" de solutés (voir essai 2, paragraphe IV.7), au moment du prélèvement de solution, après 12h de mise en équilibre entre le sol et la solution.

N° secteur	2	5	7	8	10	15	17	22	24	26	moy.
pH	6.2	6.3	6.6	6.4	6.6	6.8	6.7	7.0	6.9	6.9	6.6

On voit que les pH mesurés en équilibre avec le sol sont nettement plus bas, surtout si on considère que l'ajout d'eau l'a encore augmenté. Pour estimer l'augmentation correspondante, nous avons utilisé le code IMPACT pour le calcul des concentrations à l'équilibre, en l'absence d'écoulements. En considérant les équilibres calco-carboniques en présence de calcite en excès et de CO<sub>2</sub> en excès (paragraphe II.1.4.4), nous avons calculé l'augmentation de pH lorsqu'on



ajoute un volume d'eau égal au volume déjà présent dans l'échantillon (protocole utilisé pour les échantillons, voir paragraphe III.3.2.5.a). La concentration de référence de  $\text{Ca}^{2+}$  utilisée est de 10 mmol/l avant l'ajout d'eau (voir paragraphe IV.5), et de 5 mmol/l après. L'augmentation de pH obtenue est de 0.2 pH. Ceci porterait la **moyenne à 6,4 pH**, pour les échantillons initiaux. En réalité, les équilibres calco-carboniques ne sont pas suffisants pour calculer le pH dans ce sol, et l'augmentation calculée n'est qu'une estimation grossière.

#### IV.4.2.4. EAU DE LA NAPPE

Nous avons rempli à ras bord, et fermé immédiatement de manière hermétique, un flacon de 2 litres avec l'eau pompée dans la nappe phréatique (qui a été utilisée pour l'alimentation du lysimètre).

- mesure dès ouverture : **pH = 7,2**
- après 2 heures d'échange avec l'air et agitation : **pH = 7,2**
- ajout de KCl, KBr,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (concentrations du créneau 1B) : **pH = 7,2**
- après 72h d'échange avec l'air et agitation : **pH = 8,4**

Ce protocole correspond grossièrement à celui qui a été pratiqué pour les créneaux de nos essais : la 1<sup>ère</sup> période d'échange correspond au remplissage du bidon avec l'eau de la nappe, et les 72h à l'équilibre probable qui s'établit avec l'air pour une goutte sortie d'un injecteur.

#### IV.4.2.5. SYNTHÈSE

Si nous tentons de résumer ces mesures, il semblerait que :

1. le pH d'alimentation du lysimètre est de l'ordre de 7,3 en dehors des créneaux et de 8,4 dans le créneau principal de l'essai 1B.
2. le pH de sortie (et probablement dans le sol aussi) baisse pendant les créneaux, d'environ 0,5 pH. Le pH réel dans le sol au passage du pic a été estimé à environ 6,4. Il y serait alors d'environ 6,8 en dehors des créneaux.
3. le pH est plus élevé à la sortie du lysimètre que dans le sol.

## IV.5. CATIONS ET AUTRES ANIONS

### IV.5.1. GENERALITES

Nous avons fait analyser la plupart des espèces dites "majeures" en géochimie, dans le souci d'aborder la chimie de la solution de manière globale. L'objectif est de comprendre et de quantifier les mécanismes chimiquement prépondérants. Les espèces majeures habituelles sont les suivantes :



- Tous ont été analysés, sauf  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  (acide silicique, aussi appelé silice monomère).

Cependant, les concentrations en eaux douces sont la plupart du temps assez faibles. L'acide silicique ne s'ionise que pour des pH supérieurs à 9,5. Il n'est donc pas ionique aux pH rencontrés dans notre cas, et on ne peut pas déduire sa concentration par le calcul de l'équilibre des charges. En revanche, elle ne subit pas d'autres réactions que la dissolution des silicates, qui est négligeable à l'échelle de temps de nos expériences. On peut donc supposer que cette espèce ne sera présente que sous forme de "bruit de fond", sans interactions avec les processus chimiques que nous considérerons.

- En conditions naturelles, les concentrations de l'ion  $\text{H}^+$  sont négligeables par rapport aux éléments majeurs. Cet ion est tout de même primordial, car le pH règle de nombreux équilibres chimiques (calco-carboniques notamment). Des mesures ont été faites au paragraphe précédent.
- Les Fe total et Al total, bien que ne faisant pas partie des espèces majeures, ont également été analysés, à cause de leur présence dans les argiles, mais ils n'ont pas dépassé le seuil de détection pour le fer (0,01 mg/l), et pour l'aluminium la valeur maximale atteinte est de 0,15 mg/l (5,5  $\mu\text{mol/l}$ ), le seuil de détection de 0,1 mg/l n'étant dépassé que rarement.
- L'ion  $\text{HPO}_4^{2-}$  n'est détecté au-dessus de la limite de 1 mg/l que dans 3 échantillons de l'eau de la nappe, regroupés sur 3 jours en septembre 94, à 2, 3 et 4 mg/l.
- L'iode ne fait pas partie de la chimie des espèces majeures.
- Les isotopes de l'eau n'interviennent pas spécifiquement dans les réactions chimiques.
- Le brome ne fait pas partie de la chimie des "majeurs" en eaux douces où il n'existe qu'à de très faibles teneurs. Il a cependant été utilisé comme traceur, il est donc pris en compte.



Les espèces prépondérantes aux sorties du lysimètre sont :



Comme précisé plus haut, l'ion ammonium, quoique apporté dans le créneau, n'est pas détecté aux sorties. Les ions  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  sont détectés à des concentrations significatives mais plus faibles. Le dernier ( $\text{K}^+$ ) est quasiment absent aux sorties.

Afin de vérifier la pertinence et l'exhaustivité des analyses, le calcul de l'équilibre des charges a été fait et le résultat tracé en fonction du temps. Les concentrations étant ici exprimées en meq/l, l'électroneutralité est vérifiée si :

$$[\text{Cl}^-] + [\text{Br}^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+]$$

Pour que ce calcul ait un sens, il faut garder les concentrations brutes, non corrigées du bruit de fond (eau de la nappe). Contrairement aux courbes montrées précédemment pour  $\text{Cl}^-$  et  $\text{NO}_3^-$ , nous avons donc tracé les courbes suivantes en concentrations non corrigées.

#### IV.5.2. ESSAI 1A

##### IV.5.2.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Pour l'essai 1A, nous avons tracé les ions prépondérants sur la Figure IV. 39 pour la sortie centrale et sur la Figure IV. 40 pour la sortie périphérique. Les ions "mineurs" sont tracés sur la Figure IV. 41 et la Figure IV. 42 (il faut noter que les concentrations de l'ion  $\text{K}^+$  y ont été multipliées par 10 pour plus de lisibilité).

Pour le premier essai, les sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) n'ont pas été analysés, et il faut s'attendre à un léger déficit en anions, car cet anion est présent à environ 0,3 meq/l en moyenne, tel que le montre l'essai 1B.

De plus, les bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) ont été analysés après les autres ions, c'est à dire dans des échantillons différents, ce qui fait que les points ne correspondent pas aux mêmes temps.

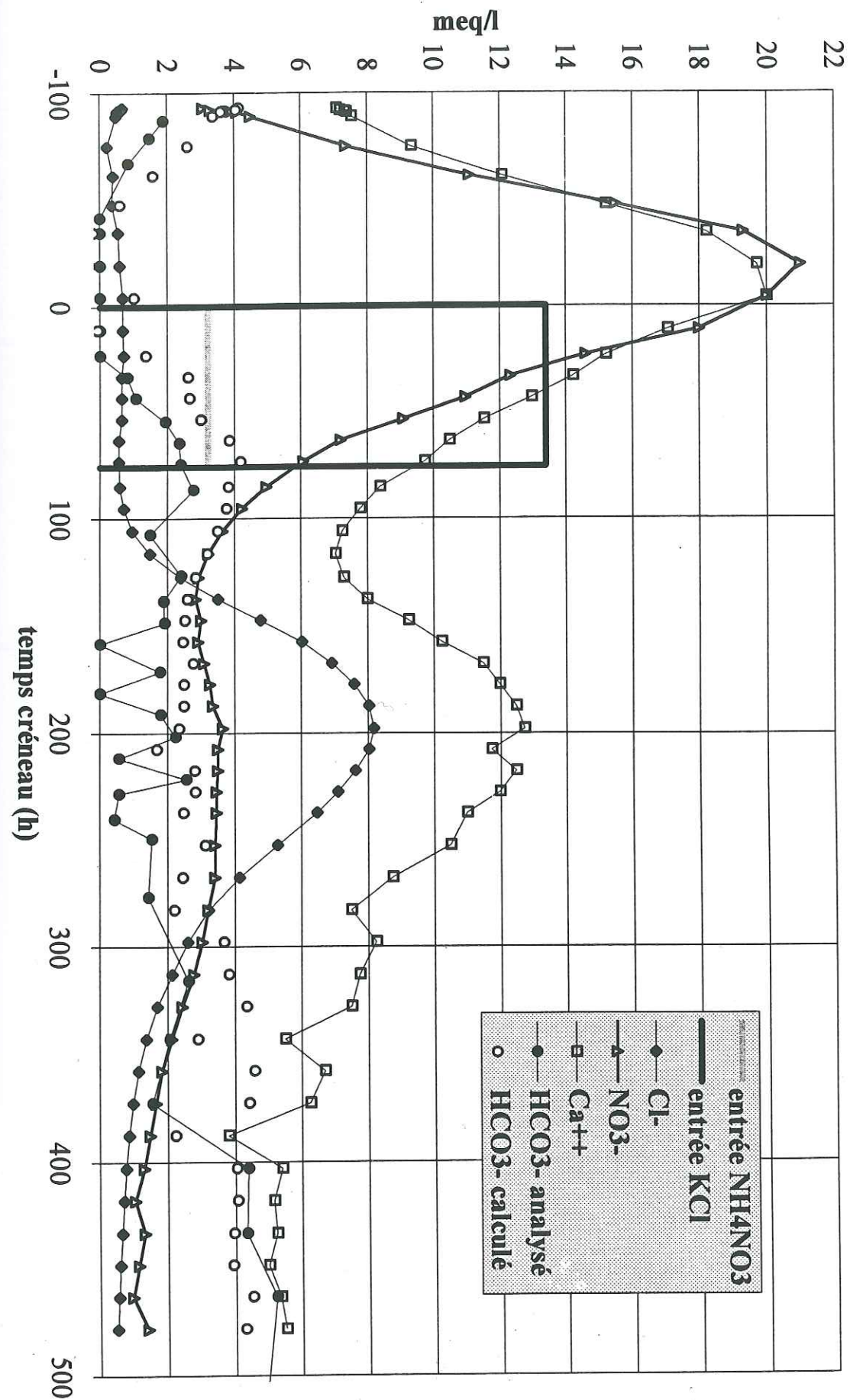


Figure IV.39 : chimie sortie centrale, essai 1A



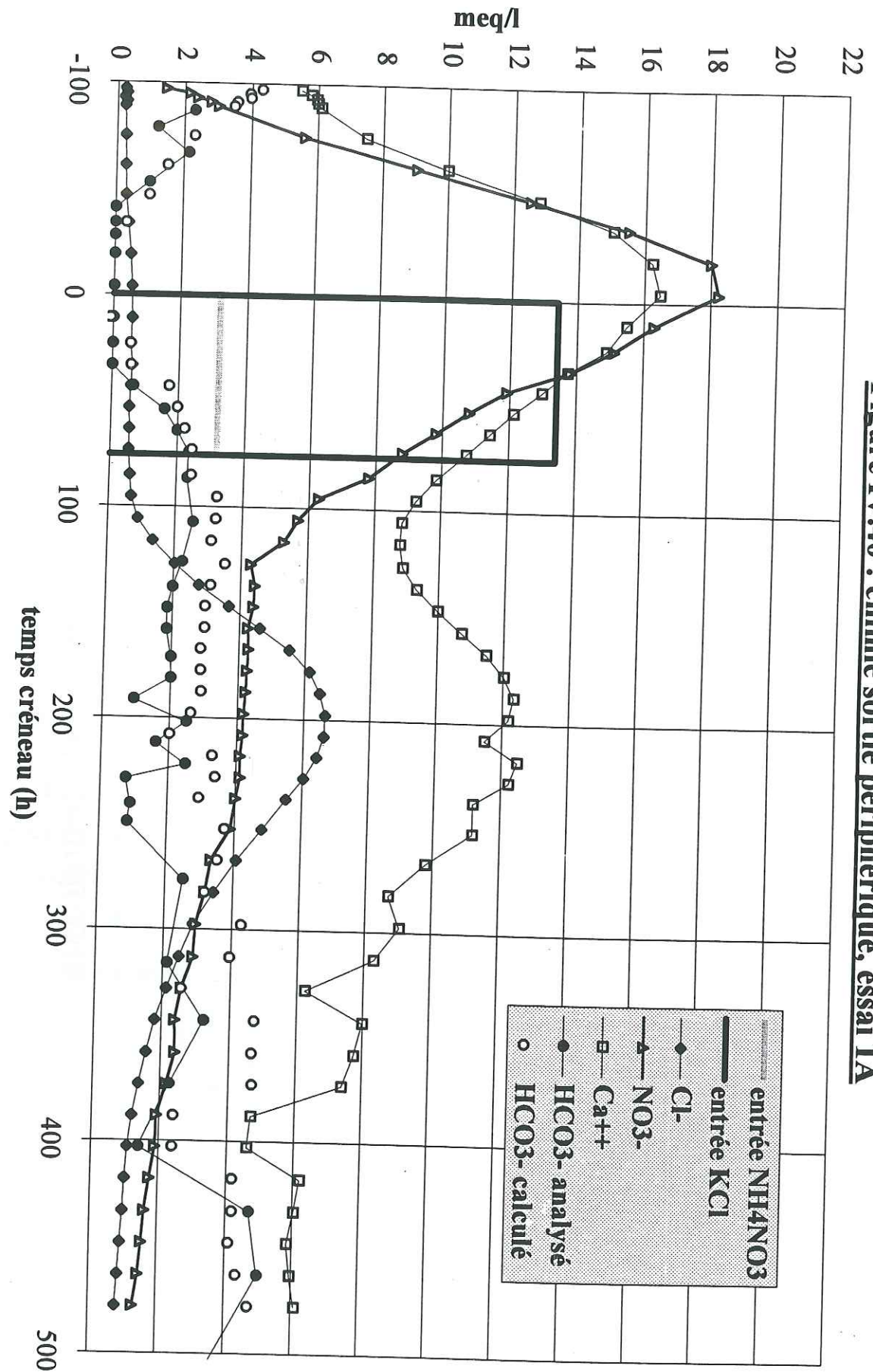


Figure IV.40 : chimie sortie périphérique, essai 1A

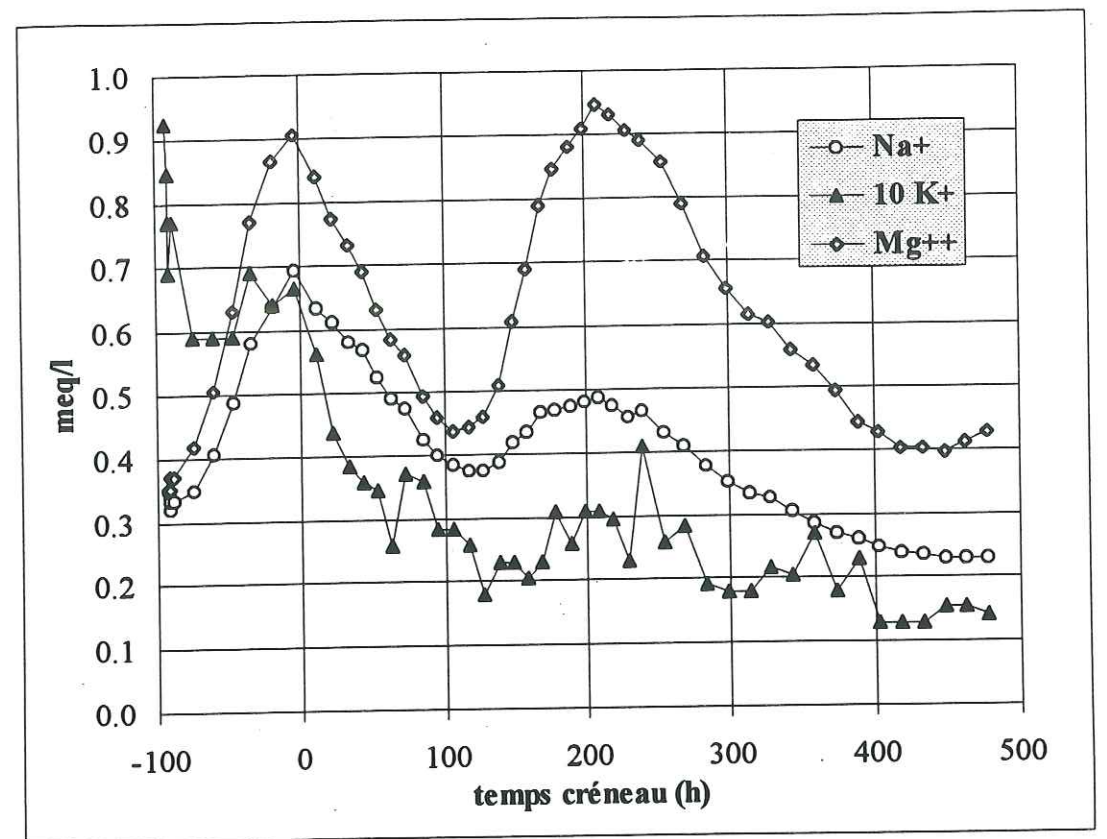


Figure IV.41. : Chimie des "mineurs" sortie centrale, essai 1A

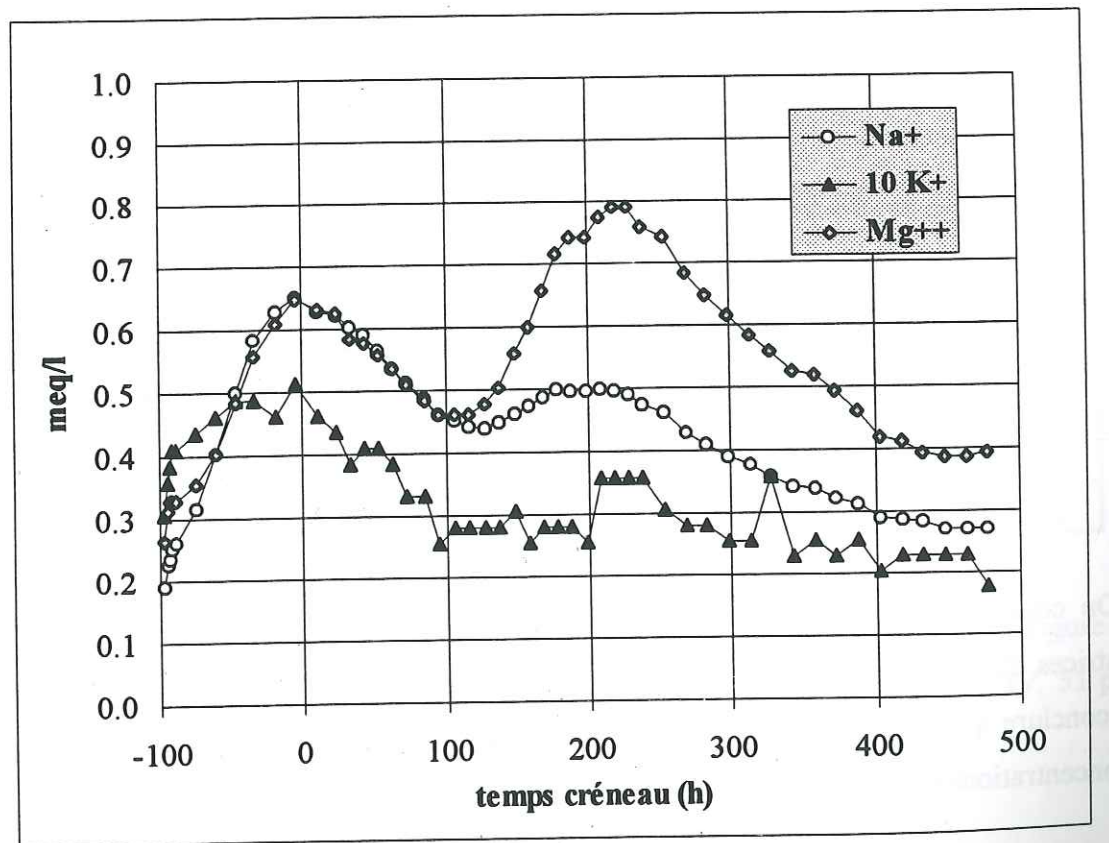


Figure IV.42. : Chimie des "mineurs" sortie périphérique, essai 1A



#### IV.5.2.2. BILAN DES CHARGES

Compte tenu de ce qui a été dit pour les analyses de bicarbonates, il est impossible de calculer le **bilan des charges** point par point. Nous avons donc *calculé*  $[\text{HCO}_3^-]$  à l'aide de l'équation de bilan des charges (ci-dessus), pour pouvoir comparer visuellement sur les graphiques les valeurs analysées et calculées. L'écart entre les deux courbes donne une idée de l'erreur sur l'équilibre des charges.

On voit qu'il y a un **déficit en anions**, qui serait partiellement comblé par les sulfates (0,3 meq/l). Si on calcule les moyennes des résultats de  $[\text{HCO}_3^-]$  calculé et mesuré, on peut estimer par soustraction le déficit moyen en anions pour les sorties. Si par ailleurs on suppose pour  $\text{SO}_4^{2-}$  les mêmes concentrations qu'à l'essai 1B (entre 0,2 et 0,4 meq/l), on peut soustraire à ce déficit la concentration moyenne de sulfates (0,3 meq/l). On obtient les **déficits moyens en anions** suivants :

sortie centrale : 1,0 meq/l

sortie périphérique : 0,5 meq/l

Pour être plus précis, étant données les variations importantes de concentration totale, un calcul de **déficit relatif** en anions (%) par rapport à la **normalité totale** (meq/l) est plus parlant. Nous choisissons pour cela 3 périodes représentatives, sur les intervalles de temps (h) suivants : premier "pic" [-50;20], deuxième pic [180;230], phase finale à concentration totale plus faible [400;500]. On obtient les déficits reportés dans le tableau ci-après. Il faut noter qu'on a un *excès* en anions (ou déficit en cations) pour deux des intervalles. Dans le tableau ces excès sont signalés par des **valeurs négatives**.

temps créneau (h)	déficit en anions	déficit en anions	normalité totale (meq/l)	
	sortie centrale	sortie périph.	sortie cent.	sortie péri.
[-50;25]	0 %	-1 %	37.7	32.8
[175;230]	3 %	3 %	24.8	24.0
[400;480]	-11 %	0 %	7.7	9.0

On considère en général que des erreurs de bilan de charge supérieures à 5 % sont révélatrices d'une analyse chimique fautive ou incomplète (Appelo et Postma, 1994). On peut donc conclure qu'il n'y a probablement pas d'ion manquant dans les analyses, du moins pas à des concentrations élevées.

#### IV.5.2.3. BOUGIES POREUSES

Pour les cellules de prélèvement, un aperçu des concentrations est donné sur Figure IV. 43 pour les ions  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ . L'ion bicarbonate n'a pas été analysé pour les bougies poreuses (pour le chlore et les nitrates voir les paragraphes précédents).

On constate que le potassium ( $\text{K}^+$ ) est présent en surface mais qu'il n'apparaît quasiment pas au-delà de 37 cm. On observe le contraire pour le sodium ( $\text{Na}^+$ ) et le calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), et dans une moindre mesure pour le magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ).

#### IV.5.3. ESSAI 1B

##### IV.5.3.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Pour l'essai 1B, nous avons tracé l'évolution des ions prépondérants sur la Figure IV. 44 et la Figure IV. 45 et des ions "mineurs" sur la Figure IV. 46 et la Figure IV. 47. Le brome n'y est pas tracé pour ne pas encombrer, mais les concentrations (en meq/l) sont les mêmes que le chlore aux incertitudes près (mis à part si on considère le bruit de fond, qui n'est pas soustrait pour le chlore et qui est nul pour le brome).

##### IV.5.3.2. BILAN DES CHARGES

Le bilan de charges est cette fois possible point par point, car les analyses ont toutes été réalisées dans les mêmes échantillons, y compris pour les ions  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ . Les erreurs de bilan de charge sont tracées sur la Figure IV. 48 en erreurs relatives (%) par rapport à la **normalité** (meq/l) totale de la solution. On constate que d'assez nombreuses analyses ont un déséquilibre supérieur à 5 %. Etant données les imprécisions calculées au paragraphe III.4.2.2 pour les concentrations en chlorure, bromure et nitrate, et qu'on peut supposer semblables pour les autres ions, cela n'est pas surprenant.

##### IV.5.3.3. BOUGIES POREUSES

Pour les cellules de prélèvement, un aperçu des concentrations est donné sur Figure IV. 49 pour les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ , sur la Figure IV. 50 pour  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ , sur la Figure IV. 51 pour  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$ .



Figure IV.44 : chimie sortie centrale, essai 1B

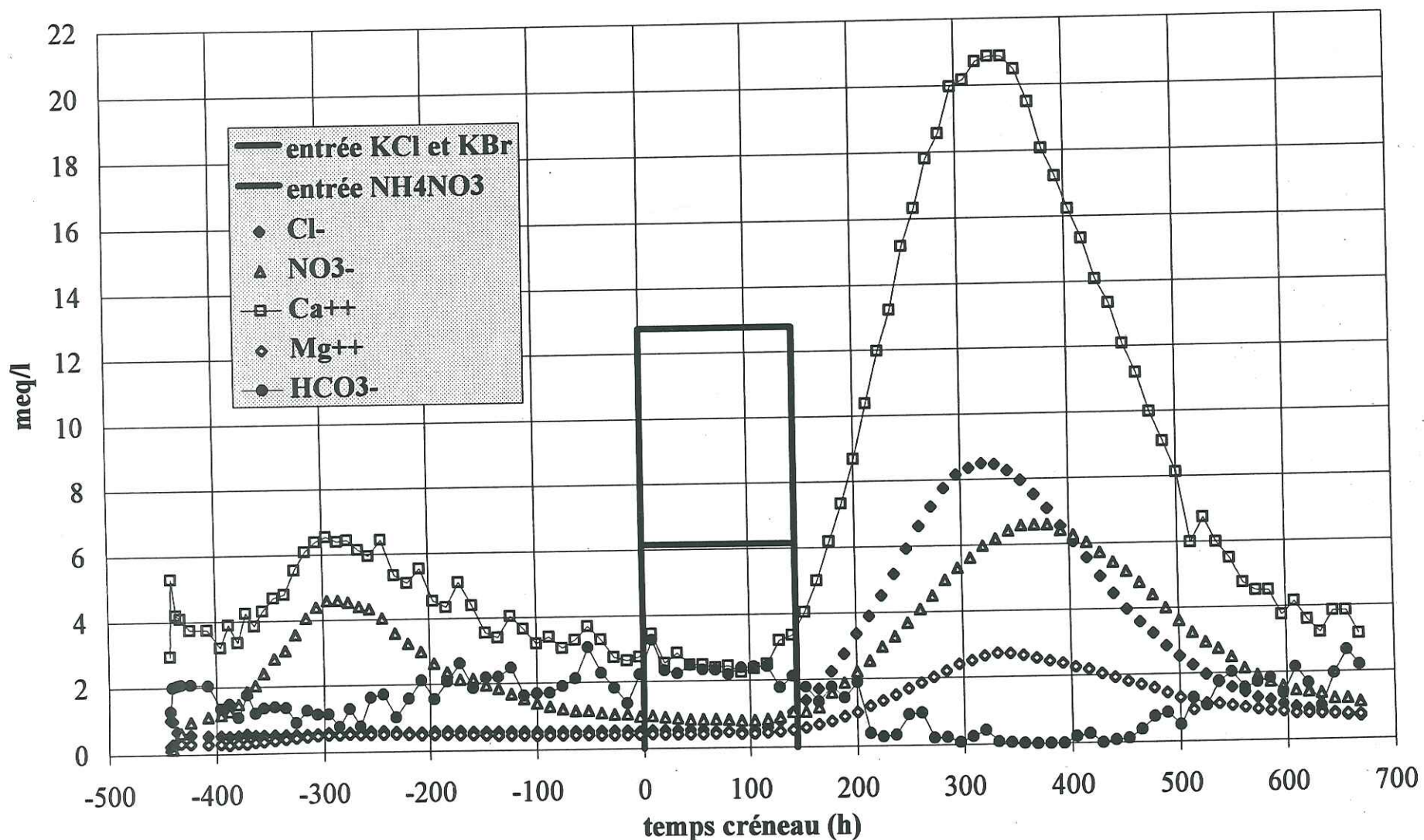


Figure IV.43 : cations dans les bougies poreuses, essai 1A

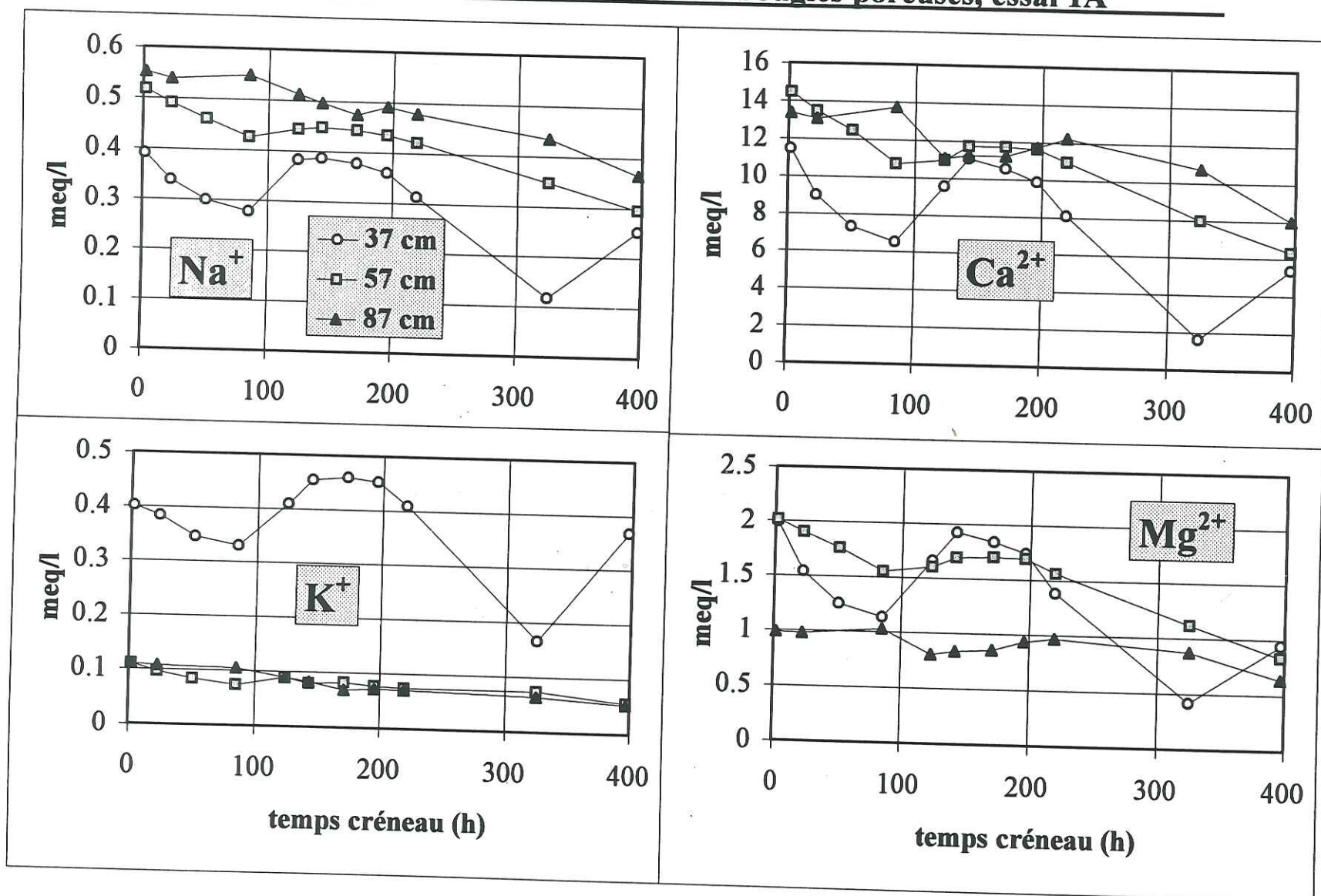




Figure IV.46 : chimie sortie centrale, essai 1B

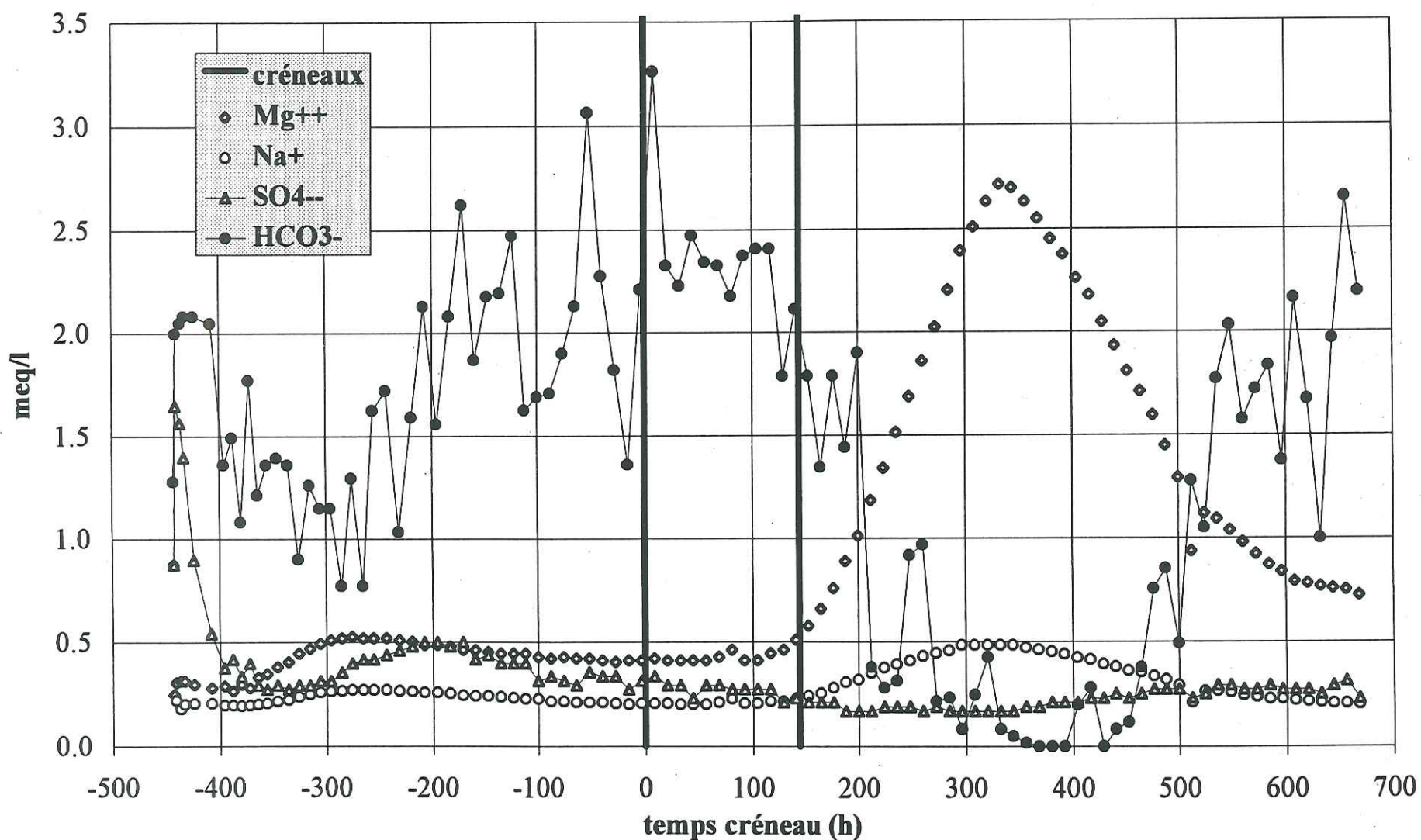
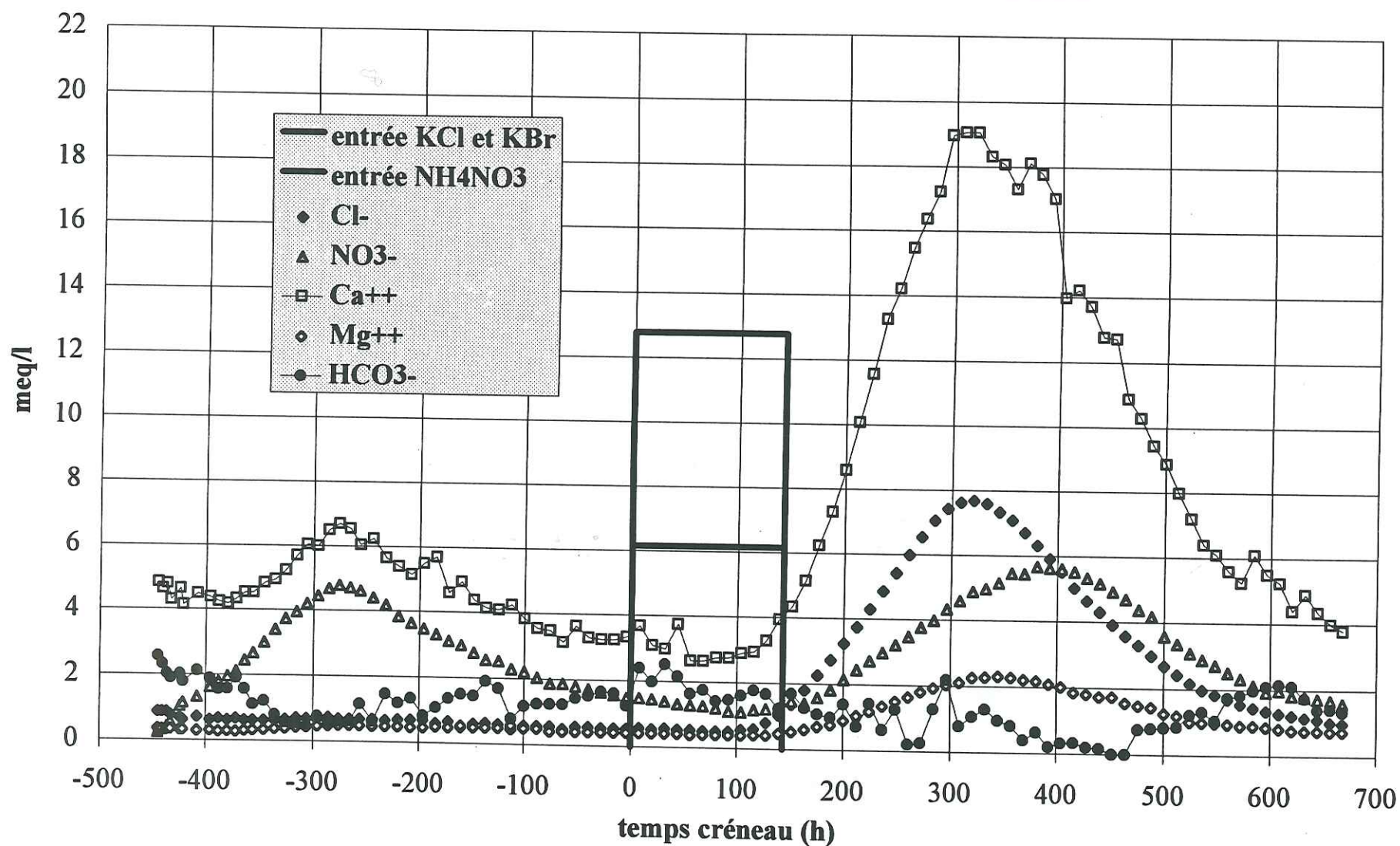


Figure IV.45 : chimie sortie périphérique, essai 1B





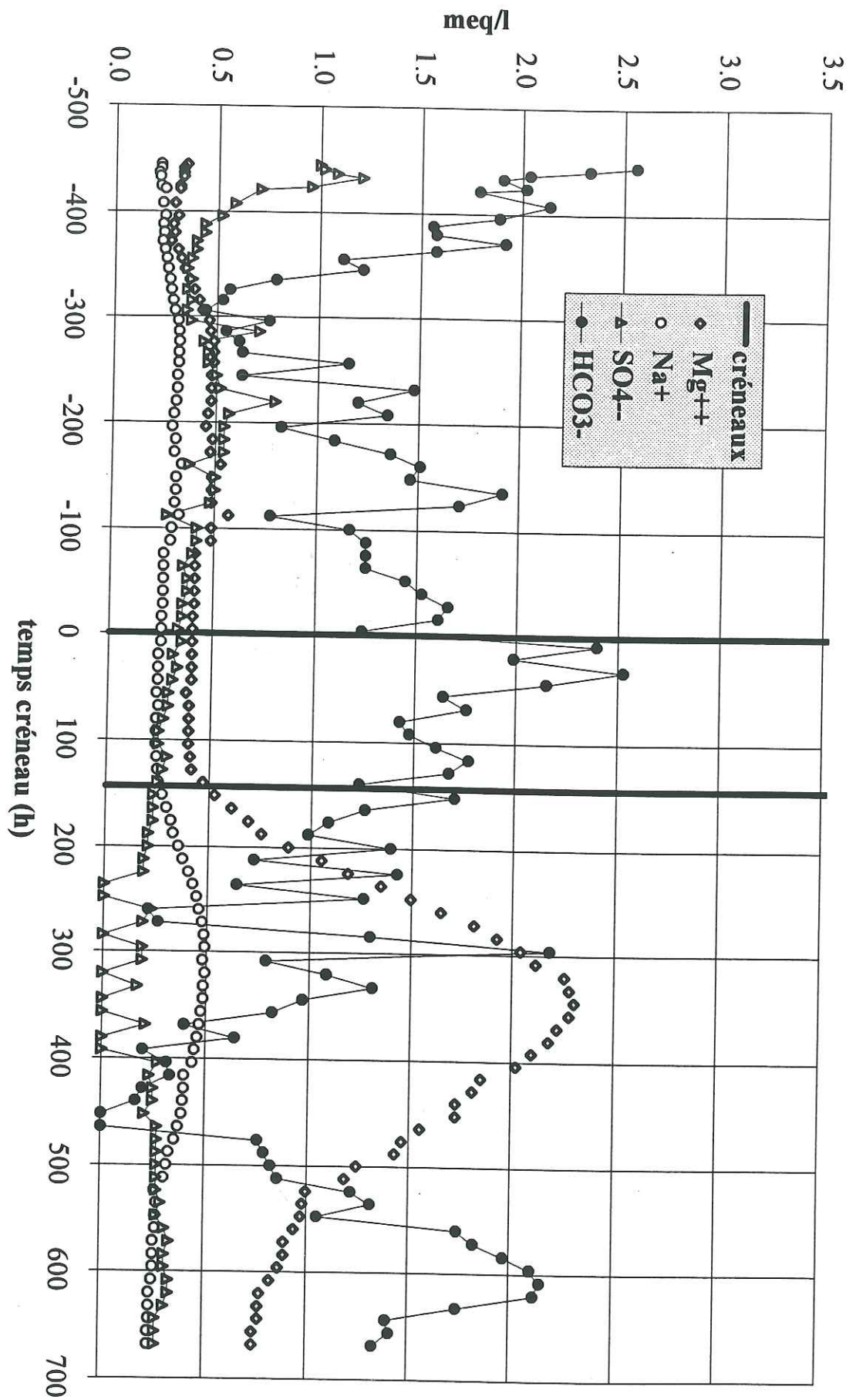


Figure IV.47 : chimie sortie périphérique, essai 1B

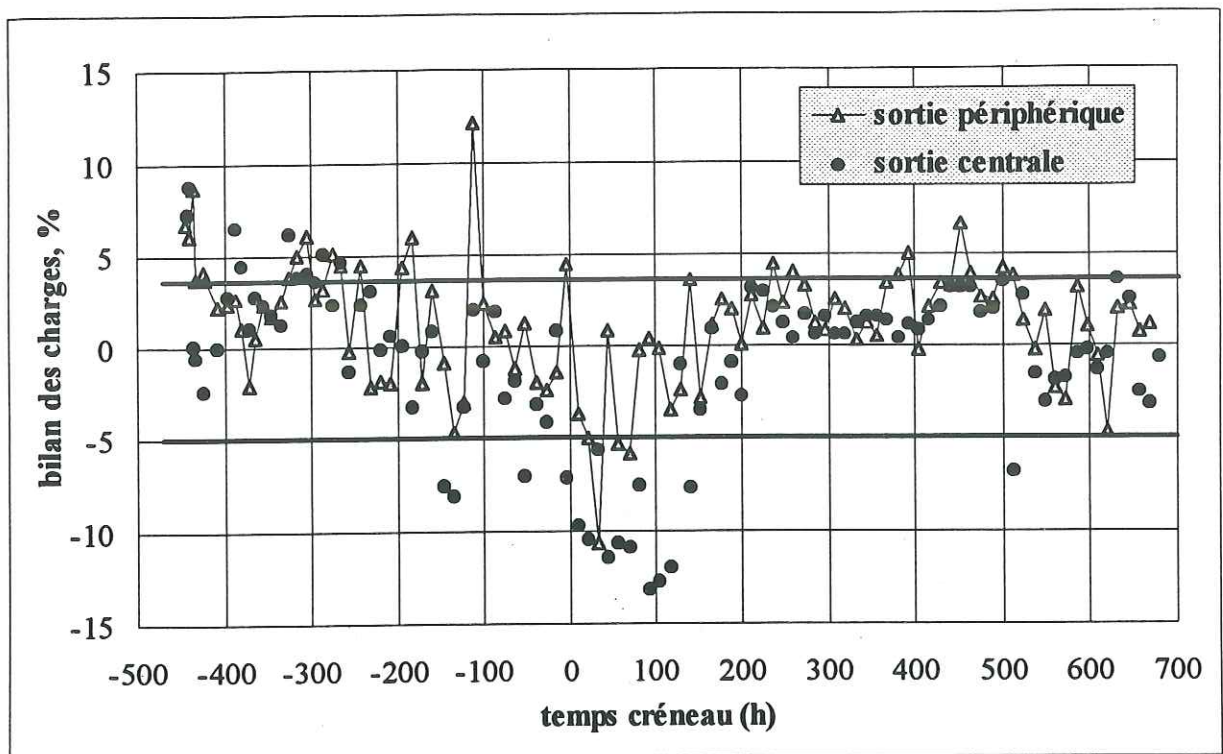


Figure IV. 48. : électroneutralité aux sorties, essai 1B



Figure IV.49 : cations dans les bougies poreuses, essai 1B

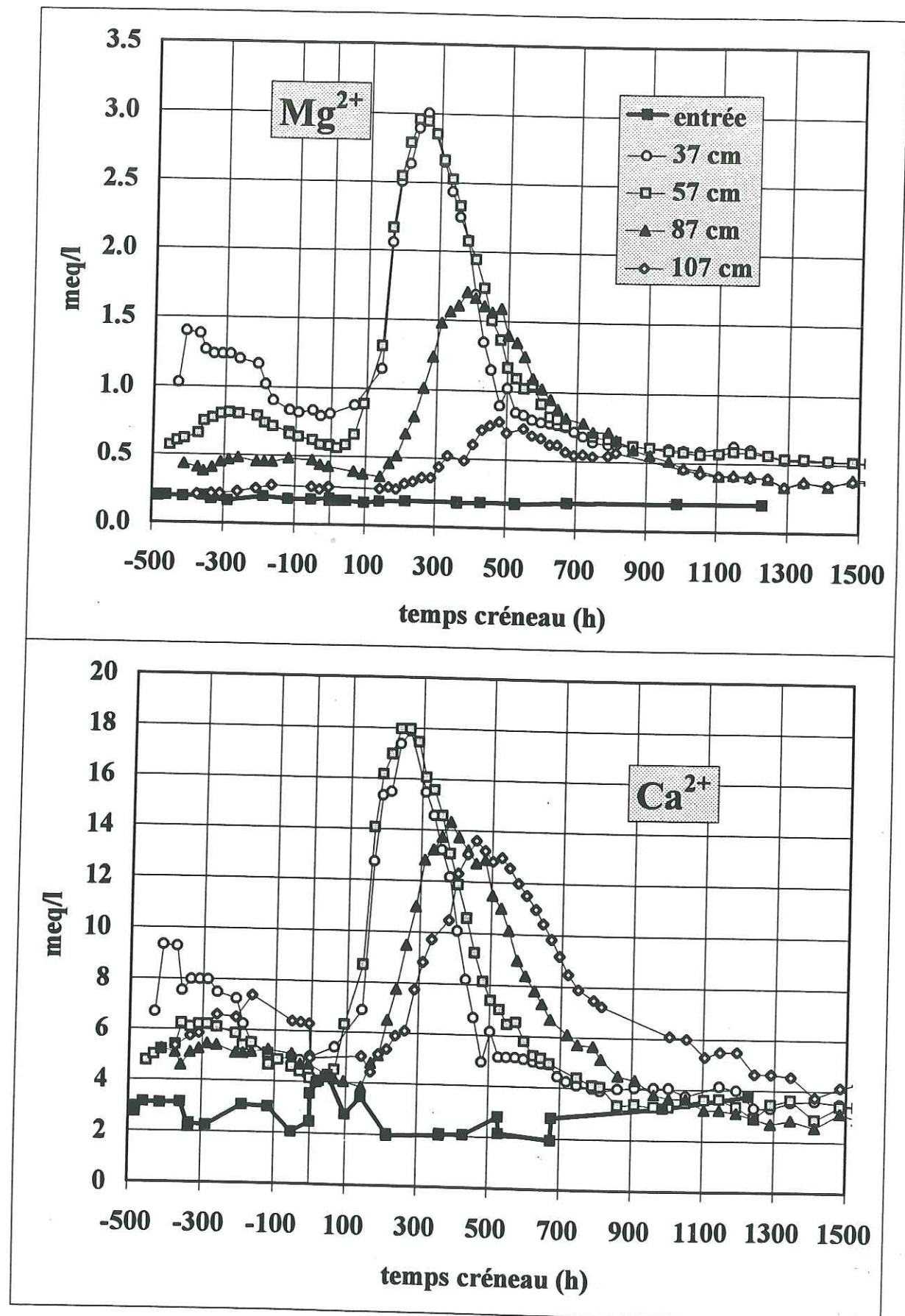


Figure IV.50 : cations dans les bougies poreuses, essai 1B

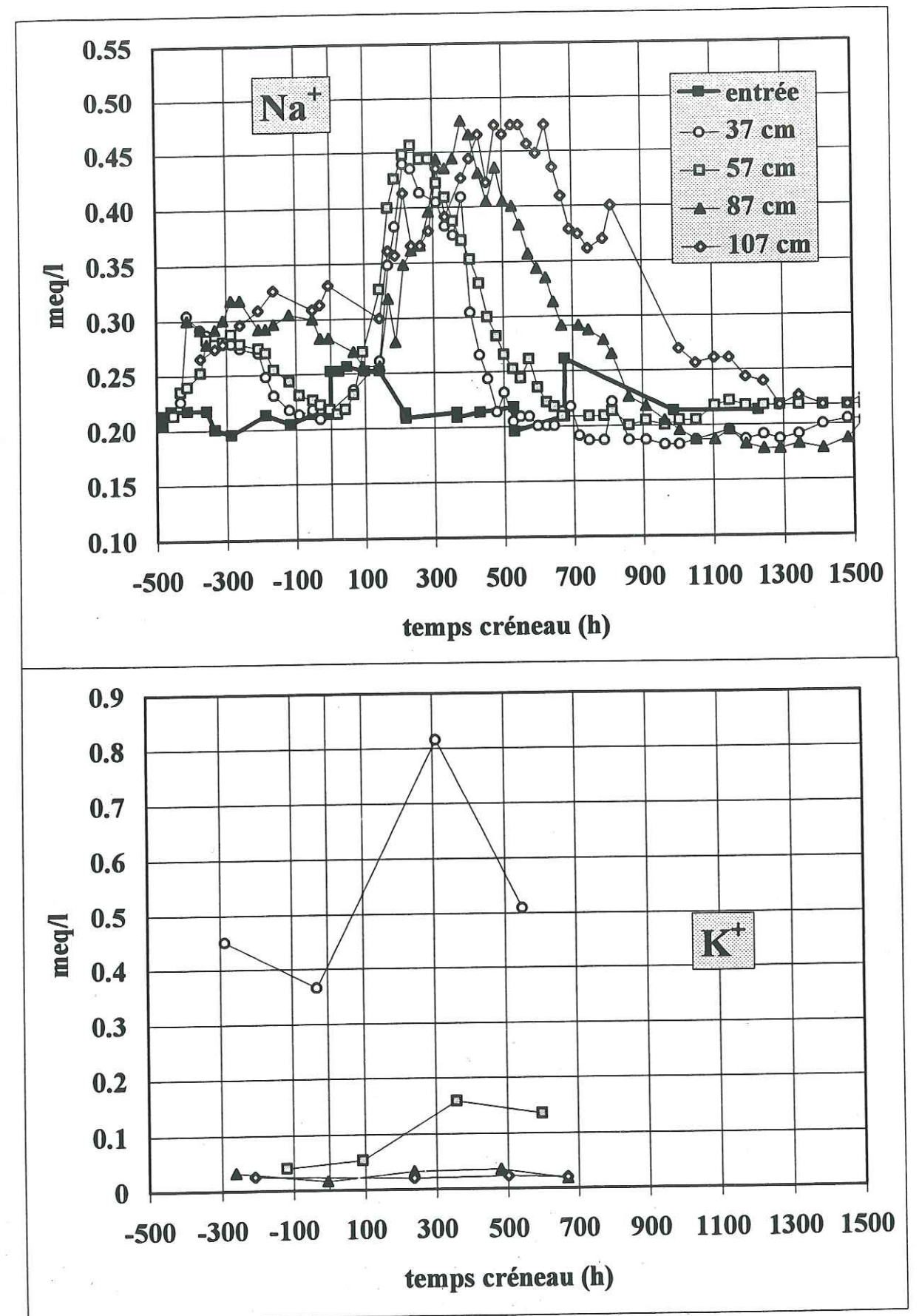
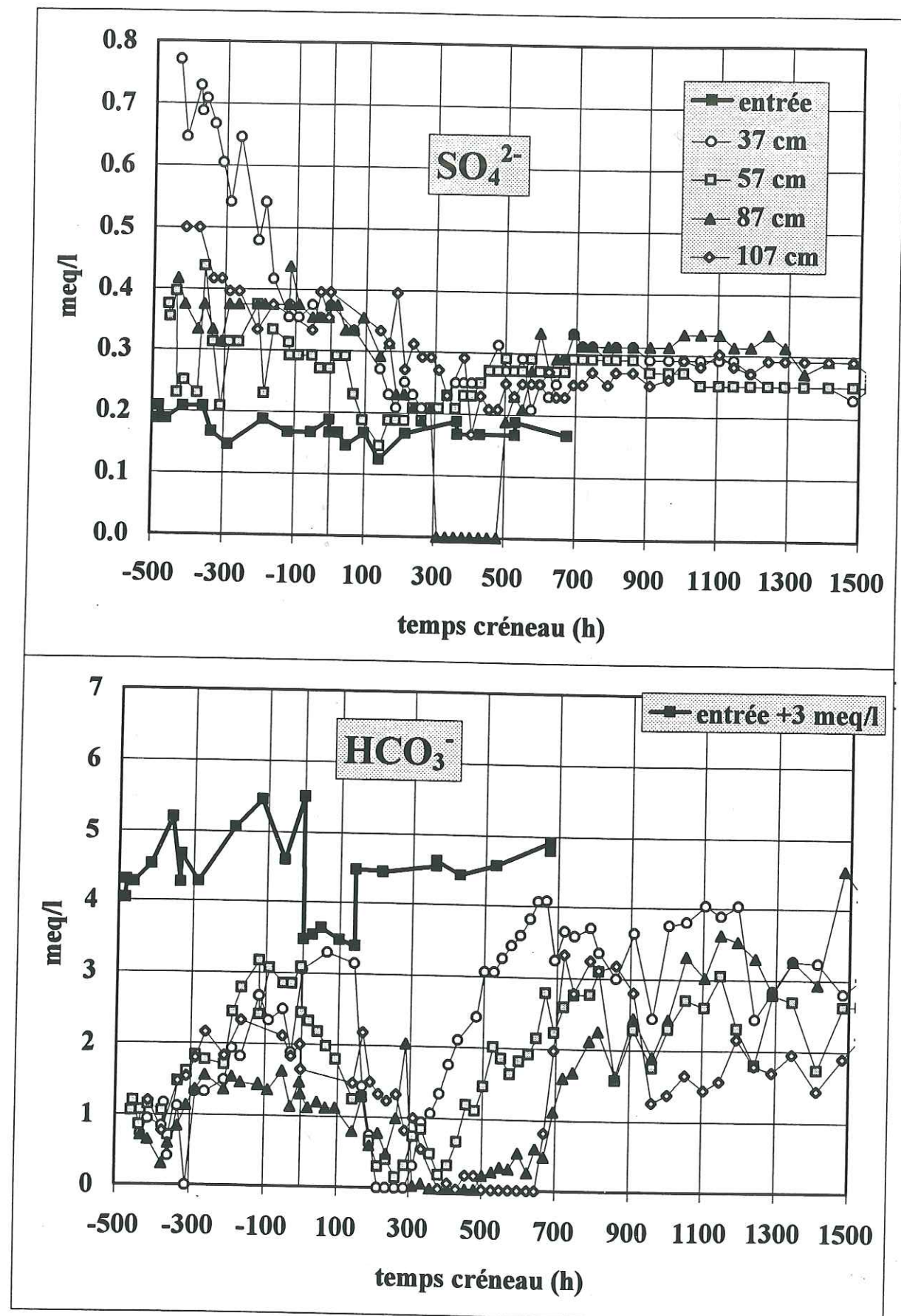


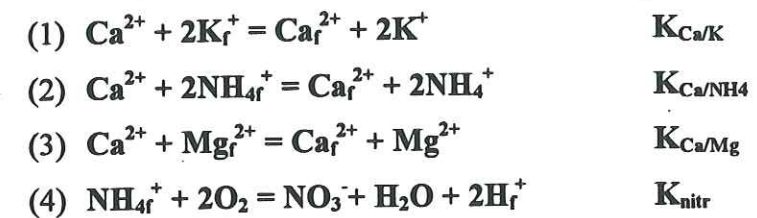


Figure IV.51 : anions dans les bougies poreuses, essai 1B



#### IV.5.3.4. SIMULATION

Nous avons observé que les cations  $K^+$  et  $NH_4^+$  sont entièrement retenus et/ou transformés (à la précision des analyses chimiques près). Le premier est supposé ne pas subir de transformation, mais uniquement des échanges cationiques, principalement avec les ions  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$ . L'ammonium est en partie nitrifié. On peut supposer que l'autre partie est adsorbée et subit un échange cationique. Selon les conventions définies au paragraphe II.1.4.3., on peut écrire les réactions (1), (2) et (3), avec leurs constantes d'équilibre adimensionnelles. Généralement, on considère que l'ammonium est nitrifié selon (4) (paragraphe II.1.4.5.b.). Cette réaction a probablement lieu à l'état adsorbé. En effet, si ce n'était pas le cas, alors on détecterait  $NH_4^+$  à la sortie puisque la réaction est incomplète. Ainsi, les cations sont adsorbés (indice "f"), et les anions ne le sont pas.



Les constantes  $K_{Ca/K}$ ,  $K_{Ca/NH4}$  et  $K_{Ca/Mg}$  devront être ajustées, car elles sont très variables et dépendent du sol étudié. La constante  $K_{nitr}$  peut être calculée selon (5),  $\Delta G^\circ$  étant la variation d'enthalpie libre de la réaction (kJ/mol),  $T$  la température ( $^\circ K$ ) et  $R = 8,314 \cdot 10^{-4} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$ . Les enthalpies libres de formation  $G_f^\circ$  des espèces considérées sont trouvées dans Stumm et Morgan (1996) pour  $T = 25^\circ C$ , et permettent de calculer  $\Delta G^\circ$  et donc  $K_{nitr}$ . Toutefois, la température moyenne du sol pendant l'essai est de  $14^\circ C$ . La constante correspondante est déduite par (6),  $\Delta H^\circ$  étant la variation d'enthalpie de la réaction (kJ/mol).

$$(5) \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K_{nitr} \qquad (6) \quad \ln \frac{K_{T2}}{K_{T1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

On obtient, à  $14^\circ C$ , la valeur  $K_{nitr} = 2,9 \cdot 10^{49}$ , très élevée, qui indique que la nitrification est quasiment complète à l'équilibre.

Les simulations seront effectuées avec le modèle IMPACT, en gardant les paramètres hydrodynamiques retenus au paragraphe IV.2.3.2.d.ii, pour les traceurs  $Cl^-$  et  $Br^-$  (Volume total d'eau  $V_o = 325$  litres, et nombre de mélangeurs  $J = 7$ ).

Les concentrations d'entrée sont celles du créneau de solutés pour les ions en phase aqueuse, mais pour les ions "fixés" (adsorbés), les concentrations initiales doivent être définies. D'après les analyses physico-chimiques du sol (Tableau III.1), on peut estimer, en comparant



les différentes analyses et en négligeant le sodium (Na), que pour 0 à 90 cm de profondeur, on a les quantités échangeables suivantes (nous négligerons aussi l'ammonium échangeable) :

$$\text{Ca} : 60 \text{ meq/kg} \quad \text{Mg} : 6,5 \text{ meq/kg} \quad \text{K} : 2,5 \text{ meq/kg}$$

Pour les profondeurs de 90 à 120 cm nous estimons de manière intuitive que ces valeurs sont à peu près de moitié (surface spécifique inférieure), et pour 120 - 150 cm qu'elles sont négligeables. Nous avons vu qu'avec le code IMPACT, il faut transformer ces quantités en moles par litre de solution. En prenant les densités sèches moyennes de ces niveaux telles qu'elles seront calculées au paragraphe IV.7.2.2., on détermine les concentrations molaires correspondantes. On obtient :

$$[\text{Ca}_f^{2+}] = 0,163 \text{ mol/l} \quad [\text{Mg}_f^{2+}] = 0,018 \text{ mol/l} \quad [\text{K}_f^+] = 0,013 \text{ mol/l}$$

Pour la nitrification, on suppose que les activités sont égales aux concentrations et que par convention l'activité de l'eau est égale à 1. La pression partielle d'oxygène de l'air du sol est en général comprise entre 6 et 9 mol  $\text{O}_2/\text{m}^3$  (atmosphère = 9 mol  $\text{O}_2/\text{m}^3$ ), c'est à dire en moyenne de 0,17 atm (Grundmann et al., 1995).

Ces valeurs étant définies, une simulation est tracée sur la Figure IV. 52. Les valeurs ajustées obtenues sont :

$$K_{\text{Ca/K}} = 0,1 \quad K_{\text{Ca/NH}_4} = 0,1 \quad K_{\text{Ca/Mg}} = 1$$

Pour les échanges cationiques Ca/K et Ca/ $\text{NH}_4$ , on en déduit les coefficients de sélectivité  $K'_{A/B}$  (voir paragraphe II.1.4.3.) par la relation  $K_{A/B} = K'_{A/B} V_o / 2M \text{CEC}_{A/B}$ . Pour l'échange Ca/Mg on a  $K_{\text{Ca/Mg}} = K'_{\text{Ca/Mg}}$ . Le volume total d'eau  $V_o$  est de 325 litres, la masse totale de sol  $M$  est de 2030 kg (d'après les densités sèches déjà utilisées ci-avant), et la capacité d'échange CEC de chaque réaction est la somme des sites d'échange occupés par les deux cations correspondants :

$K_{\text{Ca/K}}$	0.1	$\text{CEC}_{\text{Ca/K}}$	0.054 eq/kg	$K'_{\text{Ca/K}}$	0.67 mol/l
$K_{\text{Ca/NH}_4}$	0.1	$\text{CEC}_{\text{Ca/NH}_4}$	0.052 eq/kg	$K'_{\text{Ca/NH}_4}$	0.65 mol/l
$K_{\text{Ca/Mg}}$	1	$\text{CEC}_{\text{Ca/Mg}}$	0.058 eq/kg	$K'_{\text{Ca/Mg}}$	1 (adim.)

L'ajustement des constantes d'équilibre donne des résultats satisfaisants pour les échanges cationiques. Une comparaison avec les valeurs obtenues ailleurs reste cependant à réaliser, par exemple avec la revue bibliographique de Bolt (1978).

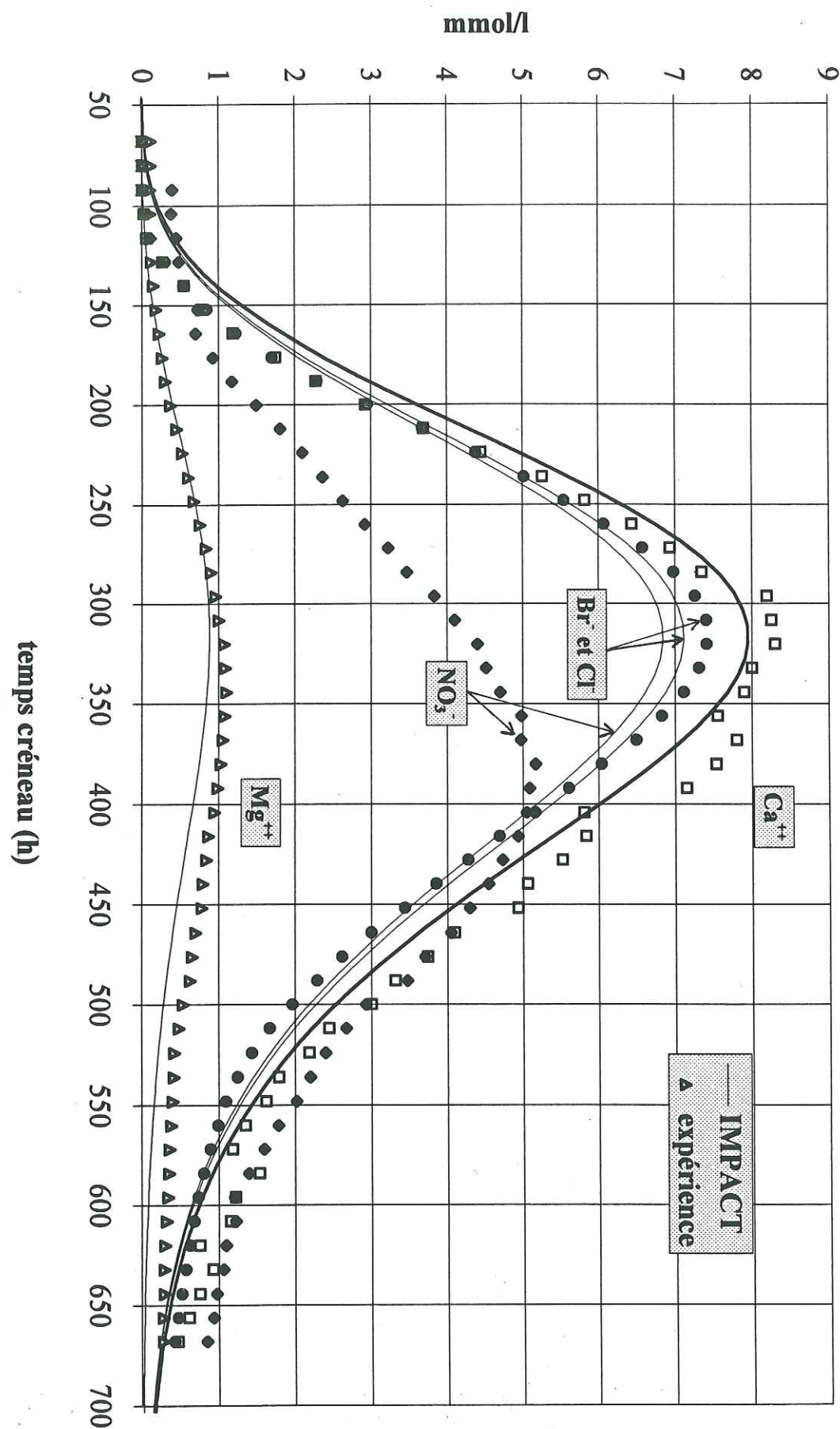


Figure IV.52: Simulation IMPACT, échanges cationiques et nitrification



La simulation de la **nitrification** est moins satisfaisante, dans la mesure où le retard par rapport aux traceurs n'est pas reproduit. Ceci est dû à l'absence de cinétique de réaction dans la nitrification, qui dans la version d'IMPACT que nous avons utilisée n'est pas prise en compte.

Une autre piste de recherche est la prise en compte des **équilibres calco-carboniques** (et donc aussi du pH) écrits au paragraphe II.1.4.4., qui permettrait notamment de simuler l'évolution des concentrations en  $\text{HCO}_3^-$ .

#### IV.6. ATRAZINE (ESSAI 1B)

L'essai réalisé pour l'atrazine a bénéficié de la collaboration du *Laboratoire de Physiologie Végétale* de l'Université Joseph Fourier (Grenoble). Pour toute information non détaillée ici, se référer à Tasli (1995).

L'atrazine a été utilisé dans le même créneau de solutés que les espèces  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , et  $^2\text{H}_2\text{O}$ , à l'essai 1B. La dose utilisée est équivalente à celle qui est pratiquée sur les parcelles adjacentes au site, cultivées en maïs, c'est-à-dire **1kg/ha** d'atrazine. En plus de l'atrazine, qui a été analysée par test immuno-enzymatique (*ELISA*) et par chromatographie en phase gazeuse (CPG), les **métabolites** dééthyl-atrazine (**DEA**) et déisopropyl-atrazine (**DIA**) ont été analysés par CPG (voir paragraphe III.4.2.2.b).

La solution d'atrazine du créneau est une *solution vraie*, contrairement à l'utilisation habituelle en agriculture, où la solution comporte en fait des formulations d'atrazine qui ne se dissolvent qu'ultérieurement dans le sol.

##### IV.6.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats sont montrés sur la Figure IV. 53 pour les deux sorties analysées par *ELISA* et pour la **moyenne** des concentrations des deux sorties en CPG.

Cette moyenne est une **moyenne non pondérée**, car les échantillons des deux sorties ont été mélangés à volume égal (moyenne arithmétique des 2 concentrations). Toutes les autres courbes moyennées de ce mémoire sont **pondérées** par les débits de chaque sortie, selon la relation du paragraphe III.3.1.4.e. Afin de percevoir la différence entre ces deux moyennes, nous avons tracé dans l'annexe III pour l'essai 1B les courbes obtenues par les deux méthodes, pour les concentrations de nitrate et de bromure.

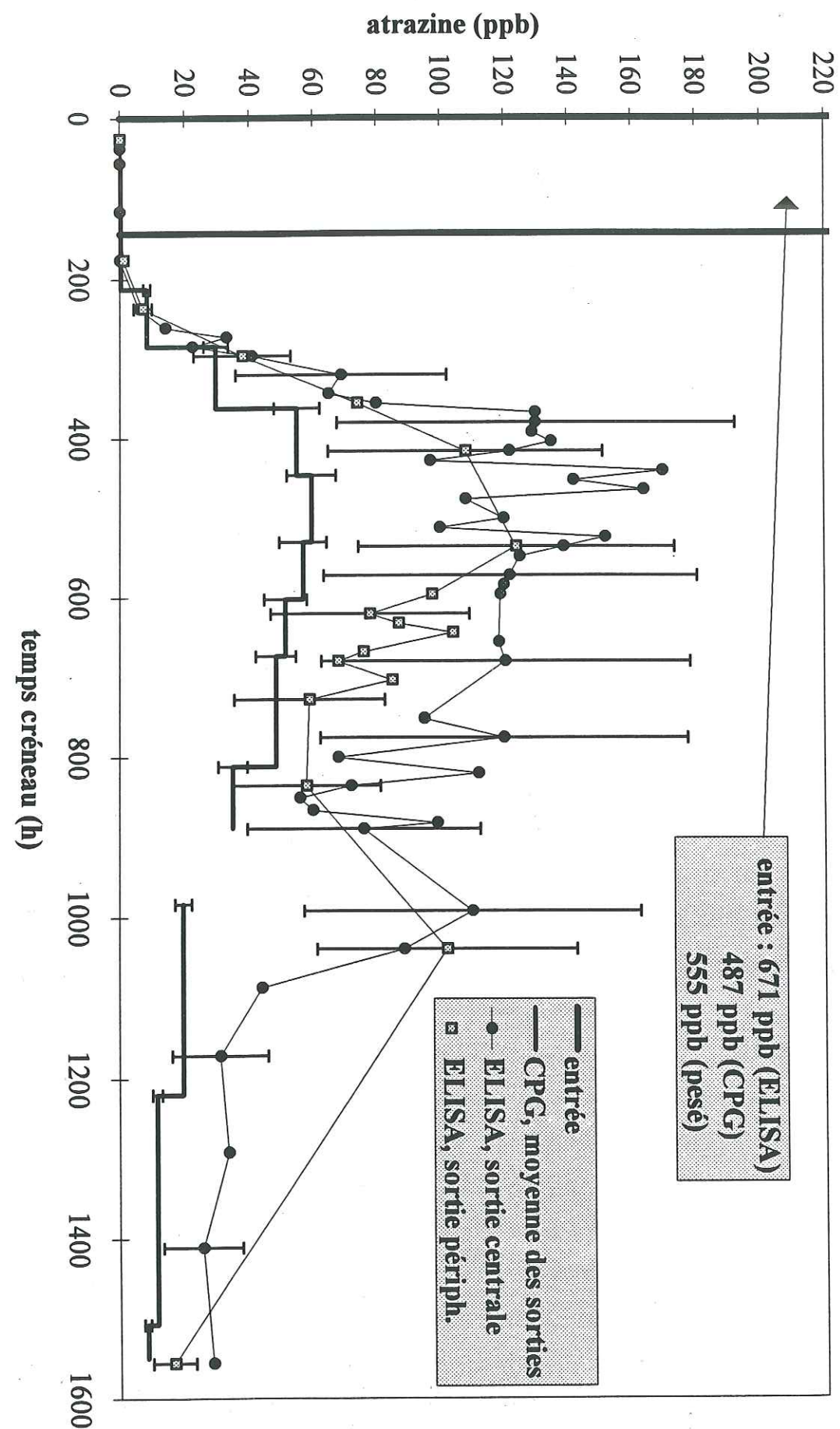


Figure IV.53 : atrazine aux sorties du lysimètre, essai 1B



Les échantillons destinés à la CPG ont par ailleurs été mélangés entre différents temps de prélèvement, sur un intervalle qui intègre par conséquent tous les prélèvements correspondants.

Pour les deux méthodes analytiques, chaque échantillon a été analysé au moins 2 fois, la plupart du temps 3 fois. Les valeurs tracées sont les moyennes. L'écart entre les deux analyses extrêmes pour chaque échantillon a été calculé et divisé par la valeur moyenne pour obtenir un **écart relatif en %**. Nous avons estimé les incertitudes maximales en prenant pour chaque méthode d'analyse le plus grand de tous les écarts relatifs (un écart de  $n$  % donnant une imprécision de  $\pm n$  %), sachant que si la méthode introduit un biais systématique dans les résultats, il ne sera pas pris en compte dans l'incertitude. C'est donc une estimation inexacte des incertitudes. Les incertitudes maximales finalement retenues sont donc :

**CPG :  $e = \pm 13$  %**

**ELISA :  $e = \pm 48$  %**

Les concentrations d'entrée  $C_0$  pesées sont plus précises que celles qui sont analysées. On peut en déduire que dans ce cas, la CPG a sous-estimé  $C_0$  (-12,3 %), et ELISA surestimé  $C_0$  (+20,1 %), par rapport à la valeur pesée. Les concentrations de sortie montrent également des valeurs plus basses pour la CPG. On peut supposer que pour les sorties aussi, l'une surestime et l'autre sous-estime les concentrations.

Le nombre de points analysés par la méthode ELISA pour la sortie périphérique est malheureusement insuffisant. Il semble cependant que les concentrations de cette sortie soient inférieures à celles de la sortie centrale, ce qui va dans le même sens que les traceurs.

On constate par ailleurs une différence importante entre les deux méthodes d'analyse utilisées, dont les intervalles de confiance ne se recoupent qu'à peine. Ceci tend à suggérer qu'il y a un biais systématique pour l'une des deux méthodes (ou les deux), et que les intervalles de confiance définis ci-dessus ne sont pas exacts.

Il est difficile de savoir si le "bruit" (oscillations) observé sur les courbes ELISA est dû à l'analyse ou s'il est réel. En effet, ces oscillations sont souvent supérieures aux écarts entre les différentes analyses d'un même échantillon. Certains points de la sortie centrale ELISA paraissent trop éloignés de la courbe CPG compte tenu des imprécisions. Il faut toutefois considérer le fait que la courbe CPG est une moyenne des deux sorties et aussi une moyenne sur des intervalles de temps qui intègrent des oscillations temporelles.

Sur la Figure IV. 54, les courbes de variation de concentration en atrazine sont comparées à un traceur (Br) d'une part, et l'élution des métabolites DEA et DIA est montrée d'autre part. Sur la première courbe de cette figure, les concentrations sont tracées en  $C/C_0$  analysée, c'est-

à-dire que ce sont les concentrations d'entrée analysées qui divisent les concentrations de sortie pour chaque méthode indiquée.

La différence en concentrations relatives entre les deux méthodes est plus faible qu'en concentrations brutes, mais elle reste importante. Si les biais analytiques de chaque méthode correspondaient à un pourcentage constant, les courbes relatives seraient superposées. La conclusion est qu'au moins une des deux méthodes ne présente pas de relation linéaire entre concentration réelle et concentration analysée.

#### IV.6.2. TAUX DE RESTITUTION

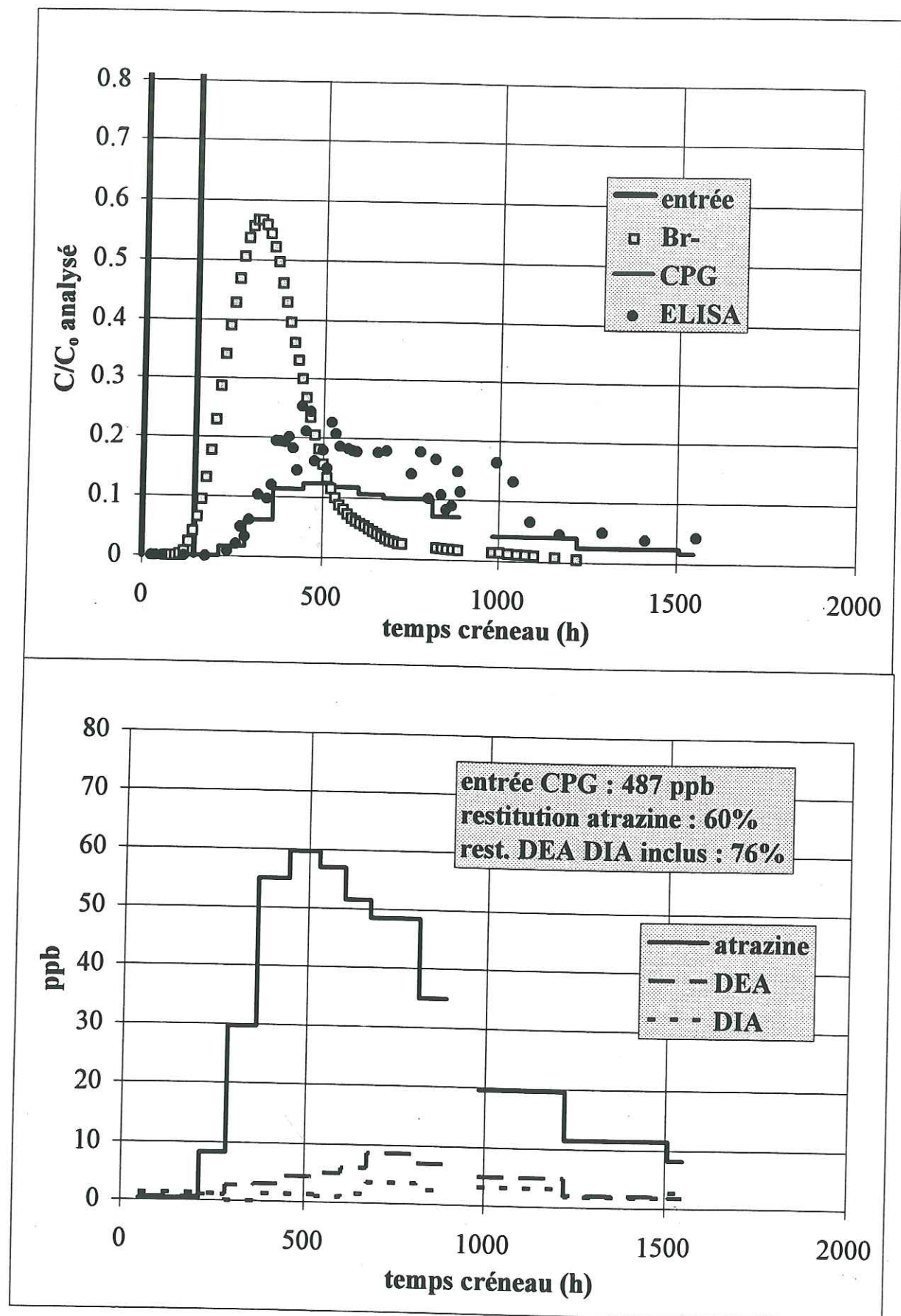
Les taux de restitution (bilans de masse) ont été calculés pour l'atrazine et les métabolites, avec la méthode utilisée pour les traceurs (voir paragraphe IV.2.1). Les taux indiqués sur la Figure IV. 54 sont calculés à partir des analyses CPG et d'une  $C_0$  de 487 ppb (CPG). Ils sont aussi reportés ci-dessous. Les taux de restitution d'atrazine (sans métabolites) calculés pour les résultats ELISA sont plus élevés :

- CPG	- $C_0$ CPG (487 ppb)	- atrazine :	60 %
		- atrazine + métabolites :	76 %
	- $C_0$ pesée (555 ppb)	- atrazine :	53 %
		- atrazine + métabolites :	67 %
- ELISA	- $C_0$ ELISA (671 ppb)	- atrazine	sortie centr. : 102 %
			sortie péri. : 104 %
			total : 104 %
	- $C_0$ pesée (555 ppb)	- atrazine	sortie centr. : 123 %
			sortie péri. : 126 %
			total : 125 %

Les résultats CPG semblent être plus proches de la réalité. En effet, la présence de métabolites à la sortie, en quantités non négligeables, est certaine. Le taux de restitution d'atrazine est donc forcément inférieur à 100 %. Ce raisonnement suppose que les métabolites proviennent de cet essai (pas de stockage dans le sol lors de traitements précédents). Cette hypothèse semble parfaitement justifiée dans nos conditions d'essai (concentrations nulles en métabolites pendant la phase de lessivage initial, et dernier traitement à l'atrazine du sol en 1991). Par ailleurs, l'apport d'eau a été interrompu avant que la courbe d'élution ne soit redescendue à zéro. La traînée est ainsi raccourcie et cela diminue encore la restitution. Enfin, le métabolite hydroxy-atrazine est en général non négligeable et entièrement retenu par le sol. Pour ces raisons, nous nous limiterons aux résultats CPG pour les simulations.



Figure IV.54 : atrazine, Br- et métabolites, essai 1B



#### IV.6.3. SIMULATION

Nous avons utilisé le modèle CDE avec un facteur retard et une réaction de dégradation d'ordre 1 de l'atrazine (voir paragraphe II.1.5.1). On a 4 paramètres si on inclut la teneur en eau :  $D$  ( $\text{cm}^2/\text{h}$ ),  $R$  (adimensionnel), le taux de dégradation  $\mu$  ( $\text{h}^{-1}$ ) et  $\theta$  ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ). Les courbes expérimentales analysées par CPG sont moyennées entre les 2 sorties du lysimètre, par *moyenne arithmétique*. Ainsi, nous avons utilisé les paramètres obtenus avec le modèle CDE pour  $\text{Br}^-$  et  $^2\text{H}_2\text{O}$  dans les sorties séparées, et avons pris pour chaque traceur la moyenne arithmétique des paramètres des sorties. Les paramètres des traceurs sont  $D$  et  $\theta$ , et il reste donc deux paramètres à ajuster à l'atrazine :  $R$  et  $\mu$ . Sur la Figure IV. 55 ont été tracés les courbes CPG normalisées par  $C_0$  analysée CPG et par  $C_0$  pesée, avec les meilleures simulations obtenues avec deux paramètres. Une autre simulation y est reportée, effectuée avec 3 paramètres ( $\theta$  étant pris à la valeur obtenue pour l'eau deutérée).

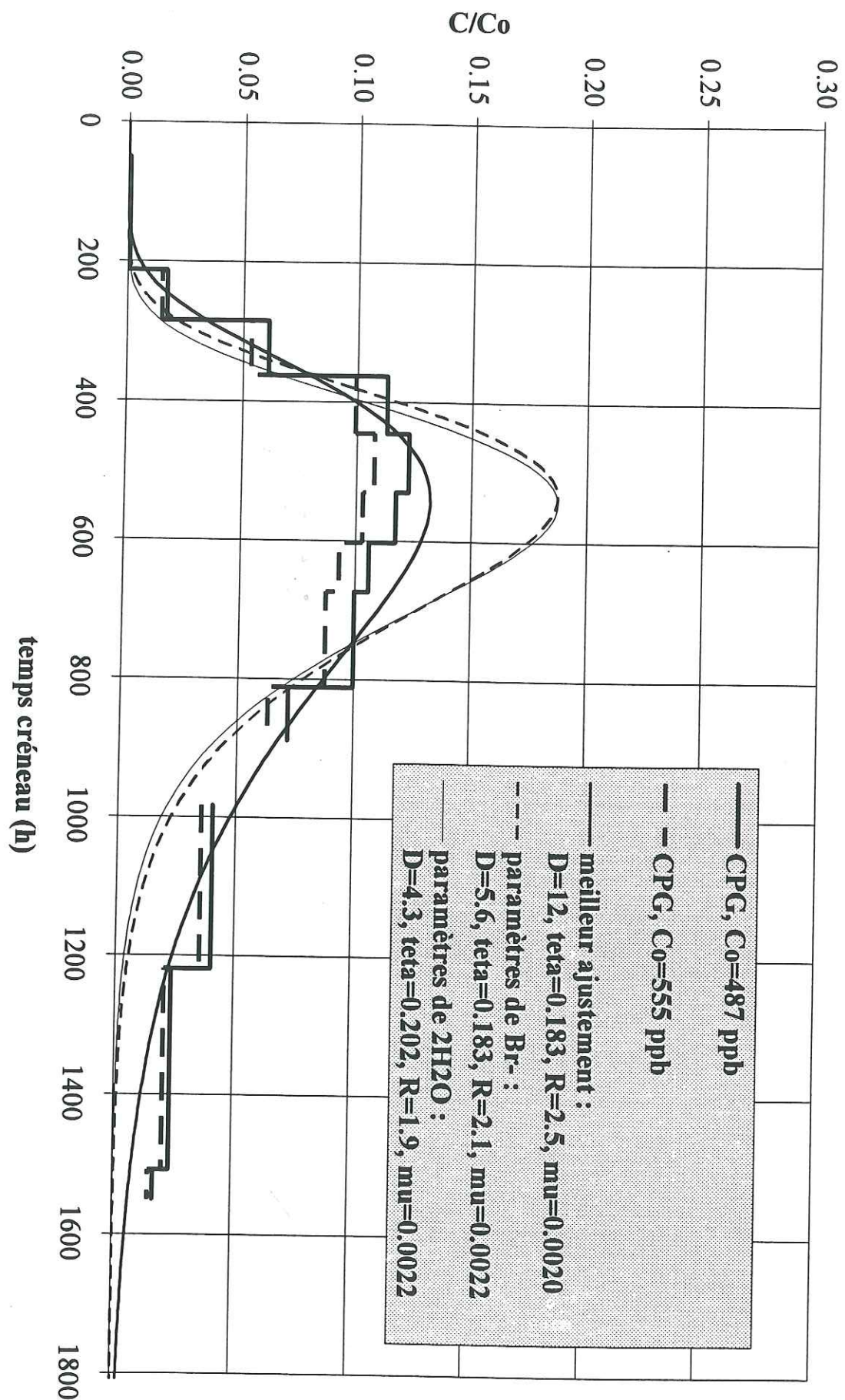
La simulation avec un coefficient de dispersion de  $12 \text{ cm}^2/\text{h}$  n'a pas de sens physique, bien qu'étant la plus proche de l'expérience. Les simulations à 2 paramètres ne sont pas satisfaisantes non plus. Une solution consisterait à simuler les résultats avec des **isothermes d'adsorption non linéaires** et/ou une **cinétique d'adsorption**.

L'obtention du facteur retard  $R$  permet le calcul du **coefficient de distribution  $K_d$** , à condition de connaître la densité sèche (voir paragraphe II.1.4.2). La densité sèche moyenne évaluée avec les résultats du paragraphe IV.7.2.2 est de  $1,59 \text{ g}/\text{cm}^3$ . La teneur en eau moyenne est de  $0,253 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ . Si on retient une valeur de 2,0 pour  $R$ , on obtient

$$K_d = 0,16 \text{ cm}^3/\text{g}.$$

La teneur en **carbone organique** du sol permet l'obtention d'une valeur de  $K_{oc}$ , (voir paragraphe II.1.4.2.). La difficulté est le choix d'une valeur correcte de teneur en carbone organique. En effet, la matière organique est principalement localisée dans les horizons superficiels du sol. Au bas du lysimètre, il n'y a pas de quantités significatives. Nous disposons dans le **tableau III.1** de valeurs de taux de *matière organique* dans le sol de la Côte Saint André. Pour la tranche 0-30 cm de profondeur, les 4 analyses disponibles donnent des valeurs de 2,4 % en moyenne. Pour les horizons inférieurs nous disposons d'une seule série d'analyses : 1,0 % pour 30-60 cm, 0,7 % pour 60-90 cm. Pour 120-150 cm nous supposons le taux négligeable. Il reste la tranche 90-120 cm pour laquelle nous ne disposons pas de données. Supposons un taux de 0,3 %. Le taux moyen serait alors de 0,9 % de matière organique.





Les taux de *matière organique* sont en général 1,72 fois plus élevés que les taux de *carbone organique* (Chamayou et Legros 1989). On obtient donc un %OC de 0,5 %. Enfin, on a :

$$K_{oc} = 32 \text{ cm}^3/\text{g ou l/kg.}$$

Cette valeur est évidemment entachée d'une importante incertitude qui ne sera pas chiffrée ici. On a vu au paragraphe II.1.4.2 que pour l'atrazine la plupart des valeurs de la littérature sont comprises entre 100 et 200  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Ces valeurs sont relatives à la couche superficielle des sols (ici 0-30 cm). En effet, la matière organique est concentrée sur le haut du profil, et la moitié basse du lysimètre n'est quasiment constituée que de sable et de cailloux. Les résultats obtenus ne sont donc pas forcément incompatibles avec les valeurs citées. Une possibilité d'amélioration de la simulation consisterait donc à prendre en compte un milieu stratifié.

En prenant pour le taux de dégradation  $\mu = 0,002 \text{ h}^{-1}$ , on peut calculer un **temps de demi-vie** équivalent par  $t_{1/2} = (R \cdot \ln 2) / \mu = 694 \text{ h} = 29 \text{ jours}$ . Cette valeur est assez faible par rapport aux valeurs données au paragraphe II.1.4.5.a.. Toutefois, l'arrêt de l'essai avant la restitution complète a occulté une partie de l'atrazine, surestimant ainsi la dégradation.

#### IV.7. VARIABILITE SPATIALE

Le protocole expérimental de l'essai 2 a été décrit au paragraphe III.3.2.

Les prélèvements de sol n'ont pas tous été faits pendant la même journée, mais en deux fois à 5 jours d'intervalle. En effet, l'alimentation en eau du lysimètre a été arrêtée le 15 Juin 1995 à 9h35. Les premiers prélèvements ont commencé immédiatement, mais en fin de journée, la profondeur atteinte n'était que de 60 cm. Le lysimètre a alors été recouvert hermétiquement jusqu'au 20 Juin 10h, date à laquelle les prélèvements ont repris. Même si l'évaporation a été éliminée entre les deux séances de prélèvements, le drainage d'une partie de l'eau du sol est inévitable.

L'erreur due à ces pertes est quantifiée et prise en compte dans le paragraphe ci-après. Les résultats de l'essai 2 proprement dits sont présentés dans les paragraphes suivants.



#### IV.7.1. PROBLEMES ENGENDRES PAR LE DRAINAGE PENDANT LES PRELEVEMENTS

Les volumes de drainage sont les suivants :

- pendant le prélèvement entre 0 et 60 cm :	8,4 litres
- pendant les 5 jours intermédiaires :	17,6 litres
- pendant le prélèvement entre 60 et 150 cm :	<u>0,1 litres</u>
- au TOTAL :	26,1 litres

La section du lysimètre est de  $1,13 \text{ m}^2$ , on perd donc une lame d'eau de 23 mm.

Si on peut aisément mesurer la quantité totale d'eau drainée après la coupure d'alimentation, il est en revanche plus difficile de savoir d'où provient cette quantité d'eau. Autrement dit, il est impossible de savoir précisément quelle correction il faut apporter aux mesures effectuées localement.

L'erreur produite par ce drainage est de deux ordres :

- déficit de teneur en eau lors de la mesure par gravimétrie
- déplacement de la solution du sol, et donc des solutés.

##### Notations que nous utiliserons pour les résultats de l'essai 2 :

$\theta_n$  teneur en eau volumique mesurée par la sonde à neutrons, en phase de régime permanent d'écoulement de l'eau (avant la coupure)

$\theta_p$  perte de teneur en eau qui sera calculée ci-après

$\theta_e$  teneur en eau calculée d'après la mesure de teneur en eau massique des échantillons de sol

$\theta^* = \theta_e + \theta_p$  : teneur en eau corrigée des pertes

→ Les valeurs de  $\theta^*$  et  $\theta_n$  seront comparées pour tester les deux méthodes

#### IV.7.1.1. ESTIMATION DU DEFICIT DE TENEUR EN EAU

##### IV.7.1.1.a. Tranche 0 à 60 cm de profondeur

Sur la Figure IV. 56 sont tracés les débits de sortie observés pendant la première journée de prélèvements (0-60 cm).

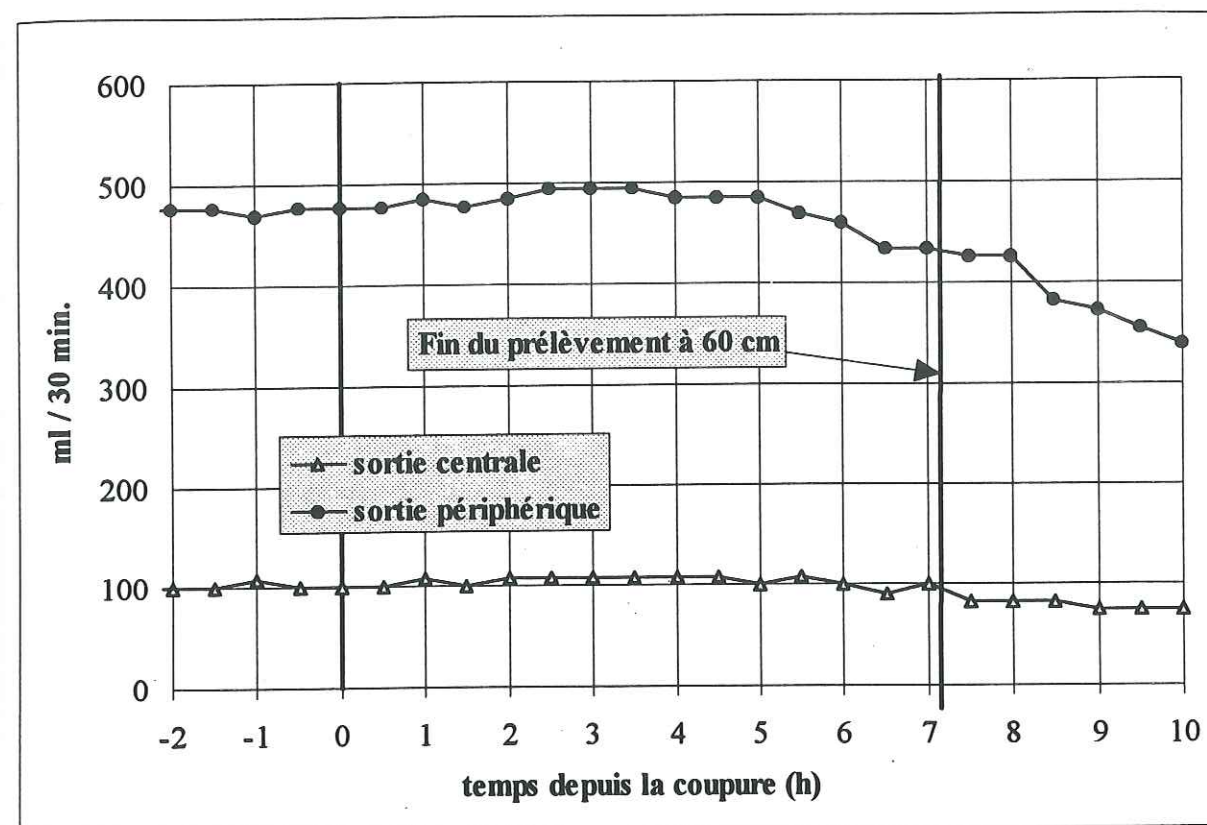


Figure IV. 56. : Débits de sortie pendant les prélèvements de l'essai 2

On voit que les débits chutent relativement peu pendant les 7 premières heures qui suivent la coupure, et on fera l'approximation qu'ils restent constants. On fera de même l'approximation que le flux de Darcy  $q$  ( $0,105 \text{ cm/h}$ ) reste constant en tout point pendant cette période. Autrement dit ce sont les niveaux supérieurs qui subissent en premier des baisses de teneur en eau. On suppose en outre qu'on a un drainage en écoulement "piston".

On dispose des temps de début  $t_d(i)$  et de fin  $t_f(i)$  de prélèvement pour chaque niveau  $i$  de 10 cm.

Nous noterons  $\tau(i) = t_f(i) - t_d(i)$  la durée de prélèvement du niveau  $i$ . Ces durées sont toutes très inférieures au temps de passage  $T(i)$  de la solution dans le niveau  $i$  de teneur en eau  $\theta_n(i)$  et d'épaisseur  $e$  (10 cm), que nous définissons par :

$$T(i) = e \theta_n(i) / q$$

Les teneurs en eau utilisées sont celles des mesures neutroniques, en prenant comme teneur en eau pour la couche  $[z ; z+e]$  la moyenne entre la mesure à  $z$  et la mesure à  $z+e$ . Les valeurs sont mesurées avant le début des prélèvements.



Les  $T(i)$  et les  $\theta_n(i)$  sont donnés à titre indicatif, mais n'interviennent pas dans le calcul des pertes de teneur en eau dans cette tranche. En effet, pour la comparaison entre les  $\theta_n$  et les  $\theta^*$  définis plus haut, nous cherchons dans la mesure du possible à obtenir les  $\theta^*$  de manière indépendante des mesures neutroniques.

Par ailleurs, certains prélèvements sont entrecoupés de **pauses**, autrement dit on a  $t_f(i) \neq t_d(i+1)$ . Nous noterons  $\tau_s(i) = t_d(i) - t_f(i-1)$  la durée de la pause *précédant* le prélèvement de la couche  $i$ .

Pour plus de simplicité nous supposons que les **prélèvements sont faits instantanément aux temps  $t_d(i) + \frac{1}{2}\tau(i)$** , c'est à dire au milieu de la période de prélèvement.

La lame d'eau  $h_p(1)$  perdue par le premier niveau est alors :

$$h_p(1) = \frac{1}{2} q \tau(1)$$

Le premier niveau perd de l'eau jusqu'au moment du prélèvement (instantané). Au même instant le 2<sup>e</sup> niveau commence à perdre de l'eau, et ceci jusqu'à son prélèvement, et ainsi de suite. Les lames d'eau suivantes s'expriment alors :

$$h_p(i) = q [\frac{1}{2}\tau(i-1) + \tau_s(i) + \frac{1}{2}\tau(i)]$$

La perte en teneur en eau équivalente  $\theta_p(i)$  s'exprime alors par :

$$\theta_p(i) = h_p(i) / e$$

et la teneur en eau corrigée  $\theta^*(i)$  sera calculée par :

$$\theta^*(i) = \theta_n(i) + \theta_p(i)$$

Les valeurs correspondantes sont reportées dans le tableau ci-dessous.

niveau $i$ (cm)	$\theta_n(i)$ (%)	$T(i)$ (h)	$\tau(i)$ (h)	$\tau_s(i)$ (h)	$h_p(i)$ (mm)	$\theta_p(i)$ (%)
1 (0 - 10)	23	22	0.92	0	0.48	0.5
2 (10 - 20)	27	26	0.92	0	0.97	1.0
3 (20 - 30)	33	31	1.42	0	1.23	1.2
4 (30 - 40)	34	32	1.58	0.83	2.45	2.5
5 (40 - 50)	33	31	0.50	0	1.09	1.1
6 (50 - 60)	32	30	0.33	0.67	1.14	1.1
TOTAL	/	172	7.17		7.36	/

On est finalement au temps  $t_f(6)$ , et la teneur en eau dans la tranche 60 - 150 cm est restée constante, hormis pour le niveau 7 (60-70 cm) qui a déjà subi la perte d'une lame d'eau  $h = \frac{1}{2} q \tau(6) = 0.2$  mm, qui sera négligée.

#### IV.7.1.1.b. Tranche 60 à 150 cm de profondeur

Sachant que le drainage pendant la deuxième journée de prélèvements est négligeable, le **restant des pertes** (arrondi à 17,7 litres) se répartit sur la tranche 60 -150 cm, pendant la durée  $\tau_s(7) = 5$  jours.

Pour estimer la répartition par niveaux des pertes de teneur en eau, les hypothèses formulées au paragraphe précédent ne sont pas applicables étant donné le flux non constant. Nous utiliserons donc les mesures neutroniques qui ont été faites au *début* de la 1<sup>ère</sup> journée et au *début* de la 2<sup>e</sup>. La mesure faite au début de la 1<sup>ère</sup> journée équivaut à la *fin* de la 1<sup>ère</sup> journée puisque nous avons supposé que la tranche inférieure n'avait pas subi de pertes pendant cette période.

La méthode utilisée est alors de répartir la quantité *drainée* entre  $t_f(6)$  et  $t_d(7)$  (17,7 litres ou 15,7 mm) selon les proportions indiquées par la sonde à neutrons pour la tranche 60-120 cm. Il faut toutefois soustraire à la quantité drainée, la **perte en eau de la cuve de sable** (120-150 cm). Cette perte a été estimée au paragraphe III.3.1.4.b à :

- Volume d'eau contenu dans la cuve en régime permanent : 40 litres
- Volume d'eau résiduelle contenue dans la cuve après drainage : 36 litres

La perte de la cuve est donc de 4 litres (ou 3,5 mm). En fin de compte, il faut répartir  $17,7 - 4 = 13,7$  litres (ou 12,1 mm) dans la tranche 60-120 cm. On obtient les valeurs reportées dans le tableau ci-dessous.

niveau $i$ (cm)	$\theta_n(i)$ (%)	$h_p(i)$ (mm)	$\theta_p(i)$ (%)
7 (60 - 70)	33	2.6	3.4
8 (70 - 80)	32	2.6	3.4
9 (80 - 90)	30	2.8	3.6
10 (90 - 100)	26	1.7	2.1
11 (100 - 110)	16	1.3	1.7
12 (110 - 120)	8	1.2	1.5
13-15 (120-150)	12	3.5	1.0
TOTAL	/	15.7	/



Les pertes en teneur en eau obtenues  $\theta_p(i)$  seront donc rajoutées aux teneurs en eau gravimétriques  $\theta_e(i)$  :

$$\theta^*(i) = \theta_e(i) + \theta_p(i)$$

#### IV.7.1.2. ESTIMATION DU DEPLACEMENT DE LA SOLUTION

Une hauteur d'eau équivalente à la lame totale (23 mm) perdue par drainage transite presque intégralement par le dernier niveau du lysimètre (140-150 cm), alors que seule une faible part transite par les niveaux supérieurs. Ainsi, **la distance de progression de la solution provoquée par le drainage augmente avec la profondeur**. Dans le niveau 0-10 cm les solutés n'auront que très peu progressé, alors que dans le niveau 110-120 cm où la teneur en eau est de 0,08 on peut s'attendre à une distance de progression de l'ordre de 25 cm !

Si on reste dans l'hypothèse de l'écoulement piston, on peut calculer la hauteur de la lame  $h_r(i)$  qui a transité à travers un niveau  $i$  au moment du prélèvement par :

$$h_r(i) = \sum_{j=1}^i h_p(j)$$

Autrement dit, le niveau  $i$  a vu passer l'équivalent des lames perdues par tous les niveaux supérieurs en plus de la sienne. Nous nous plaçons à la profondeur  $z(i)$  qui sera prise pour représenter les concentrations ou teneurs en eau des échantillons du niveau  $i$ . Ces profondeurs sont :  $z(1) = 5$  cm pour [0-10cm],  $z(2) = 15$  cm pour [10-20cm] etc...

Avant d'arriver à une telle profondeur  $z(i)$  à l'instant  $t = t_d(i) + \frac{1}{2}\tau(i)$  du prélèvement, la solution a parcouru une **distance de progression**  $d_{pr}(i)$  depuis le moment où l'alimentation en eau du lysimètre a été stoppée.

C'est cette distance de progression que nous cherchons à déterminer. Les calculs sont reportés dans l'annexe A.V.

Pour tracer des profils de concentrations en fonction de la profondeur, il faut tenir compte de cette distance de progression. On peut alors faire subir à la cote  $z(i)$  d'un échantillon la transformation (les  $z$  étant pris positifs vers le bas) :

$$z^*(i) = z(i) - d_{pr}(i)$$

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant.

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
z (cm)	5	15	25	35	45	55	65	75	85	95	105	115	125	135	145
z* (cm)	5	14	24	33	43	53	62	71	80	89	96	100	104	108	121

En résumé, pour la suite :

- Les cartographies 2D de concentration seront tracées avec les cotes réelles  $z(i)$
- Les profils verticaux en 1D seront tracés avec les cotes corrigées  $z^*(i)$  et comparés aux profils en  $z(i)$ .
- Les cotes corrigées seront en outre utilisées pour la simulations quand elles donnent des profils verticaux de concentration.
- Etant données les approximations, les bilans de masse de solutés seront calculés sans prendre en compte les corrections de teneur en eau et de cote.

#### IV.7.2. VARIABLES PHYSIQUES

Les résultats physiques de l'essai 2 qui ne sont pas directement liés au prélèvement du sol seront présentés plus loin (teneur en eau neutronique, flux, durée du créneau). Ceux qui sont directement liés au prélèvement sont détaillés ici.

La principale variable physique qui nous intéresse dans le cadre de l'essai 2 est la **teneur en eau volumique**  $\theta$  des échantillons prélevés. Comme nous l'avons dit, cette variable est calculable directement pour les niveaux où le prélèvement a été intégral (0-40 cm). Pour les niveaux inférieurs, on mesure la **teneur en eau massique**  $w$ .

La grandeur à connaître pour transformer  $w$  en  $\theta$  est la **densité sèche**  $\rho_d$ , avec la relation :

$$\theta = \rho_d w / \rho_{eau}$$

Dans ce paragraphe nous procéderons comme suit :

1. présentation des résultats de teneur en eau massique
2. estimation des densités sèches
3. comparaison entre les  $\theta^*$  et les  $\theta_n$ .



#### IV.7.2.1. RESULTATS DE TENEUR EN EAU MASSIQUE

Sur la Figure IV. 57 nous avons tracé tous les points de teneur en eau pondérale (ou massique) des échantillons du lysimètre en fonction de la profondeur. Les moyennes ont été calculées pour chaque niveau et sont représentées par la courbe avec points liés. Pour les 13 premiers niveaux, on a 30 échantillons par niveau, mais pour les 2 derniers, nous n'avons prélevé que 2 échantillons par niveau, dans deux secteurs éloignés l'un de l'autre, et les moyennes n'ont pas été tracées.

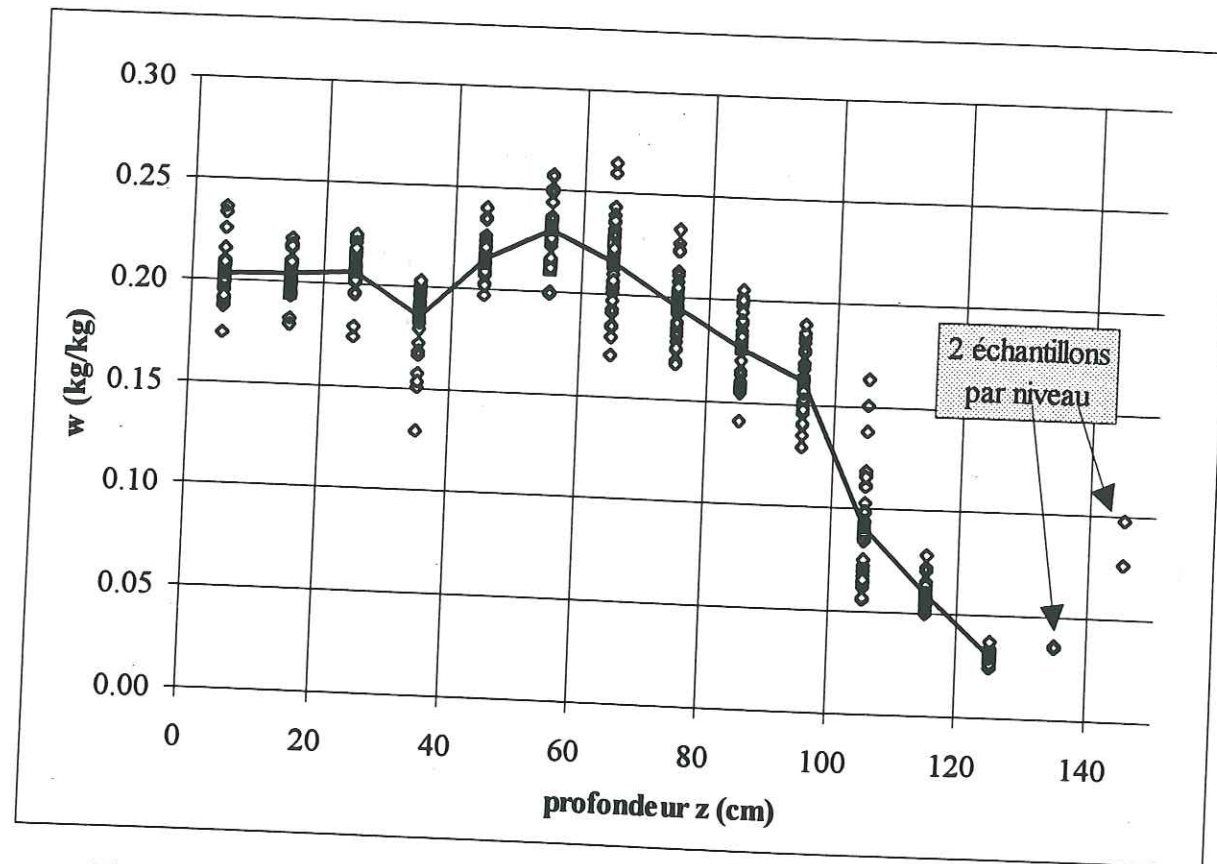


Figure IV. 57. : Teneur en eau pondérale, 30 points par niveau et moyennes

Contrairement aux attentes, on peut noter que la dispersion des valeurs des niveaux prélevés intégralement n'est pas significativement plus petite que celle des échantillons prélevés à la tarière. En effet, le volume plus faible prélevé avec la tarière devrait engendrer une plus forte variabilité, d'autant que la présence de cailloux en quantités importantes devrait accentuer cet effet.

Pour visualiser la variabilité spatiale de teneur en eau, nous avons tracé des cartes de teneur en eau sur des coupes horizontales et verticales du lysimètre. Les coupes horizontales

sont faites à la cote de chaque niveau, et il y en a donc 13. Les coupes verticales ont été effectuées selon le schéma de la Figure IV. 58.

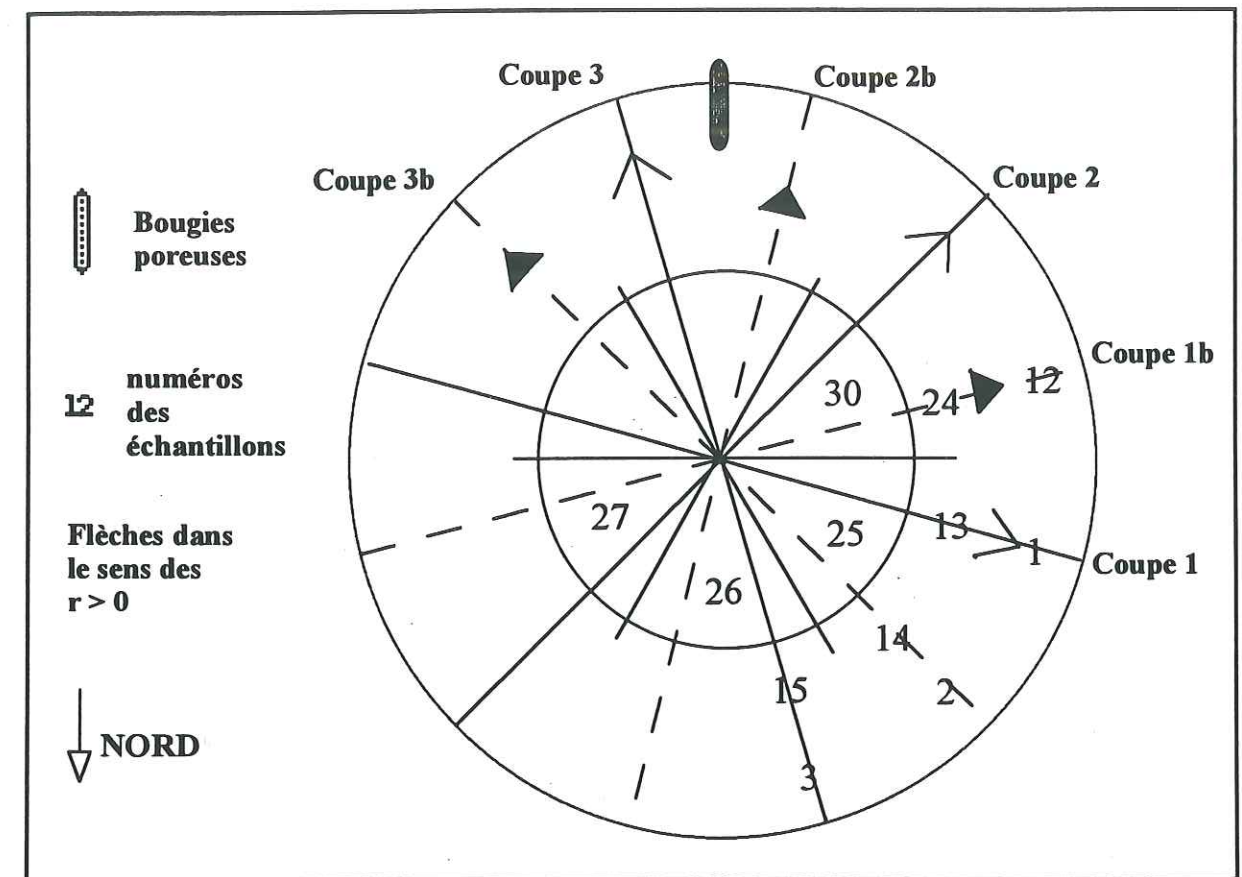


Figure IV. 58. : Schéma de localisation des coupes verticales

Les valeurs ont été krigées dans le plan de chaque coupe pour obtenir des courbes. Cette méthode n'est en fait pas nécessaire étant donné qu'on n'observe pas de corrélation à courte distance. Une méthode d'interpolation simple aurait suffi. De toute manière nous n'utilisons ces cartographies que de manière qualitative.

Un exemple de coupe verticale est montré sur la Figure IV. 59 et deux exemples de coupes horizontales sont tracés sur la Figure IV. 60 à 5 cm de profondeur et sur la Figure IV. 61 à 75 cm. La coupe verticale est choisie de manière à passer au plus près des bougies poreuses de prélèvement de la solution du sol.

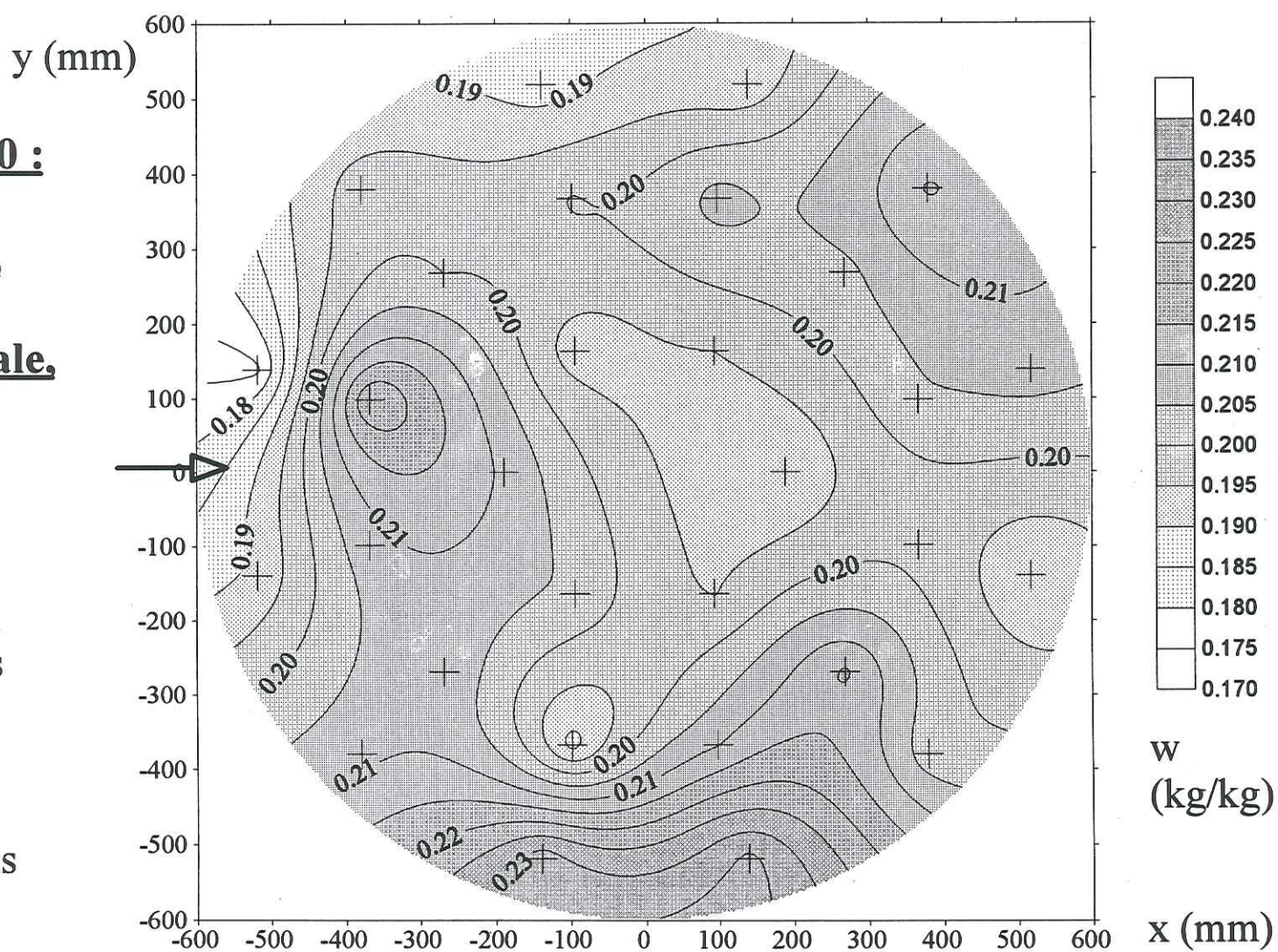
Les autres coupes sont montrées dans l'annexe A.VI.



**Figure IV.60 :**  
**section**  
**horizontale,**  
**teneur en**  
**eau pondérale,**  
**0 - 10 cm**

→  
axe vertical  
des bougies  
poreuses

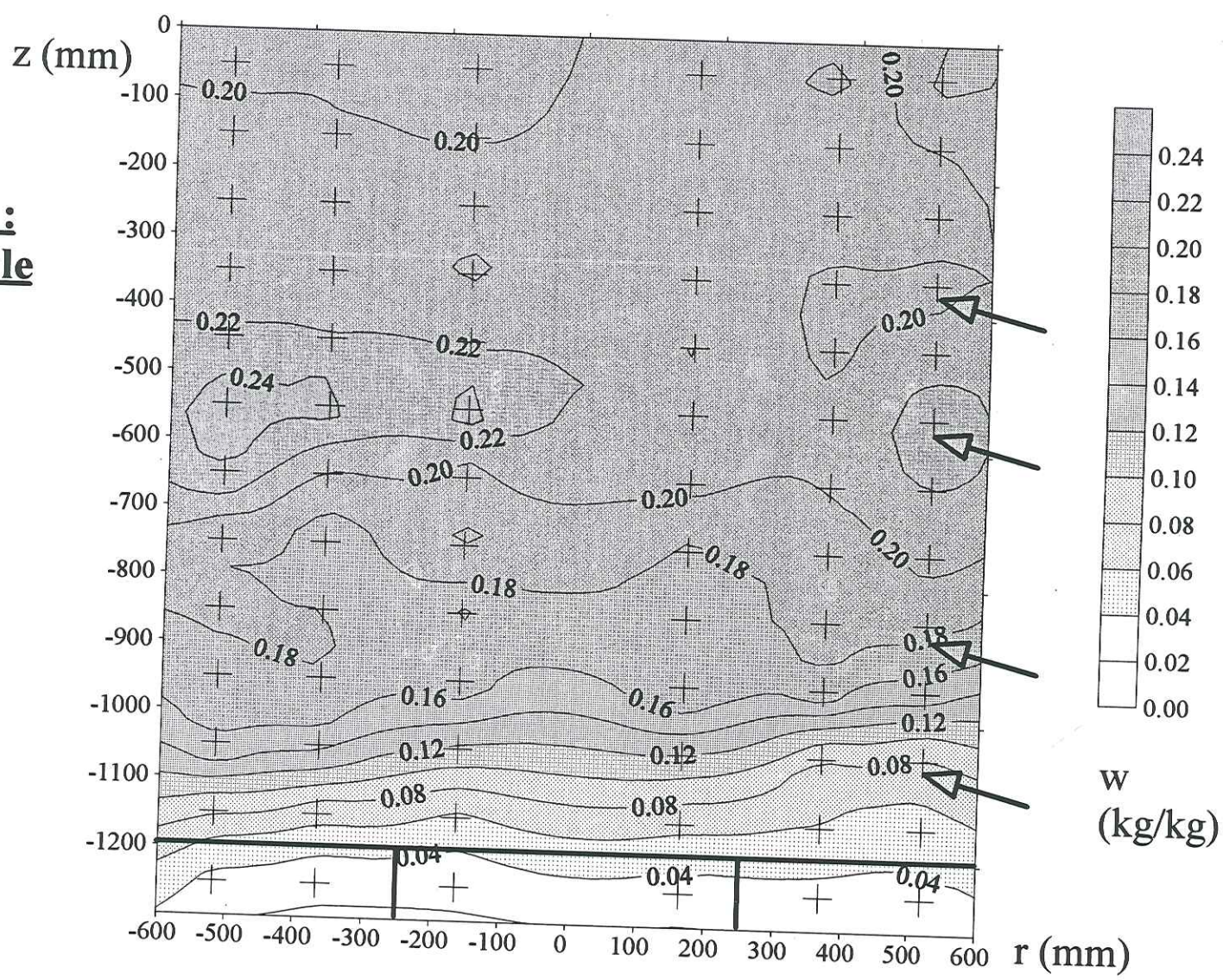
+ centres des  
échantillons



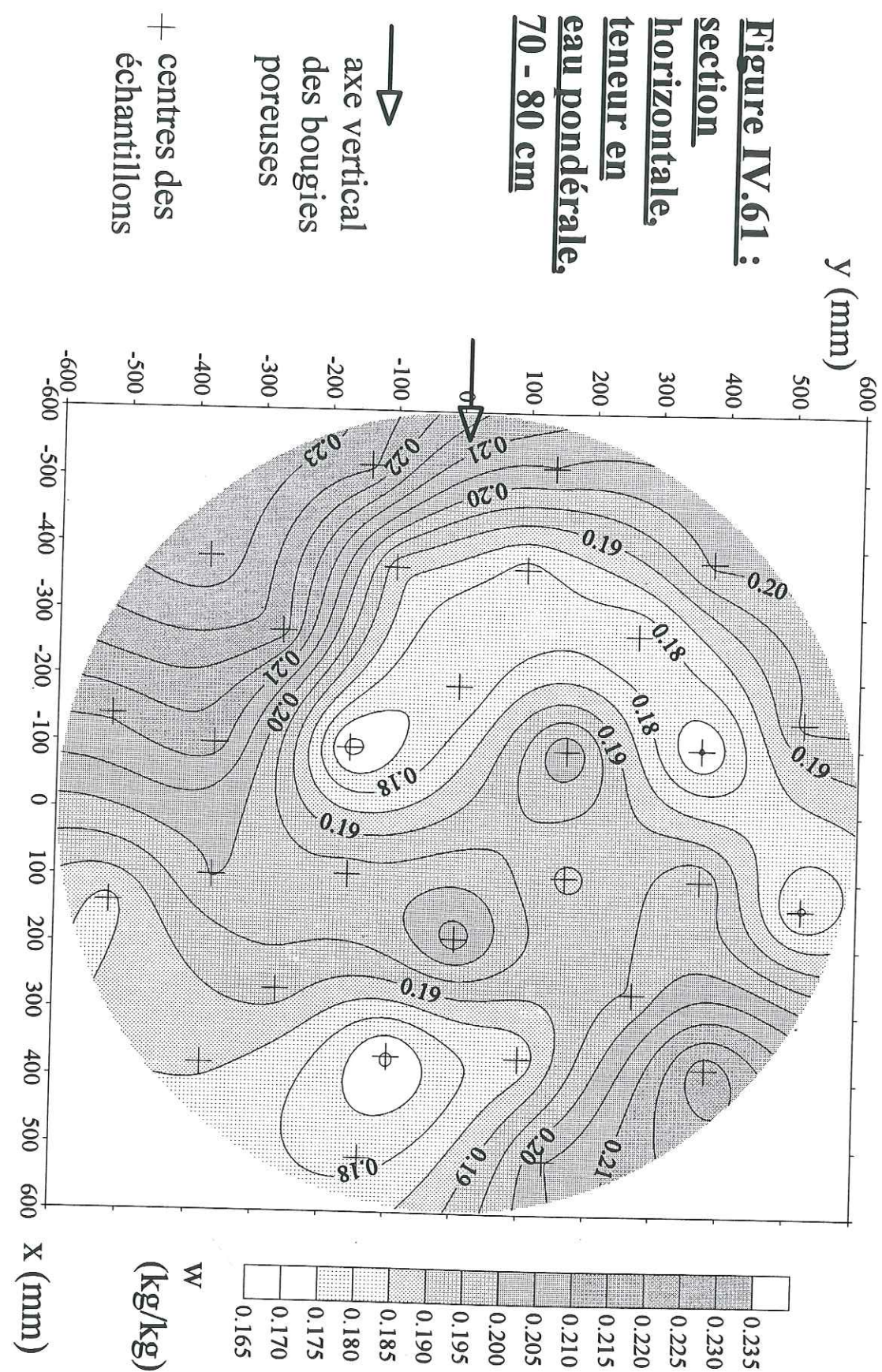
**Figure IV.59 :**  
**coupe verticale**  
**N°2b, teneur**  
**en eau**  
**pondérale**

+ centres des  
échantillons

↖  
bougies  
poreuses







## IV.7.2.2. CALCUL DES DENSITES SECHES

## IV.7.2.2.a. Tranche 0-40 cm

Pour cette tranche, le prélèvement des secteurs a été fait de manière intégrale. Il n'en demeure pas moins que malgré la précision de la grille qui sert de guide d'échantillonnage, il a été impossible de faire correspondre strictement un échantillon à un secteur géométrique donné. Le calcul de la densité sèche de chaque secteur pris individuellement, bien que théoriquement possible, n'a pas de sens en pratique. **Il faut donc faire l'hypothèse de l'homogénéité de la densité sèche dans un niveau donné.** Ainsi, les cartographies 2D des teneurs en eau volumiques auraient la même allure que celles des teneurs en eau massiques.

L'épaisseur des niveaux prélevés n'est pas non plus strictement de 10 cm. Pour le 1<sup>er</sup> niveau, nous avons noté une épaisseur trop faible d'environ un demi centimètre. Ce "retard" a ensuite été rattrapé petit à petit, et dépassé. Ainsi, le 4<sup>e</sup> et dernier niveau de cette tranche a environ un demi centimètre de trop. L'incertitude reste cependant assez élevée dans la mesure où l'horizontalité de la surface n'est pas garantie. Les épaisseurs retenues pour les calculs sont :

niveau 1 : 9,50 cm      niveau 2 : 9,75 cm  
niveau 3 : 10,25 cm      niveau 4 : 10,50 cm

On obtient les densités sèches reportées dans le tableau ci-après.

Pour comparer ces résultats à d'autres mesures, nous disposons de valeurs issues des prélèvements effectués par André Netto dans 6 tranchées voisines des lysimètres, en sols cultivés ou en jachère. Les échantillons y ont été extraits à l'aide de cylindres enfoncés directement dans le sol, ce qui permet des déterminations de densité sèche. Les valeurs moyennes par profondeur qu'il a obtenues sont comparées à celles du lysimètre dans le tableau ci-dessous.

niveau	0-10 cm	10-20 cm	20-30 cm	30-40 cm	moyenne
$\rho_d$ (lysimètre, g/cm <sup>3</sup> )	1.27	1.41	1.42	1.52	1.41
niveau	0-6 cm	10-16 cm	20-26 cm	30-36 cm	moyenne
$\rho_d$ (Maciel-Netto, g/cm <sup>3</sup> )	1.30	1.35	1.35	1.36	1.34



La moyenne 0-40 cm est plus élevée de 5 % que celle des tranchées. La tendance est à un accroissement de densité sèche avec la profondeur, pour les deux séries de valeurs.

#### IV.7.2.2.b. Tranche 40-120 cm

Ici, les prélèvements ont été faits à la tarière, ce qui ne permet pas de calculer la densité sèche. Nous disposons en revanche des valeurs moyennes issues des prélèvements effectués par André Maciel-Netto, reportées ci-dessous.

niveau	40-46 cm	50-55 cm	60-65 cm	80-85 cm	100-105 cm
$\rho_d$ (Maciel-Netto, g/cm <sup>3</sup> )	1.30	1.31	1.35	1.54	1.82

Comme nous ne disposons d'aucune valeur de comparaison pour ces profondeurs, nous nous contenterons d'adapter, par interpolation linéaire, ces valeurs aux différents niveaux du lysimètre. Pour les niveaux plus profonds que 105 cm, nous avons supposé que la densité sèche est stable à 1,82 :

niveau	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90	90-100	100-110	110-120
$\rho_d$ (lysimètre, g/cm <sup>3</sup> )	1.30	1.32	1.38	1.47	1.58	1.72	1.82	1.82

#### IV.7.2.2.c. Tranche 120-150 cm

Le calcul est beaucoup plus simple pour cette tranche : on connaît précisément le volume de la cuve de sable et graviers (293,9 litres) et le poids de sable et graviers (575 kg). Donc :

$$\rho_d = 1,96 \text{ g/cm}^3$$

Une autre méthode a été utilisée : nous avons porté à saturation les échantillons de sable et gravier issus de la cuve, ce qui permet de calculer la teneur en eau pondérale à saturation  $w_{sat}$ . Nous supposons que la densité solide  $\rho_s$  des sables et graviers est de 2,65. Or  $w_{sat}$  permet de déterminer la teneur en eau volumique à saturation  $\theta_{sat}$  par la relation :

$$\theta_{sat} = (\rho_s w_{sat}) / (1 + \rho_s w_{sat})$$

Finalement, on en déduit la densité sèche en supposant que la porosité est égale à la teneur en eau volumique à saturation. On trouve ainsi  $\rho_d = 1,93 \text{ g/cm}^3$ . La différence peut s'expliquer

par une meilleure compaction dans la cuve suite au tassement. Nous retiendrons la première valeur (1,96) pour nos calculs.

#### IV.7.2.3. COMPARAISONS ENTRE SONDE A NEUTRONS ET GRAVIMETRIE, CALCUL DU VOLUME DE PORE

Nous avons calculé pour chaque niveau la teneur en eau (volumique)  $\theta_e$  d'après la teneur en eau pondérale. Nous avons ajouté la perte de teneur en eau  $\theta_p$  pour obtenir la teneur en eau corrigée  $\theta^*$ .

Pour adapter les cotes des mesures neutroniques (0, 10, 20... cm) aux cotes des niveaux (5, 15, 25... cm), nous faisons une interpolation linéaire.

On peut maintenant comparer les mesures neutroniques aux mesures gravimétriques. Si on considère que la sonde à neutrons a une sphère d'influence de rayon de l'ordre de 10 cm, une meilleure comparaison consiste à n'utiliser que les 6 échantillons centraux pour chaque niveau (rayon de 26,8 cm).

Sur la Figure IV. 62 nous avons tracé 3 profils de teneur en eau :

1. neutronique (0-120 cm) et estimées (40 litres entre 120 et 150 cm)
2. gravimétrique moyennée par niveau entier
3. gravimétrique moyennée sur les 6 secteurs centraux pour chaque niveau.

Les valeurs obtenues pour les 6 secteurs centraux sont légèrement plus proches des valeurs neutroniques.

Nous avons calculé les densités sèches  $\rho_d^{neutron}$  qui superposeraient  $\theta^*$  et  $\theta_n$ , par la relation suivante (si  $\rho_{eau} = 1$ ) :

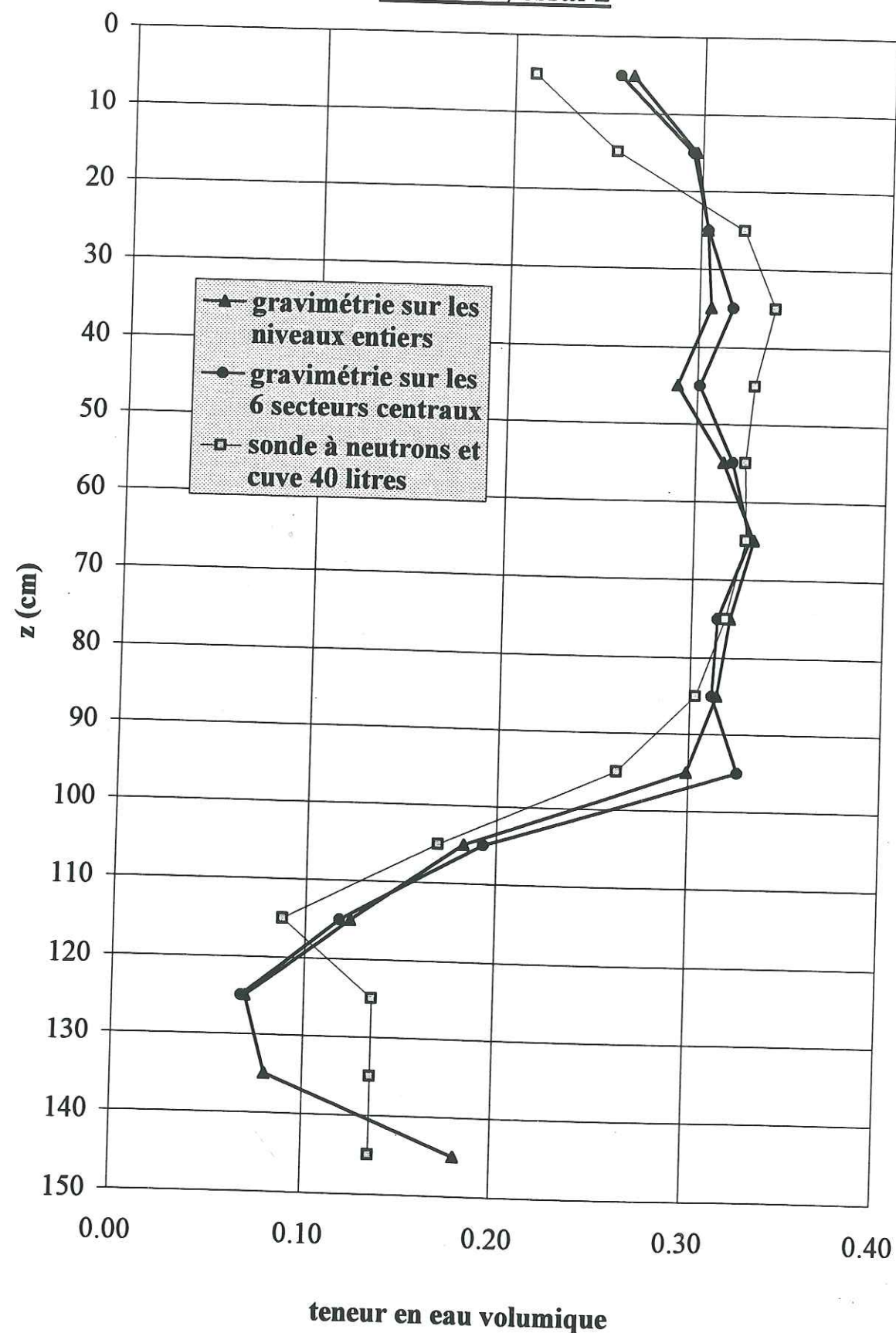
$$\rho_d^{neutron} = \frac{\theta_n - \theta_p}{w}$$

Les résultats sont montrés dans le tableau ci-dessous en comparaison avec les autres valeurs.

niveau	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\rho_d$ lysim.	1.27	1.41	1.42	1.52	1.30	1.32	1.38	1.47	1.58	1.72	1.82	1.82
$\rho_d$ Netto	1.03	1.35	1.35	1.36	1.30	1.32	1.38	1.47	1.58	1.72	1.82	1.82
$\rho_d^{neutron}$	1.04	1.21	1.51	1.63	1.43	1.35	1.37	1.49	1.53	1.36	1.57	1.29



**Figure IV.62 : comparaison gravimétrie - sonde à neutrons, essai 2**



Les densités obtenues pour les niveaux 10, 11 et 12 paraissent trop irrégulières par rapport aux profils de sols assez homogènes qu'on rencontre à ces profondeurs. Le calcul du volume total d'eau (0-150 cm) contenu dans le lysimètre est fait à partir des données gravimétriques de teneur en eau corrigée  $\theta^*$ . On obtient le volume de pore  $V_o^*$  :

$$V_o^* = 415 \text{ litres}$$

Le calcul de ce volume de pore effectué par mesures neutroniques selon la méthode utilisée pour les essais 1A et 1B donne le volume de pore  $V_{on}$  :

$$V_{on} = 408 \text{ litres}$$

Si on compare les volumes d'eau contenus dans la cuve de sable (120-150 cm) : on a 40 litres par les calculs effectués au paragraphe III.3.1.4.b d'après la réplique de la cuve, et par gravimétrie on obtient 37,3 litres.

Globalement, la différence de volume total entre gravimétrie et sonde à neutrons est de 1,7 %, ce qui est étonnamment faible pour deux méthodes indépendantes, et au vu des approximations qui ont été faites.

#### IV.7.2.4. TEMPERATURE

Sur la Figure IV. 63 sont montrées les températures de l'essai 2, pour le sol. Les températures sont très semblables à celles qui ont été observées vers le début de l'essai 1B, pendant le créneau d'oxygène 18 et pendant le créneau de traceurs, nitrates et atrazine.

#### IV.7.3. VARIABLES CHIMIQUES

##### IV.7.3.1. RESULTATS DE CONCENTRATION

Tous les résultats de concentrations montrés dans ce paragraphe ont été corrigés des erreurs dues à l'extraction de la solution des échantillons de sol (paragraphe III.4.2.3.b).

Les valeurs  $C_o^*$  des concentrations corrigées dans le créneau ont été calculés de la même manière que pour les essais 1A et 1B. On obtient les valeurs suivantes :

	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
$C_{nappe}$ (mg/l)	17	0	47
$C_o^*$ (mg/l)	431	972	368



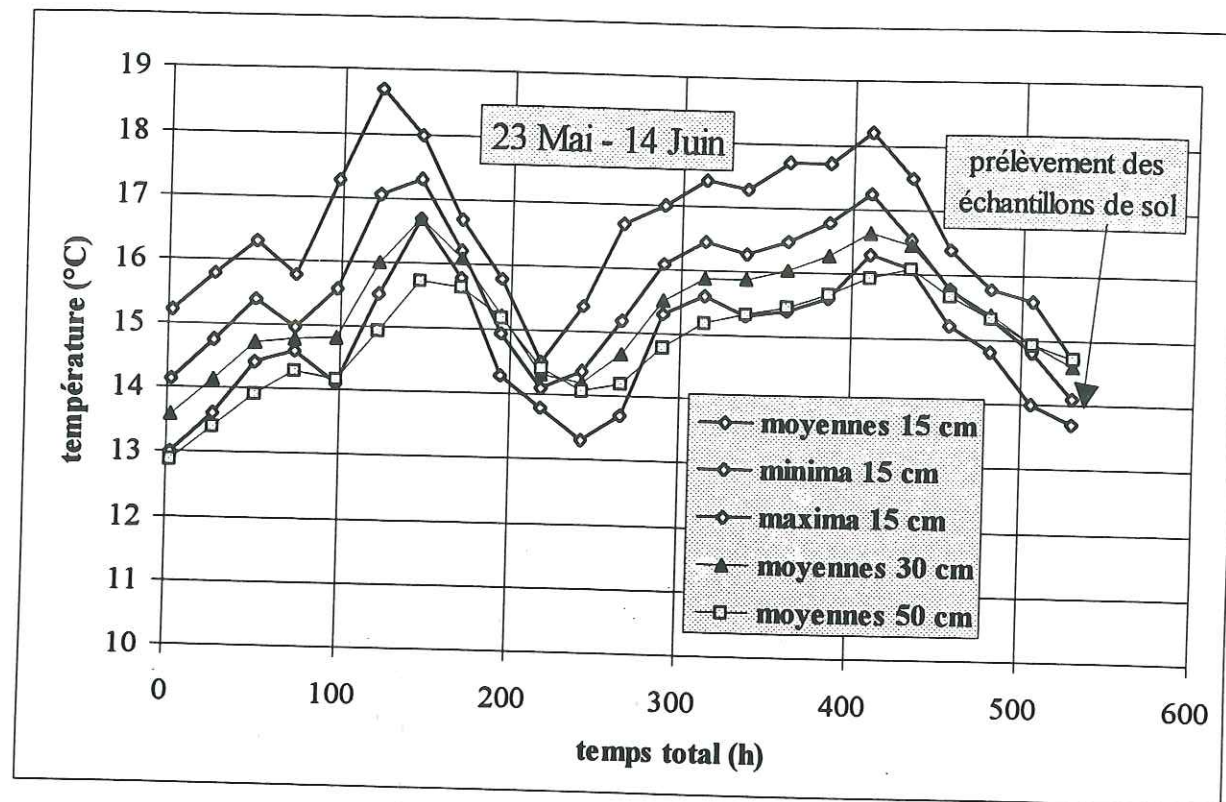


Figure IV. 63. : Valeurs journalières de température du sol, essai 2

Nous avons tracé sur la Figure IV. 64 les profils de concentrations moyennées par niveau pour  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\text{NO}_3^-$ . Les profondeurs n'y sont pas corrigées des distances de progression. Sur la Figure IV. 65, le profil de  $\text{Br}^-$  a été tracé *avec* et *sans* correction de profondeur, pour comparaison.

Pour avoir une idée de la variabilité spatiale des concentrations, nous avons tracé de la même manière que pour les teneurs en eau, les 394 concentrations de  $\text{Br}^-$  sur la Figure IV. 66, avec les valeurs moyennes par niveau.

Un point dépasse  $C_0^*$  avec une concentration de 1057 mg/l, ce qui fait un surplus de 8,7 %, ou encore une  $C/C_0^*$  de 1,09. Pour  $\text{Cl}^-$  on observe la même anomalie pour ce point. Ce résultat est inattendu, et l'analyse correspondante est peut-être erronée et/ou la correction de concentration exagérée (paragraphe III.4.2.3.b).

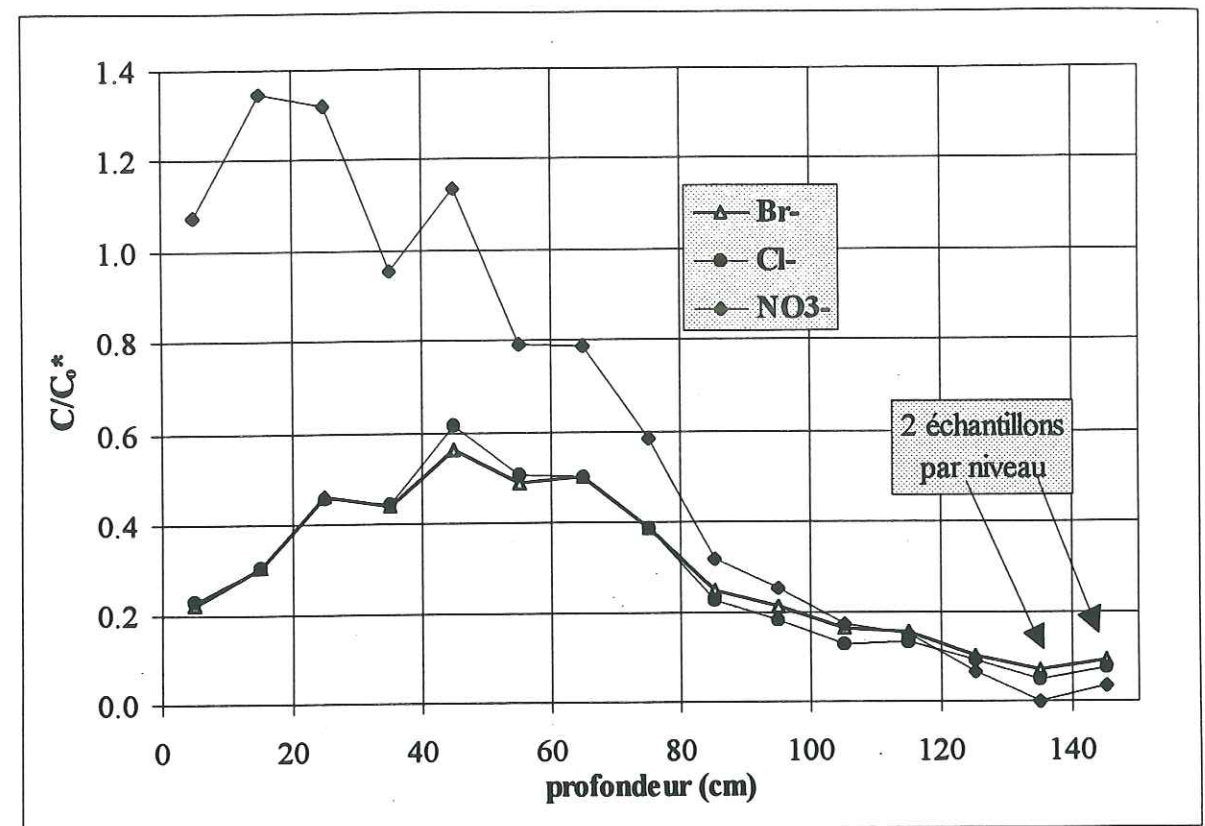


Figure IV. 64. : Anions dans les échantillons de sol, moyennes de l'essai 2

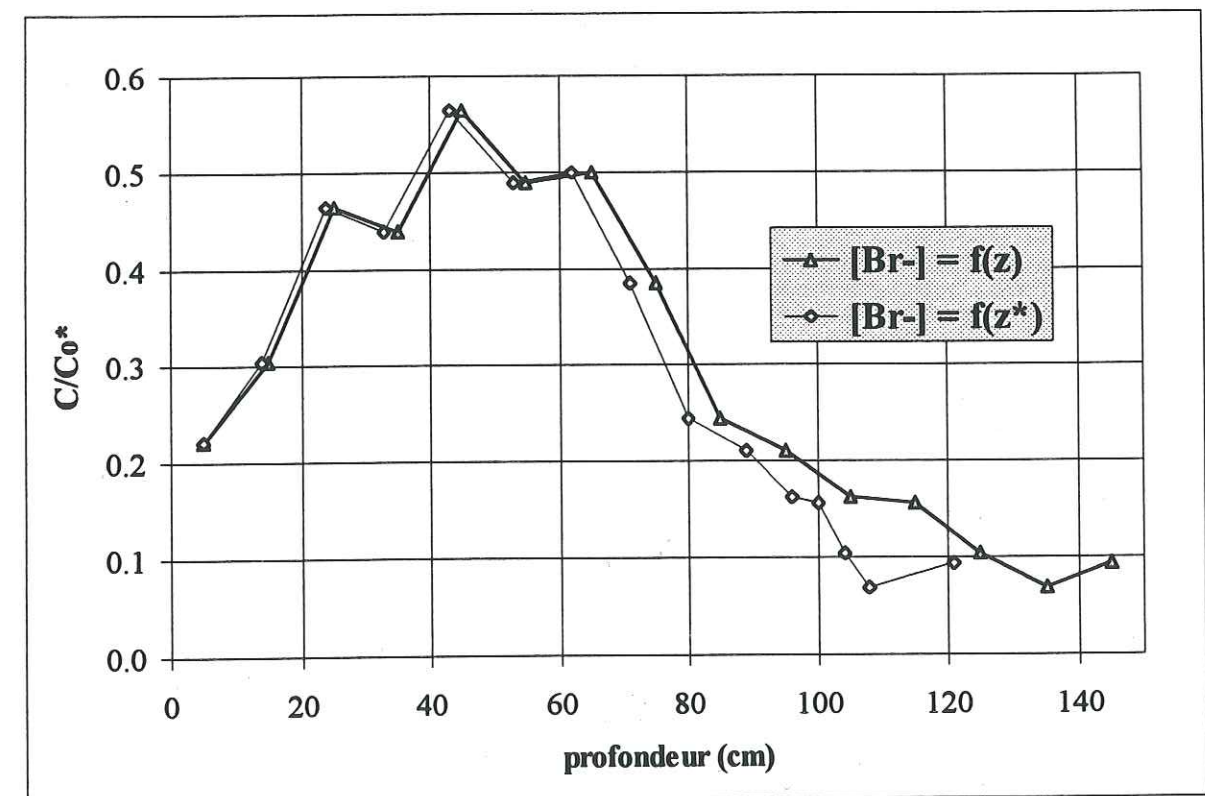
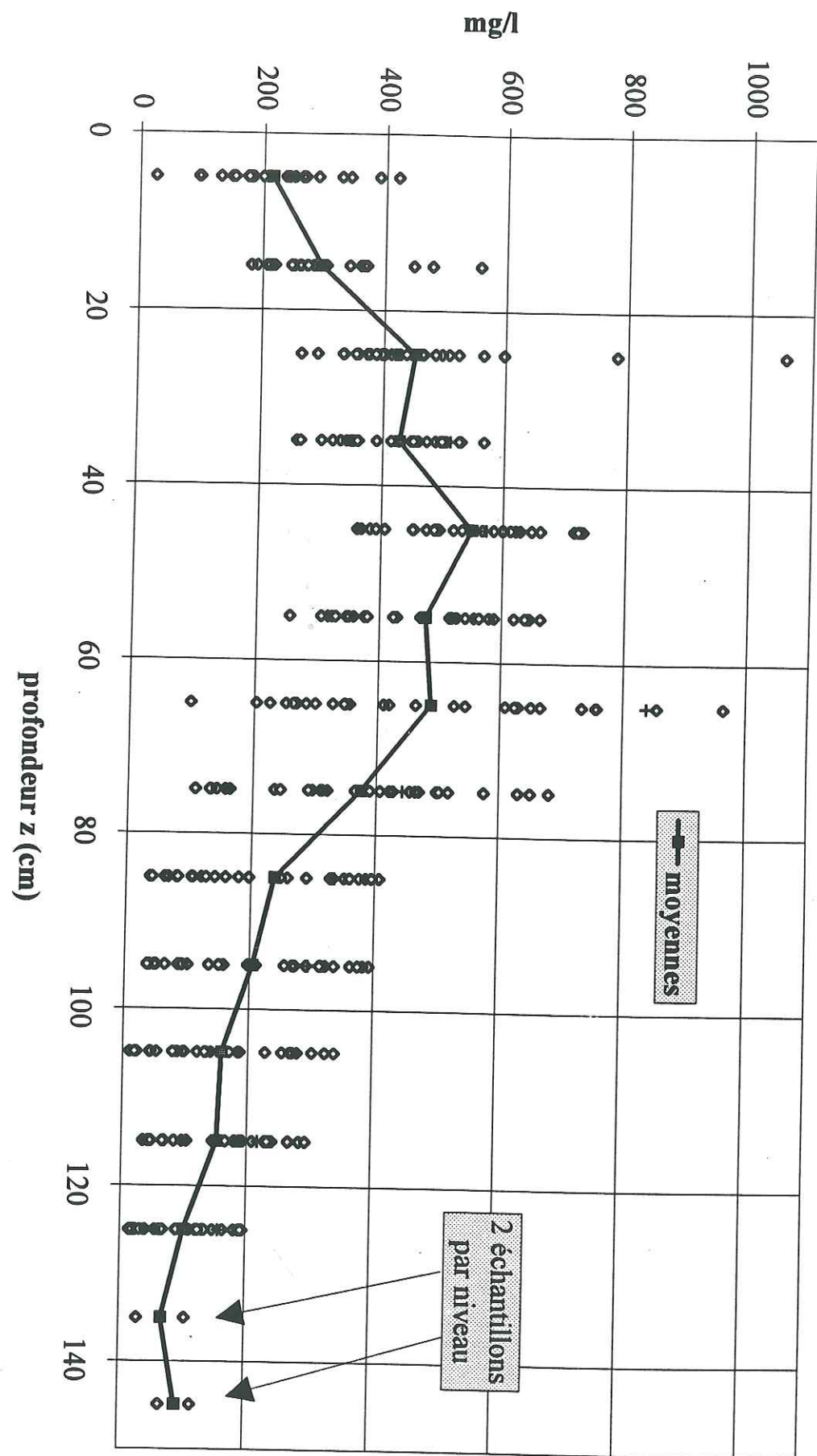


Figure IV. 65. :  $\text{Br}^-$  dans les échantillons de sol, moyennes de l'essai 2, cotes corrigées





**Figure IV.66 : Br- dans les échantillons de sol,  
30 points par niveau et moyennes**

Des cartographies de concentrations sont montrées sur les figures suivantes, pour les mêmes coupes que pour les teneurs en eau. Coupe horizontale à 5 cm sur la Figure IV. 67, à 75 cm sur la Figure IV. 68, et coupe verticale 2b sur la Figure IV. 69.

Avertissement : sur ces cartographies, les concentrations n'ont pas été corrigées de l'erreur due à la méthode d'extraction des échantillons de sol, c'est à dire qu'il faut les multiplier par 1,07 entre 0 et 40 cm et par 1,39 entre 40 et 120 cm de profondeur (voir paragraphe III.4.2.3.b.). Pour le profil de concentration précédent, ces corrections ont en revanche été effectuées.

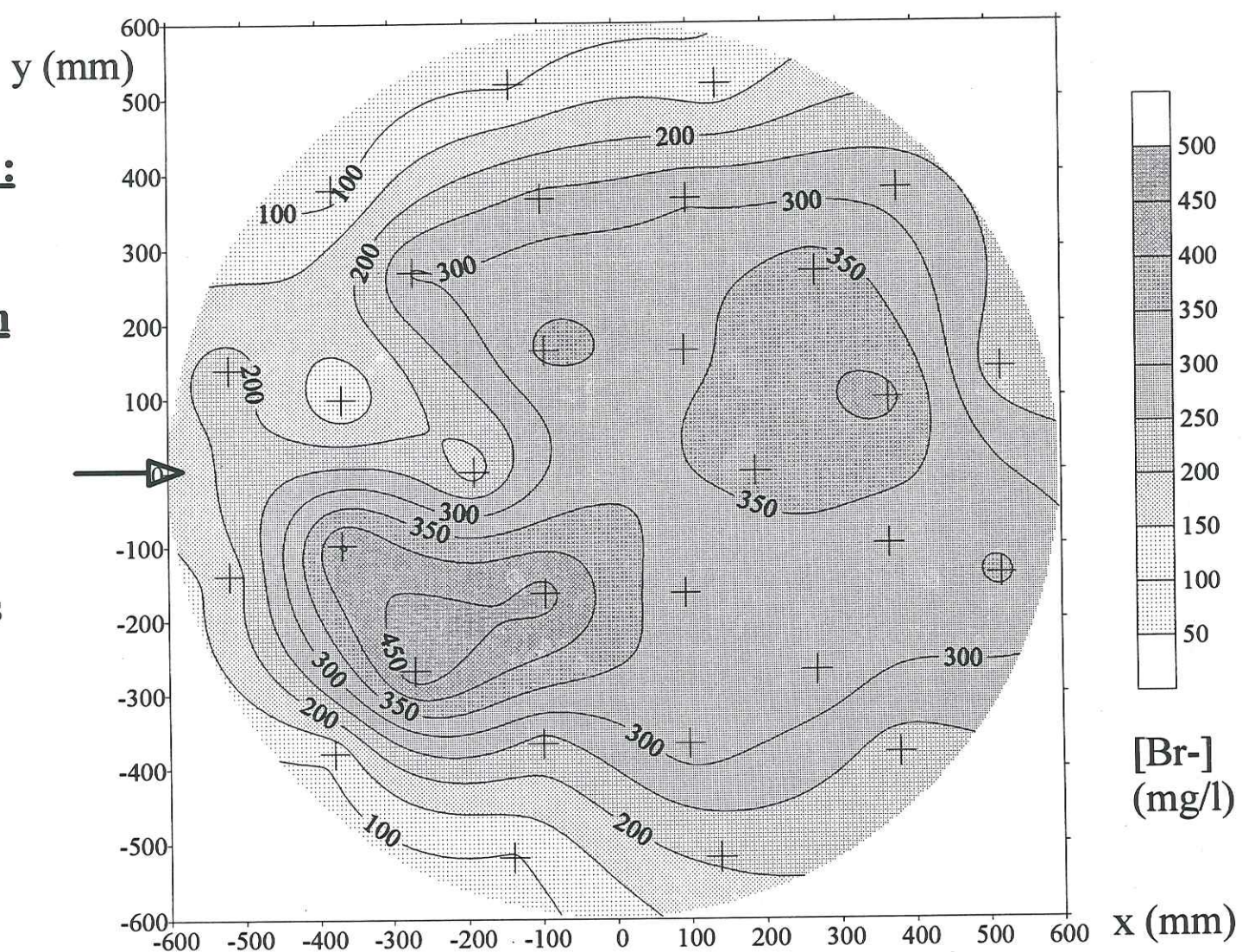
Les autres coupes sont montrées dans l'annexe A.VI.



**Figure IV.68 :**  
**section**  
**horizontale,**  
**concentration**  
**en Br<sup>-</sup>,**  
**70 - 80 cm**

+ centres des  
 échantillons

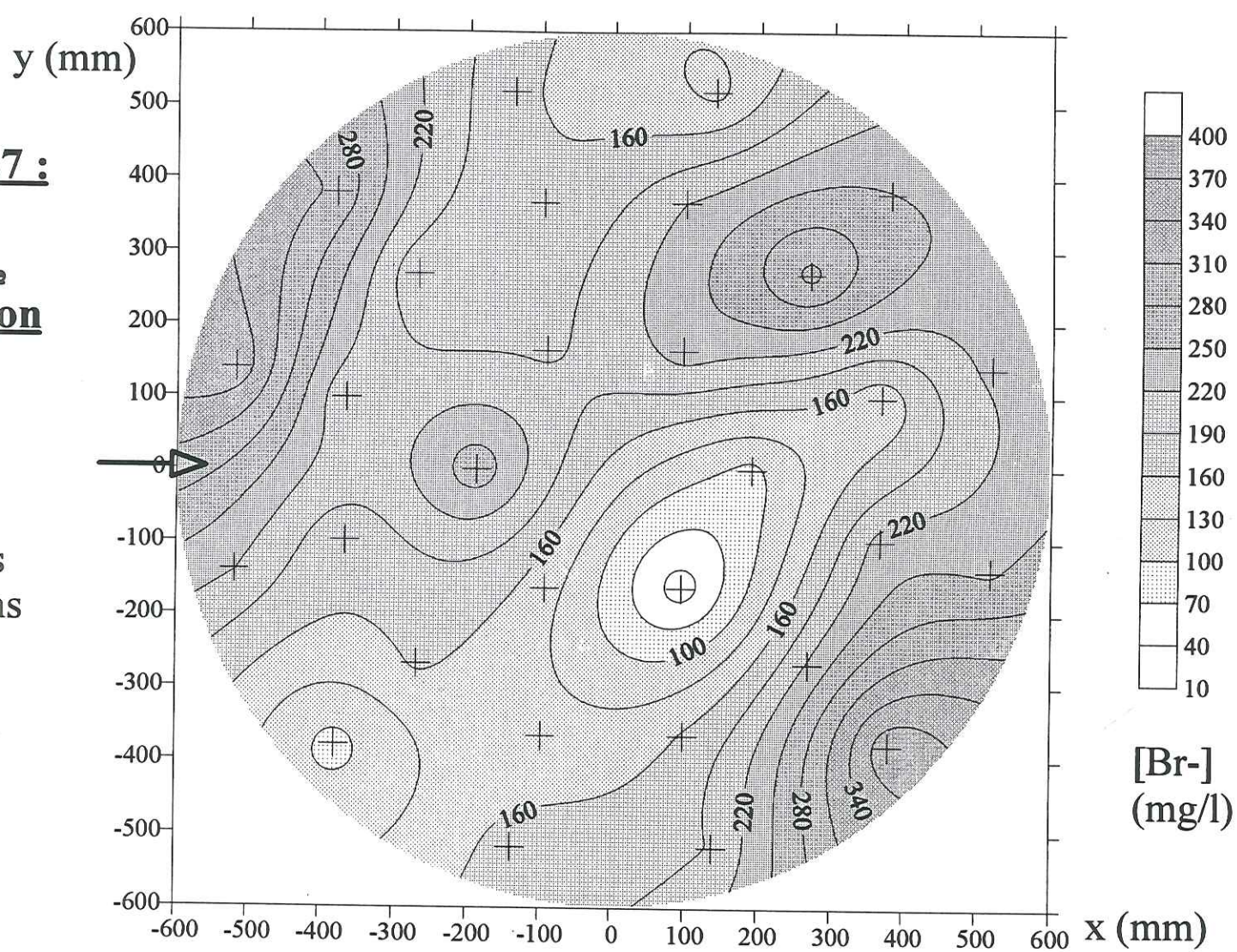
→ axe vertical  
 des bougies  
 poreuses

IV<sup>e</sup> partie

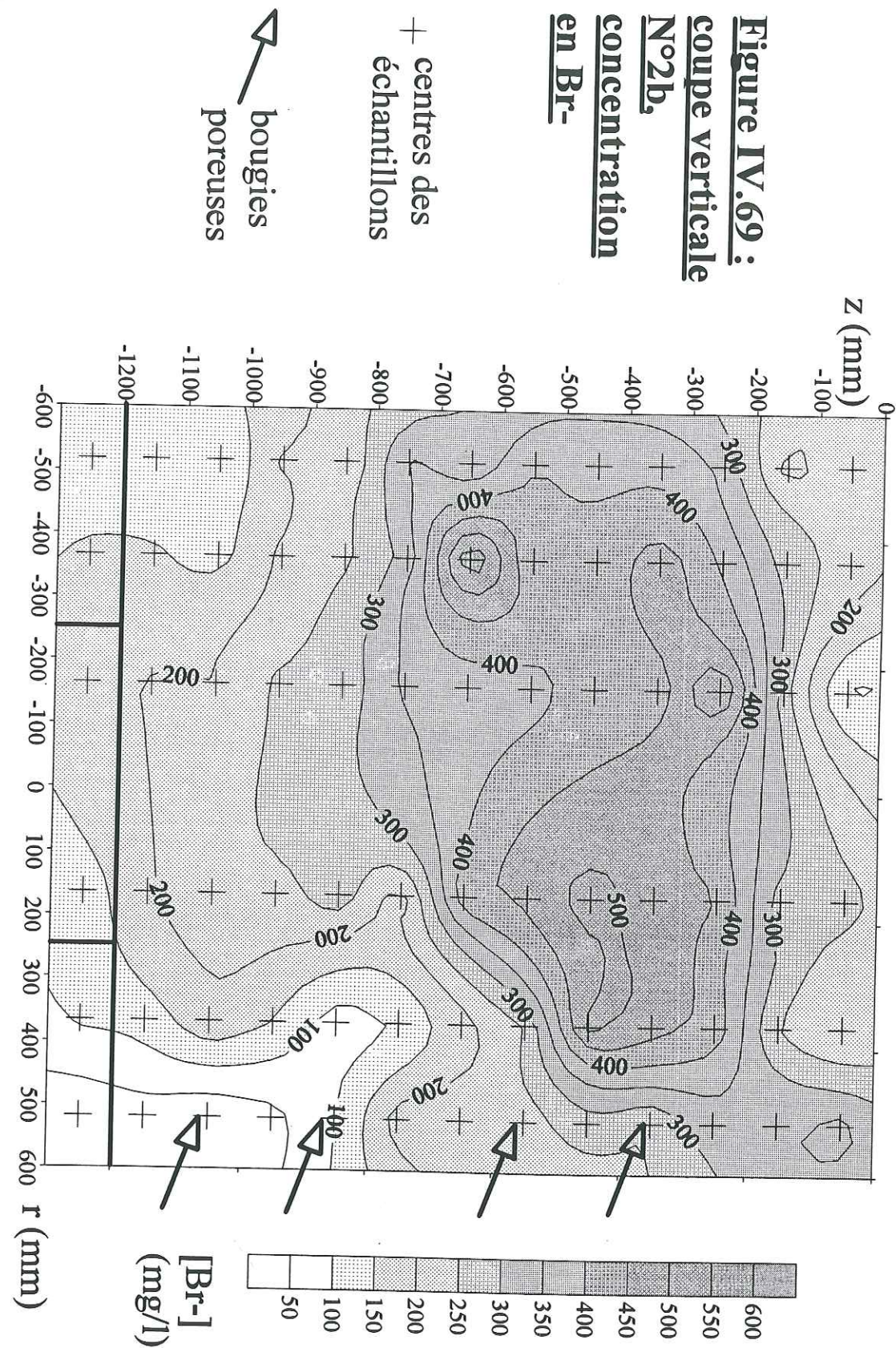
**Figure IV.67 :**  
**section**  
**horizontale,**  
**concentration**  
**en Br<sup>-</sup>,**  
**0 - 10 cm**

+ centres des  
 échantillons

→ axe vertical  
 des bougies  
 poreuses

IV<sup>e</sup> partie





## IV.7.3.2. TAUX DE RESTITUTION

Le **bilan de masse** a été calculé pour le brome, sachant qu'en C/C.\* les concentrations en chlore sont quasiment identiques. Le calcul est fait *sans* correction de teneur en eau et de profondeur. En effet, il est inutile de considérer ces corrections, le drainage pendant le prélèvement étant pris en compte dans le bilan de masse. La méthode utilisée est la suivante (la densité de l'eau étant prise égale à 1) :

1. **0-40 cm** : pour chaque échantillon, on connaît la concentration et la quantité d'eau contenue dans l'échantillon au moment de son prélèvement. La masse de brome est calculée simplement par le produit concentration x volume d'eau. On obtient 44,7 g de brome.
2. **40-130 cm** : les densités sèches  $\rho_d(i)$  ont été déterminées précédemment pour chaque niveau, et ont été supposées constantes sur le niveau entier. Les teneurs en eau massiques  $w_j(i)$  sont connues pour chaque échantillon j du niveau i. Les volumes V des secteurs sont tous les mêmes, de 3,767 litres. La masse de brome  $M_{Br}(i)$  du niveau i est alors :

$$M_{Br}(i) = V\rho_d \sum_{j=1}^{30} w_j(i)$$

La masse totale de la tranche est la somme des  $M_{Br}(i)$ . On obtient 81,5 g.

3. **130-150 cm** : la méthode est la même, mais nous n'avons que 2 concentrations par niveau, l'une étant périphérique et l'autre plus centrale. Si on compare leurs positions à la cartographie du niveau supérieur (120-130 cm), on peut supposer que la moyenne des 2 concentrations n'est pas très différente de la moyenne du niveau entier. Les teneurs en eau de ces secteurs sont aussi supposées représenter celles du niveau entier. En effet, la variabilité des teneurs en eau dans la cuve de sable (mesurée entre 120 et 130 cm) est plus faible que dans le sol. En fin de compte, on obtient 1,9 g de brome.
4. Une certaine quantité de brome a commencé à être restituée à la sortie du lysimètre avant les prélèvements. Cette quantité est calculée de la même manière que pour les essais 1A et 1B. On obtient 4,7 g de brome.

**Le total est de 132,8 g. L'apport total est de 136,3 g.**

**On a donc un taux de récupération de 97 %.**

Ce résultat est étonnamment proche de 100 % étant données les incertitudes (sur les densités sèches notamment) et les approximations qui ont été faites.



#### IV.7.3.3. SIMULATION

L'objectif de l'essai 2 était de faire des prélèvements d'échantillons de sol au milieu d'un essai similaire à l'essai 1B. Les paramètres ajustés sur les courbes de sortie de l'essai 1B sont utilisés pour *prévoir* des profils de concentration au temps de prélèvement des échantillons.

Le flux de Darcy moyen de l'essai 2 (0,107 cm/h) est légèrement supérieur à celui de l'essai 1B (0,105 cm/h). La teneur en eau est paradoxalement légèrement *inférieure* pour l'essai 2 (0,247 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>) que pour l'essai 1B (0,253). La durée du créneau  $t_0$  est intentionnellement plus courte pour l'essai 2 (112 h contre 144 h pour l'essai 1B), ceci afin d'obtenir un pic plus étroit dans le profil de concentration. Cette durée n'influe pas sur la valeur des paramètres retenus.

Pour  $Br$ , on avait avec le modèle CDE à 2 paramètres  $D = 6,3$  et  $\theta_{CDE} = 0,185$ , et avec le modèle CLT,  $\sigma = 0,370$  et  $\mu = 5,582$ . Les profils expérimentaux sont tracés en fonction de  $z$  ou  $z^*$  (cotes corrigées de l'avancement de solution après l'arrêt de l'infiltration). Pour obtenir les profils prédits, nous avons tracé le résultat du modèle CDE obtenu pour les concentrations résidentes  $C^r(z)$  à l'instant  $t = 157$  h (correspondant au prélèvement des échantillons). Pour le modèle CLT, les solutions présentées au paragraphe II.1.3.3 ont été tracées en concentrations résidentes  $C^r(z)$  et comparées aux concentrations de flux  $C^f(z)$ , pour montrer l'importance du choix des bonnes solutions. Les résultats sont présentés sur la Figure IV. 70.

⇒ LES CONCENTRATIONS EXPERIMENTALES Y ONT ETE MULTIPLIEES PAR LE FACTEUR  $\theta_n/\theta_{CDE}$  (= 0,247 / 0,185), POUR ETRE COMPARABLES AUX VALEURS SIMULEES.

En effet, les modèles choisis considèrent la teneur en eau totale comme étant égale à  $\theta_{CDE}$  alors qu'expérimentalement elle est égale à  $\theta_n$ . La mauvaise concordance des courbes expérimentales et simulées n'est pas inattendue. En effet, les modèles ne prennent pas en compte les variations importantes de teneur en eau le long du profil.

Seul le modèle CDE donne une concentration non nulle à la surface ( $z = 0$ ). Ceci est dû aux hypothèses liées aux différents modèles. Le modèle CDE est ainsi plus proche de l'expérience. Il est cependant nécessaire de prendre en compte l'hétérogénéité verticale des teneurs en eau moyennes pour arriver à de meilleurs résultats.

Ceci pourrait être réalisé avec le code de calcul écrit par Saadi, évoqué au paragraphe IV.2.2.1.d.

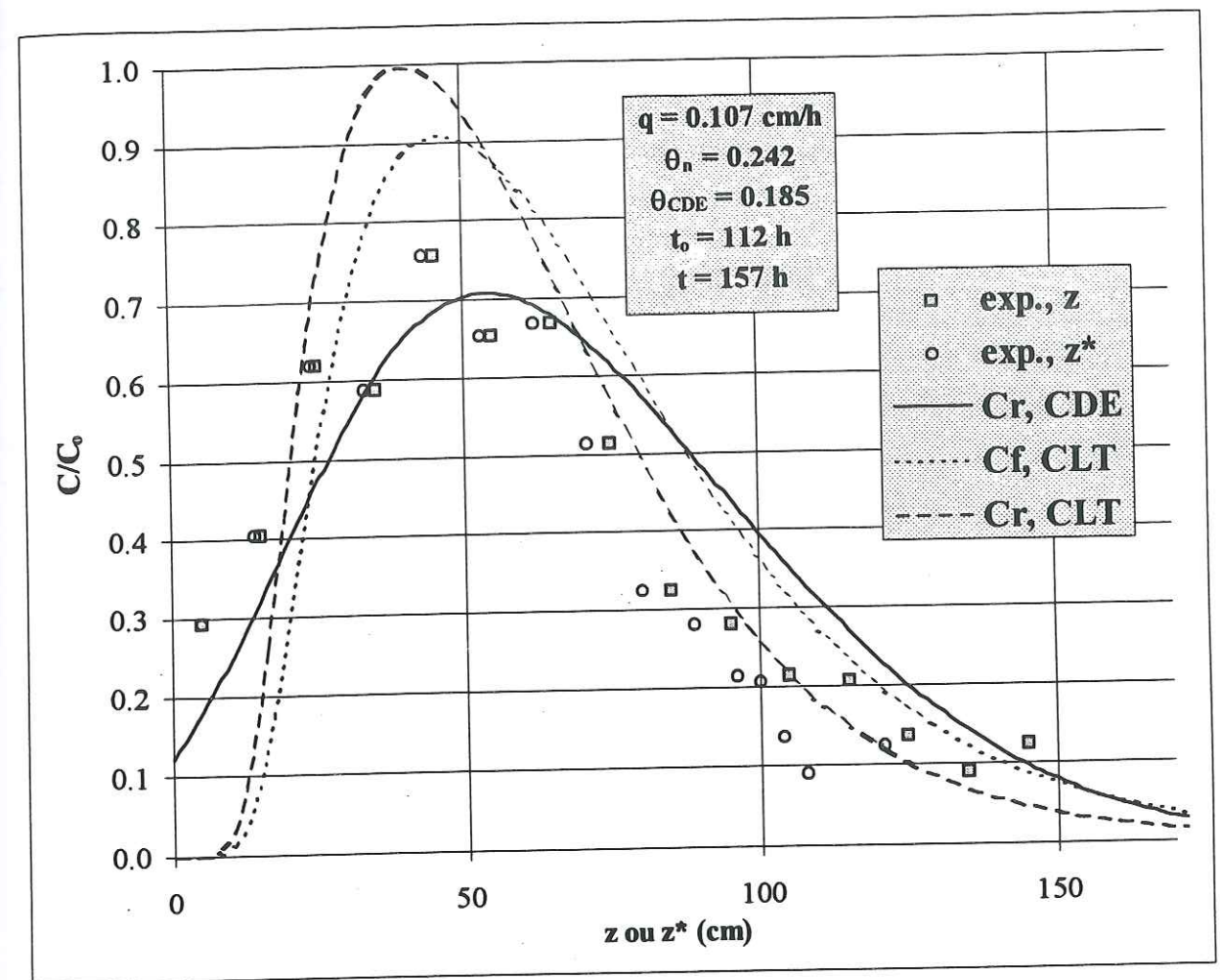


Figure IV. 70. :  $Br$  dans le sol, essai 2, CDE et CLT

#### IV.7.4. ARTEFACT DU A LA MISE EN PLACE DU LYSIMETRE

Nous avons observé une tendance à des concentrations plus élevées vers la partie centrale du lysimètre que près des parois. En général, une des préoccupations des utilisateurs de lysimètres est d'éviter les écoulements préférentiels le long de la paroi, et diverses solutions sont mises en oeuvre pour empêcher cela (Bergström, 1990). Ce phénomène est néanmoins négligeable la plupart du temps, sauf pour des sols avec beaucoup de matière organique, ou des sols susceptibles de retrait/gonflements.

Dans notre cas, cela semble donc avoir été évité. En revanche, l'enfoncement du cylindre dans le sol a dû tasser celui-ci au voisinage des parois, et l'écoulement de l'eau y est donc plus lent, tel que le montrent les cartographies et les bougies poreuses. Ce problème est particulier à notre cas, à cause de la grande quantité de cailloux contenus dans ce sol, ce qui a nécessité un enfoncement assez "violent" du cylindre dans le sol. Si on observe les coupes horizontales de



Br à l'annexe A.V., on constate que la tendance aux concentrations plus élevées du centre est nette pour les profondeurs supérieures à 30 cm, mais n'est pas évidente au-dessus. Ceci est lié au fait que le sol a été uniformément remanié (à la manière d'un labour) sur les 30 premiers centimètres avant les expériences. Ce déterminisme de la variabilité spatiale est pénalisant quant à l'observation de la répartition des écoulements.

Globalement, un des effets de cet artefact est probablement de baisser la moyenne des vitesses d'écoulement par rapport aux conditions naturelles.

#### IV.7.5. REPRESENTATIVITE DES BOUGIES POREUSES

Trois méthodes de mesure des concentrations ont été utilisées : les bougies poreuses, les prélèvements d'échantillons de sol et l'eau de drainage du lysimètre. On a vu qu'elles ne représentent pas les mêmes domaines de sol, et pas les mêmes concentrations (voir paragraphe II.2.1.4.). Pour pouvoir comparer ces 3 méthodes, il faut par conséquent prendre des précautions.

Comme nous l'avons dit au paragraphe II.2.1.2., l'utilisation des bougies poreuses induit des perturbations d'ordre hydrodynamique (par la dépression créée), et d'ordre chimique (par les interactions qui peuvent entrer en jeu lors du passage de la solution à travers les parois de la coupelle poreuse).

- Dans un premier temps nous étudierons les caractéristiques physiques des bougies poreuses: perturbations hydrodynamiques, sphères d'influence et de prélèvement.
- Dans un deuxième temps nous nous interrogerons sur leur représentativité chimique.
- Enfin, nous comparerons les mesures des bougies aux résultats des échantillons de sol.

##### IV.7.5.1. PERTURBATIONS HYDRODYNAMIQUES

La plupart des études antérieures utilisent des bougies poreuses en céramique. Dans notre cas, elles sont en téflon. Les perturbations chimiques sont donc forcément différentes par rapport aux coupelles en céramique. En revanche, on peut supposer que les perturbations hydrodynamiques sont semblables.

Nous appellerons *sphère d'influence* la zone du sol dont la succion (pression de l'eau du sol) est modifiée par l'utilisation des cellules, et *sphère de prélèvement* la zone de laquelle provient l'eau prélevée par la cellule. L'appellation *rayon d'influence* est aussi utilisée (Van der Ploeg et Beese, 1977).

Dans la réalité ces zones ne sont bien sûr pas sphériques, et elles dépendent : de la structure du sol, des conditions hydriques, des caractéristiques de la cellule et de la dépression appliquée.

- Pour savoir quelle zone est représentée par la cellule, il faut connaître la *sphère de prélèvement*. Les prélèvements directs d'échantillons de sol décrits au paragraphe IV.7 permettent d'avoir une autre approche de la sphère de prélèvement.
- Pour savoir si les écoulements ne sont pas trop perturbés par la présence des cellules (ce qui peut fausser d'autres mesures), il faut connaître la *sphère d'influence*. Sur la Figure IV. 71 sont représentées schématiquement ces sphères pour un sol homogène.

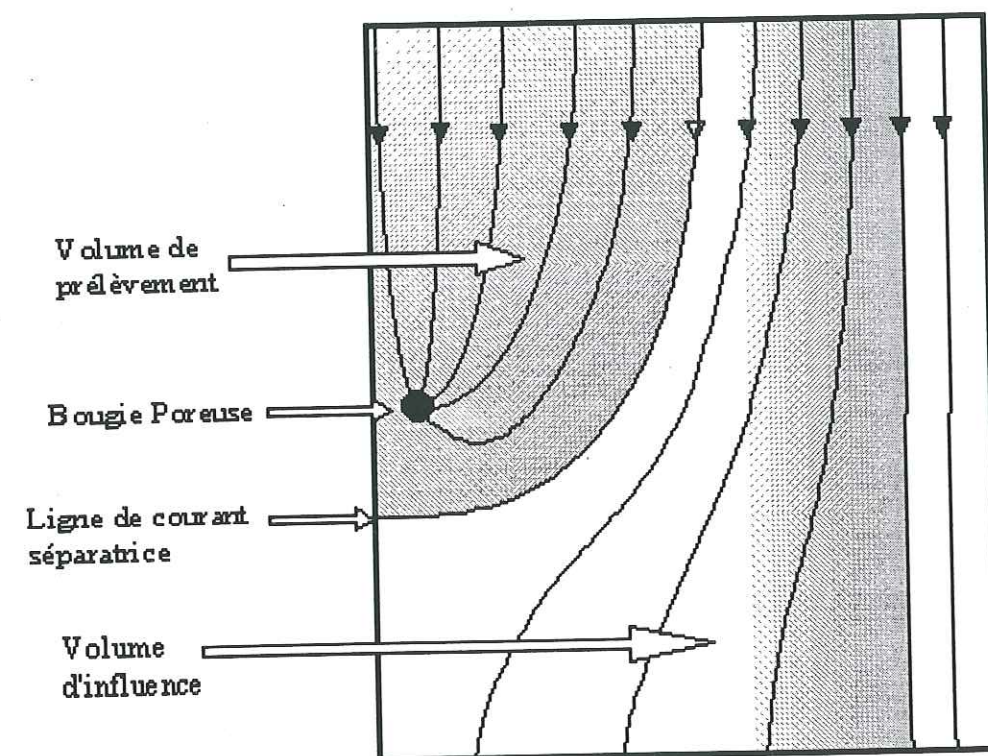


Figure IV. 71. : Schématisation de l'influence des bougies poreuses

Warrick et Amoozegar-Fard (1977) ont étudié les régimes hydriques au voisinage d'une cellule de prélèvement représentée par un puits ponctuel ou linéaire. Ils proposent des solutions analytiques pour les lignes de courant et pour le potentiel de flux, pour un puits ponctuel et un sol infini et homogène. Ils montrent que dans le cas d'un sol semi-infini, les résultats sont très proches du cas infini. Les paramètres à connaître pour estimer les volumes de prélèvement et d'influence sont les suivants:



- $K_s$  (cm/j) conductivité hydraulique à saturation du sol
- $h_0$  (cm d'eau) succion à la surface de la coupelle poreuse
- $h_1$  (cm d'eau) succion de l'eau du sol à grande distance de la coupelle
- $\alpha_K$  (cm<sup>-1</sup>) coefficient de la relation  $K(h) = K_s \exp(\alpha_K h)$ , modèle de la relation  $K(h)$
- $r_0$  (cm) rayon de la sphère de potentiel de flux égal à zéro, qui représente la coupelle
- $R_0 = \alpha_K r_0 / 2$

#### IV.7.5.1.a. Sphère de prélèvement

Plaçons-nous dans une représentation en deux dimensions du puits et des lignes de courant (Figure IV. 71). Nous cherchons à déterminer  $r_m$  la distance *horizontale* entre la coupelle et la ligne de courant séparatrice. Cette distance nous servira de référence pour estimer la taille de la **sphère de prélèvement**.

Il faut noter que verticalement, la sphère de prélèvement est très grande, mais cette distance dépend bien sûr de la *durée* du prélèvement. En effet, pour une durée suffisamment longue, une molécule d'eau située à la verticale de la cellule à n'importe quelle distance, finira par y aboutir.

Notons aussi que dans notre cas, plusieurs bougies poreuses sont alignées verticalement, et qu'ainsi les comportements hydrodynamiques au voisinage notamment des cellules inférieures sont modifiés. Les calculs ci-après se limitent au cas d'une cellule isolée.

##### Estimation de $\alpha_K$ :

Pour le sol de La Côte Saint André,  $K_s$  est estimé par Eugenio Carrillo-Avila (1994) à 20 cm/j environ, par Béatrice Normand (communication personnelle) à 5 cm/j environ dans la couche la moins conductrice. Prenons donc 3 exemples :  $K_s = 5, 10$  ou 20 cm/j.

Dans nos expériences, en régime permanent, on a en moyenne :

- pression matricielle  $h = -20$  cm d'eau
- conductivité hydraulique  $K = 3$  cm/j

$K$  étant supposé égal au flux de Darcy  $q$  (le gradient est à peu près unitaire, (voir paragraphe IV.1.4.)). Connaissant ce couple de valeurs et  $K_s$ , on obtient  $\alpha_K$  avec  $K(h) = K_s \exp(\alpha_K h)$ .

##### Estimation de $r_m$ :

On peut estimer que  $r_0 = 1,5$  cm, si on suppose que les cellules sont sphériques. La valeur de  $h_1$  est d'environ -20 cm en moyenne (voir paragraphe IV.1.4.). Il reste à déterminer  $h_0$  : la pression appliquée aux bougies étant comprise entre 300 et 600 mBar, nous avons calculé  $r_m$  pour ces 2 valeurs. On obtient 6 possibilités combinatoires pour estimer  $r_m$ , elles sont reportées dans le tableau ci-dessous.

$K_s$ (cm/j)	$h_0$ (cm)	$h_1$ (cm)	$\alpha_K$ (cm <sup>-1</sup> )	$r_0$ (cm)	$\alpha_K(h_1 - h_0)$	$R_0$	$r_m$ (cm)
5	-300	-20	0.02	1.5	5.6	0.0150	14
10	-300	-20	0.05	1.5	14	0.0375	11
20	-300	-20	0.09	1.5	25.2	0.0675	8
5	-600	-20	0.02	1.5	5.6	0.0150	14
10	-600	-20	0.05	1.5	14	0.0375	11
20	-600	-20	0.09	1.5	25.2	0.0675	8

On constate que pour les hypothèses formulées, l'influence de  $h_0$  n'est pas significative, et que le rayon de la sphère de prélèvement ne dépasse pas 14 cm.

#### IV.7.5.1.b. Sphère d'influence

La sphère d'influence théorique est grande, les lignes de courant étant déformées par la présence de la cellule jusqu'à l'infini. Warrick et Amoozegar-Fard (1977) estiment cette sphère en traçant des équipotentielles de flux. Le potentiel de flux est défini par la relation :

$$\Phi = \int_{h_0}^h K(h) dh$$

$h_0$  étant une succion de référence arbitraire. On prend pour  $h_0$  la succion à la surface de la coupelle, où le potentiel de flux s'annule. Plus on s'éloigne de la coupelle, et plus le potentiel augmente, jusqu'à la valeur théorique à l'infini. Dans nos conditions, et pour  $\alpha_K = 0,053$  cm<sup>-1</sup>, l'équipotentielle de 90 % de la différence entre la coupelle et l'infini est à une distance *horizontale* de 15 cm du centre de la coupelle. Si on considère qu'une variation de 10 % du potentiel de flux perturbe les écoulements de manière négligeable, alors les 15 cm représentent le rayon de la sphère d'influence.



On notera que pour la valeur de  $\alpha_K = 0,05$ , on avait  $r_m = 11$  cm, ce qui correspond au fait que *horizontalement*, la sphère de prélèvement est plus petite que la sphère d'influence.

#### IV.7.5.2. PERTURBATIONS CHIMIQUES

La plupart des études antérieures utilisent des bougies poreuses en céramique. Dans notre cas, elles sont en **téflon**. Les perturbations *chimiques* sont donc forcément différentes par rapport aux coupelles en céramique. Nous les avons donc évaluées directement.

Parmi les espèces chimiques que nous avons étudié (voir **chapitre III**), on peut distinguer 3 familles :

- **isotopes de l'eau** : étant donnée l'absence de charges électriques et la similitude avec l'eau, on peut supposer que les interactions sont négligeables.
- **ions inorganiques** : pour estimer la représentativité chimique de la solution prélevée par les cellules Téflon, nous avons fait le test suivant : une solution a été prélevée à la sortie du lysimètre au cours d'un des essais, ceci pour avoir une solution chimiquement aussi proche que possible des conditions expérimentales. En laboratoire, une cellule de prélèvement a été entièrement immergée dans cette solution. Des prélèvements à intervalles réguliers ont été effectués par l'intermédiaire de la cellule. Les concentrations en  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , ont été comparées à celles de la solution mère dans le tableau ci-dessous.

	solution mère	après 1 h	après 2 h	après 3 h
$\text{Cl}^-$ (mg/l)	79	83	80	80
$\text{Br}^-$ (mg/l)	131	134	134	132
$\text{NO}_3^-$ (mg/l)	109	113	107	114

Les écarts entre les différents échantillons sont inférieurs aux incertitudes des analyses elles-mêmes. Dès la première utilisation de cette cellule, neuve au moment du test, les résultats semblent être conformes à la solution prélevée, et ceci pour les trois anions. La solution n'a pas été analysée en cations, et on ne peut pas affirmer qu'il en soit de même, car les interactions peuvent être très différentes en raison de la charge positive des cations.

#### IV.7.5.3. COMPARAISON ENTRE BOUGIES POREUSES ET ECHANTILLONS DE SOL

On voit sur la Figure IV. 58 la localisation des bougies poreuses et les numéros d'échantillons  $i\_j$  correspondants. Les bougies sont aux profondeurs de 37, 57, 87 et 107 cm. Les niveaux correspondants sont les niveaux  $i = 4, 6, 9, 11$  et le secteur correspondant  $j = 9$ . Nous avons reporté dans le tableau ci-dessous les concentrations mesurées dans ces échantillons et les dernières concentrations mesurées dans les bougies avant le prélèvement.

	bougies poreuses	échantillons $i\_9$
37 et 30-40 cm	409	300
57 et 50-60 cm	255	358
87 et 80-90 cm	34	62
107 et 100-110 cm	14	11

La comparaison donne des résultats qui ne sont que relativement cohérents, certains sont surestimés par les bougies et d'autres sous-estimés. **Djurhuus et Jacobsen (1995)** ont effectué une comparaison de ces deux méthodes pour les nitrates. Leurs échantillons de sol ont toutefois été extraits au KCl. Ils ne trouvent pas de différence pour un sable, mais pour un limon, une différence apparaît.

**Rappel** : en consultant pour comparaison les coupes horizontales et verticales des concentrations, il faut garder à l'esprit que les valeurs qui y sont tracées n'ont pas été corrigées de l'erreur due à la méthode d'extraction des échantillons de sol, c'est à dire qu'il faut les multiplier par 1,07 entre 0 et 40 cm et par 1,39 entre 40 et 120 cm de profondeur (voir paragraphe III.4.2.3.b.).

#### IV.7.6. MODELISATION

André Netto prépare une thèse au LTHE sur la variabilité spatiale des propriétés hydrodynamiques et chimiques dans les sols. Les résultats de l'essai 2 de ce travail seront interprétés et simulés par lui.



## V. CONCLUSION



Grâce au contrôle des conditions aux limites de l'expérimentation présentée dans ce mémoire, nous avons pu mesurer de manière fiable un certain nombre de phénomènes physiques, chimiques et biologiques. Ces résultats ont permis, pour certains, de mieux *comprendre* les mécanismes, pour d'autres de *quantifier* les phénomènes. Ils ont en outre servi de base à la confrontation de différents *modèles* mathématiques.

Au niveau de la modélisation, il a été choisi ici de n'utiliser que des solutions analytiques ou simples, qui correspondent donc à des situations simplifiées (écoulement d'eau permanent et teneur en eau homogène). Ce choix a été motivé par :

- une priorité à l'expérimentation et à l'analyse critique des résultats expérimentaux,
- le manque de temps pour développer des modèles exigeant une résolution numérique,
- la capacité de modèles simples à reproduire les résultats expérimentaux avec une probabilité élevée de confiance ou à invalider certaines hypothèses.

Les résultats expérimentaux montrent que les transferts de solutés dans les sols sont complexes et doivent être abordés en utilisant simultanément plusieurs solutés de nature chimique différente (notamment utilisation d'un traceur en même temps qu'une molécule interactive/réactive) et plusieurs techniques (échantillons de sol, extraction de la solution, lysimètres).

Pour l'étude de l'**hydrodynamique**, les courbes de restitution des traceurs ont été confrontées au modèle de convection-dispersion classique à deux paramètres (CDE), au modèle de convection-dispersion à deux régions d'eau (MIM), ainsi qu'au modèle convectif à fonction de transfert lognormale (CLT). Ils simulent les résultats de manière satisfaisante à la sortie du lysimètre. Le modèle discret IMPACT, équivalent à CDE pour des nombres de Péclet assez élevés, donne des simulations plus approximatives dans notre cas (nombre de Péclet faible).

Nous avons ainsi déterminé une **fraction mobile**  $f = \theta_m/\theta$  de la teneur en eau différente de l'unité. Pour les traceurs anioniques,  $f = 0,72$  autant à des flux hydriques de 0,10 que de 0,15 cm/h. Pour l'eau deutérée cette valeur monte à 0,81. Ainsi, l'avance des **anions** sur les **isotopes** de l'eau n'est pas négligeable. Le coefficient de transfert  $\alpha$  des solutés entre les zones d'eau mobile et immobile est faible par rapport à d'autres études. La dispersivité  $\lambda$  obtenue est en revanche élevée avec une valeur de l'ordre de 10 cm, et le nombre de Péclet du lysimètre est

petit (~14). La faiblesse de la valeur de  $\alpha$  permet de remplacer sans trop de dommages le modèle MIM par CDE.

Nous avons montré que l'utilisation comme traceur de l'**iodure** à des concentrations faibles peut donner lieu à une rétention élevée (taux de restitution de 13 %), et ainsi aboutir à des résultats trompeurs.

L'**ammonium** apporté à la surface du lysimètre sous forme  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  a été majoritairement et rapidement transformé en **nitrate**, la quantité restante ayant été entièrement retenue.

Les mesures de **pH** ont permis d'établir qu'une légère acidification de la solution a eu lieu au passage des solutés (pH 6,8 → 6,4). Les mesures n'ont cependant été que partielles, et il faut rester prudent vis-à-vis de ces valeurs.

Les cations  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{K}^+$  apportés en surface ont subi un **échange cationique**, partiel pour l'ammonium, total pour le potassium. Le principal cation libéré est  $\text{Ca}^{2+}$ , ainsi qu'à un moindre degré  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$ .

L'herbicide **atrazine** a été transféré en quantité importante, avec un taux de restitution au minimum de 50 %, et qui dépasse 65 % si on prend en compte les métabolites DEA et DIA. Le retard de restitution est important, avec un facteur retard supérieur à 2. Le temps de demi-vie est estimé à 1 mois. Comme pour d'autres études, la simulation n'a pas été possible sans prendre en compte une *cinétique* d'adsorption et/ou un isotherme d'adsorption non linéaire.

Le **prélèvement destructif** qui a été opéré au cours d'un essai déjà effectué auparavant, a permis de comparer de manière précise les mesures de concentration par carottage à celles qui sont effectuées à la sortie du lysimètre. Les paramètres des modèles CDE et CLT calés sur les courbes de sortie du traceur  $\text{Br}^-$  ont permis de comparer les profils verticaux de concentration *prévus* par les modèles au profil *expérimental*. Le modèle CDE donne ainsi un meilleur résultat, même si l'hétérogénéité verticale de la teneur en eau n'a pas été prise en compte.

L'étude de la **variabilité horizontale** des concentrations est malheureusement influencée par le compactage produit au voisinage des parois du lysimètre par sa mise en place. L'artefact ainsi introduit est dû à la difficulté de réalisation du lysimètre dans un sol très caillouteux. Ce problème induit probablement une baisse artificielle de la conductivité hydraulique moyenne. Il complique également l'interprétation des concentrations obtenues par les **bougies poreuses**, placées au voisinage de la paroi.



L'hydrodynamique est caractérisée par l'utilisation de traceurs, qui ne sont pas tous équivalents : les isotopes de l'eau et les anions n'ont pas le même comportement, en raison de l'exclusion d'anions.

La concentration de flux en sortie de lysimètre est difficilement prévisible à partir de mesures locales. En effet, celles-ci laissent quelques interrogations sur les résultats (concentration résidente, de flux ou mélange entre les deux pour les bougies poreuses, difficultés d'extraction et de détermination du volume de sol pour les échantillons de sol). Le lysimètre est l'un des meilleurs outils pour mesurer une concentration de flux, même s'il n'est pas parfait. La construction de lysimètres non remaniés peut être délicate dans certains sols, et il convient de prendre des précautions lorsqu'un doute existe sur la représentativité du monolithe obtenu.

La mesure des concentrations en éléments majeurs (notamment les cations) et du pH avait pour but de tester l'impact, sur le fonctionnement interne d'un sol, de l'apport artificiel d'éléments chimiques à la surface. En effet, l'agriculture doit amender les sols pour rapporter les éléments chimiques nécessaires aux plantes (Mg, Ca ...). Une bonne compréhension des mécanismes prépondérants permet de chiffrer l'effet des apports agronomiques (engrais, irrigation) sur la lixiviation de ces éléments.

Les molécules organiques utilisées pour les traitements phytosanitaires (atrazine dans cette étude) sont très difficiles à suivre dans le système sol-plante-atmosphère. Les résultats que nous avons obtenus montrent que dans des conditions extrêmes (forte pluie, pas de volatilisation, pas de prélèvement par les plantes), les taux lixiviés peuvent être très importants.

L'utilisation de résultats d'analyses chimiques doit être assortie d'une analyse critique au même titre que les mesures physiques (teneur en eau, pression ...).

Les résultats obtenus doivent être complétés pour certains (cinétique et isothermes de fixation) et peuvent être exploités plus finement par la modélisation.

Pour améliorer la simulation de l'atrazine, l'introduction d'une cinétique d'adsorption et/ou d'isothermes non linéaires est indispensable. Cependant, si l'introduction de paramètres supplémentaires aboutit souvent à un bon résultat, la compréhension des mécanismes n'en est pas forcément améliorée. A fortiori, la prévision est délicate, dans la mesure où les mécanismes d'interaction supposés diffèrent d'un sol à l'autre.

Pour améliorer la simulation des profils verticaux de concentration, la prise en compte d'une teneur en eau variable est souhaitable. Cette variabilité étant mesurable, on peut ainsi arriver à une amélioration de la prévision.

La simulation multi-composants de certaines réactions mises en jeu, à l'aide du code IMPACT, doit être approfondie, notamment par la prise en compte des équilibres calco-carboniques et du pH, ou d'une manière plus générale de l'interface minéral-eau.

La prévision du devenir des molécules inertes (non réactives et non interactives) revient à connaître les propriétés hydrodynamiques du système étudié, et ceci est la plupart du temps possible de manière grossière, si on se limite au temps de transfert moyen. Ce temps moyen peut être le résultat le plus important si on cherche des flux pluriannuels ou des profondeurs moyennes de pénétration de traceurs. C'est en revanche très insuffisant si on veut déterminer des niveaux locaux de concentration, ou des quantités d'eau nécessaires à un lessivage intégral.

Il est beaucoup plus difficile de prévoir le devenir des molécules interactives et/ou réactives en raison de la complexité des mécanismes mis en jeu et de l'addition de la variabilité spatiale des propriétés physico-chimiques. La difficulté est liée à la prévision non seulement du temps de transfert, mais aussi de la quantité transférée, qui peuvent changer de manière importante selon les conditions. Il est clair que de plus amples recherches sont nécessaires pour améliorer cet aspect.



**A. ANNEXES**



<b>A. ANNEXES</b>	<b>A-1</b>
<b>A.I. LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES</b>	<b>A-3</b>
<b>A.II. CALCUL DU TEMPS DE PRELEVEMENT "REEL"</b>	<b>A-4</b>
<b>A.III. VARIATIONS DU RAPPORT DES DEBITS DES 2 SORTIES DU LYSIMETRE POUR LES ESSAIS 1A ET 1B</b>	<b>A-6</b>
<b>A.IV. CONCENTRATIONS MOYENNEES ENTRE LES DEUX SORTIES (MOYENNE ARITHMETIQUE OU PONDEREE PAR LES DEBITS)</b>	<b>A-11</b>
<b>A.V. CALCUL DES DISTANCES DE PROGRESSION DE LA SOLUTION ENTRE LES DEUX CAMPAGNES DE PRELEVEMENT DE L'ESSAI 2</b>	<b>A-13</b>
<b>A.VI. CARTOGRAPHIES COMPLEMENTAIRES DE L'ESSAI 2</b>	<b>A-15</b>

## A.I. LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES

<i>symbole</i>	<i>signification</i>	<i>unités</i>
$\alpha$	coefficient d'échange eau mobile / immobile, modèle CDE-MIM	$h^{-1}$
$\theta$	teneur volumique en eau (volume d'eau/volume total)	$cm^3/cm^3$
$\theta_m$	teneur volumique en eau mobile	$cm^3/cm^3$
$\theta_{im}$	teneur volumique en eau immobile	$cm^3/cm^3$
$\lambda$	dispersivité $\lambda=D/v$	cm
$\mu$	taux de dégradation de soluté, modèle CDE	$h^{-1}$
$\mu$	paramètre de moyenne du modèle CLT	h
$\rho_d$	"densité sèche" (masse volumique apparente)	$g/cm^3$
$\rho_s$	"densité solide" (masse volumique de la phase solide)	$g/cm^3$
$\sigma$	paramètre d'écart-type du modèle CLT	h
$C^f$	concentration de flux	<i>variable</i>
$C^r$	concentration résidente	<i>variable</i>
$C_m$	concentration dans l'eau mobile (modèle CDE-MIM)	<i>variable</i>
$C_{im}$	concentration dans l'eau immobile (modèle CDE-MIM)	<i>variable</i>
$C_o$	concentration du signal d'entrée	<i>variable</i>
$C^*$	concentration corrigée du bruit de fond	<i>variable</i>
D	coefficient de dispersion, modèle CDE	$cm^2/h$
$D_o$	coefficient de diffusion moléculaire	$cm^2/h$
h	pression matricielle	cm d'eau
H	charge hydraulique (potentiel total)	cm d'eau
K	conductivité hydraulique	cm/h
$K_s$	conductivité hydraulique à saturation	cm/h
$K_d$	coefficient de distribution pour l'adsorption	$cm^3/g$
$K_{oc}$	capacité d'adsorption par unité de carbone	$cm^3/g$
q	densité de flux hydrodynamique (flux de Darcy)	cm/h
Q	débit volumétrique	l/h
J	nombre de mélangeurs, modèles discrets	<i>adim.</i>
P	nombre de Peclet de la colonne, $P=vL/D$	<i>adim.</i>
R	facteur retard des solutés, modèle CDE	<i>adim.</i>
S	concentration adsorbée	<i>variable</i>
t	temps	h
x,z	coordonnées d'espace	cm
V	volume cumulé écoulé (sorties du lysimètre)	l
V	volume total de la série de mélangeurs, modèles discrets	l
V	volume d'un mélangeur, modèles discrets	l
v	vitesse de Darcy (vitesse apparente)	cm/h
$V_o$	volume de pore (volume total d'eau de la colonne)	l
$t_o$	durée du "créneau" de solutés	h
L	longueur de la colonne	cm
$X_C$	Variable X indicée C pour "sortie centrale du lysimètre"	/
$X_P$	Variable X indicée P pour "sortie périphérique du lysimètre"	/
w	teneur en eau massique	g/g



## A.II. CALCUL DU TEMPS DE PRELEVEMENT "REEL"

Les notations de cet annexe sont en partie définies au paragraphe III.3.1.4.

- **mélangeur parfait**, où la composition est homogène en tout point dans le flacon, à tout instant.

- **réacteur piston**, caractérisé par un temps de séjour unique dans le flacon (autrement dit, aucun mélange ne se produit).

→ Nous allons faire le calcul pour ces 2 cas extrêmes, en faisant l'approximation que le prélèvement précédent est assez éloigné dans le temps pour pouvoir négliger le fait que le flacon était vide au départ.

1. Le réacteur piston :

Pour l'écoulement piston, la DTS, exprimée par  $E(t)$  est un Dirac :

$$E(t) = \delta(t-\tau)$$

$\tau$  est le *temps de passage*, égal au rapport entre le volume du réacteur et le débit (à l'entrée et à la sortie du réacteur). Le temps de séjour unique du réacteur piston est égal à  $\tau$ . Une relation lie  $E(t)$  à la distribution des âges internes  $I(t)$  :

$$E(t) = -\tau \frac{dI(t)}{dt}$$

Il en résulte l'expression suivante pour  $I(t)$  :

$$I(t) = 1/\tau \quad \text{pour } t < \tau$$

$$I(t) = 0 \quad \text{pour } t > \tau$$

Ce qui revient à dire que tous les âges compris entre 0 et  $\tau$  sont équiprobables. L'âge interne moyen est alors égal à  $\tau/2$ .

2. Le mélangeur parfait :

Pour le mélangeur parfait, la DTS est une exponentielle décroissante :

$$E(t) = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Pour calculer le temps de séjour moyen on résout en  $x$  :

$$\int_0^x E(t) dt = \frac{1}{2} \int_0^{t_2-t_1} E(t) dt$$

ce qui donne :

$$x = \tau \ln 2 - \tau \ln \left( e^{-\frac{t_2-t_1}{\tau}} + 1 \right)$$

le 2<sup>e</sup> terme peut être négligé, à  $10^{-4}$  h près :  $x = \tau \ln 2$

Si on calcule  $I(t)$  à partir de :

$$E(t) = -\tau \frac{dI(t)}{dt}$$

on obtient :

$$E(t) = I(t).$$

L'âge interne moyen est donc égal à  $\tau \ln 2$ .

Les résultats sont reportés dans le tableau du paragraphe III.3.1.4.d.i.



### A.III. VARIATIONS DU RAPPORT DES DEBITS DES 2 SORTIES DU LYSIMETRE POUR LES ESSAIS 1A ET 1B

Les notations de cet annexe sont en partie définies au **paragraphe III.3.1.4.**

Sur la **figure A.III.1** est tracée l'évolution du rapport  $Q_P/Q_C$  pour l'essai 1A, et sur la **figure A.III.2** en deux parties pour l'essai 1B. Les courbes ne sont tracées que pour les phases de régime permanent. Les débits sont mesurés toutes les 30 min. et par conséquent, toute variation du rapport pendant cet intervalle n'est pas mesurable, mais supposée faible par rapport à l'intervalle de 12 heures qui nous intéresse.

On observe des valeurs assez stables pour l'essai 1A, mais il ya des **instabilités** pendant l'essai 1B. Elles sont dues à de brèves baisses de débit allant jusqu'à l'interruption de l'écoulement à la sortie centrale. Ces instabilités sont aussi visbles sur la **Figure IV.3**. Le rapport des débits prend alors de très grandes valeurs, non reportées sur les graphiques.

Nous avons calculé toutes les 30 min. l'**écart-type des  $Q_P/Q_C$  des 12 heures précédentes**, et la moyenne de tous ces écarts-type pour chaque essai. Ces écarts-type moyens et l'écart-type maximal observé sont reportés dans le tableau ci-dessous. Pour ces calculs ont été exclus les points où il y avait de fortes instabilités à l'essai 1B (autour des "*temps total*" de 350, 1000, 1150 et 1530 h). Les rapports moyens  $Q_P/Q_C$  sont également reportés dans le tableau. Enfin, les écarts-type sont rapportés au  $Q_P/Q_C$  moyen pour obtenir des **coefficients de variation**.

	moyenne des écarts-type	écart-type maximal	$Q_P/Q_C$ moyen	moyenne des coef. de variation	coefficient de variation maximal
essai 1A	0.16	0.35	4.31	3.7 %	8.1 %
essai 1B	0.18	0.85	4.47	4.0 %	19.0 %

Les coefficients de variation sont assez faibles au regard des incertitudes sur les concentrations. Cette tendance est confirmée par une autre comparaison que nous avons effectuée. Nous avons

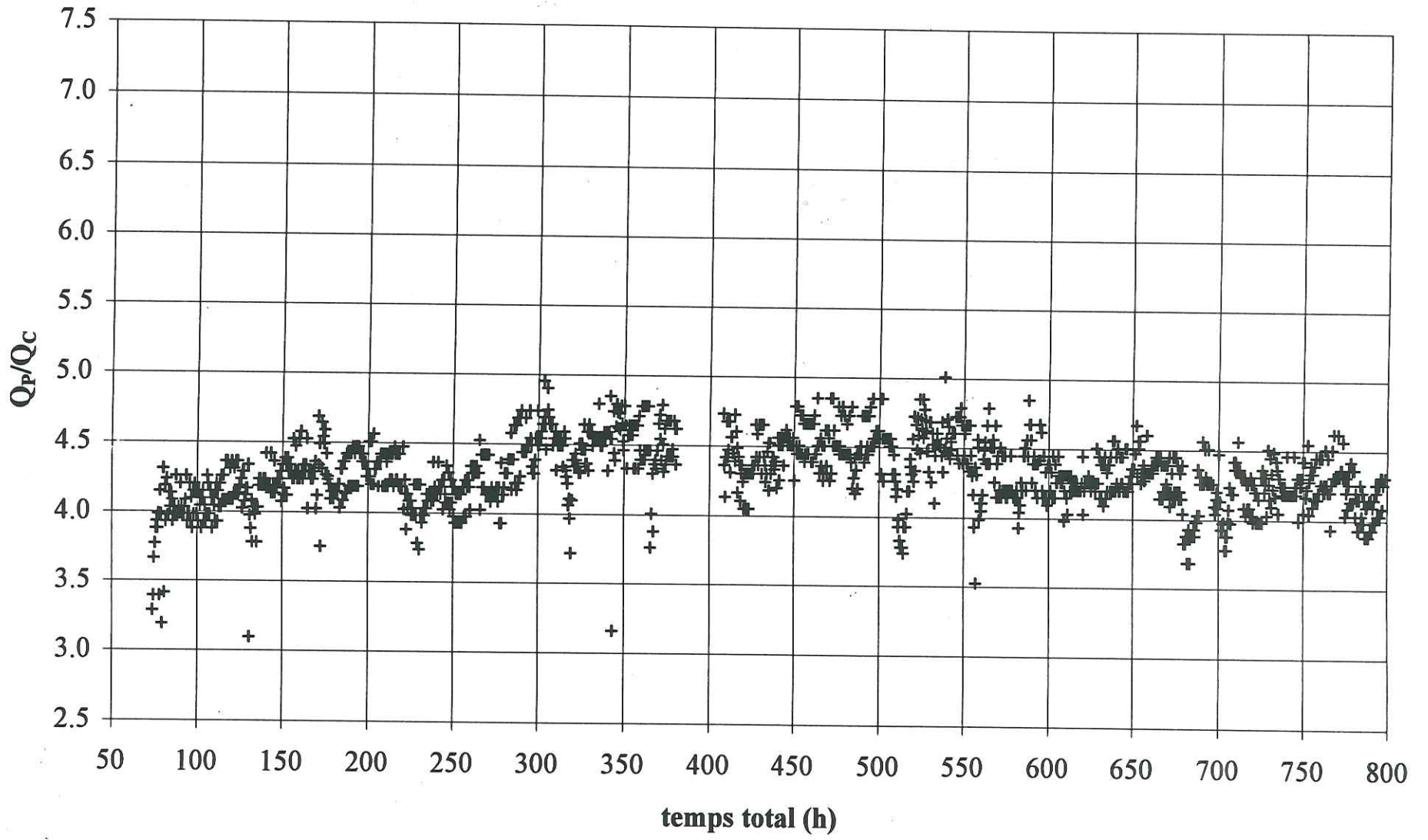
tracé sur un même graphique des courbes d'éluion moyennes pour l'essai 1B en faisant le calcul de la concentration moyenne :

1. en pondérant les concentrations par les débits,
2. en pondérant simplement par les surfaces correspondant à chaque sortie.

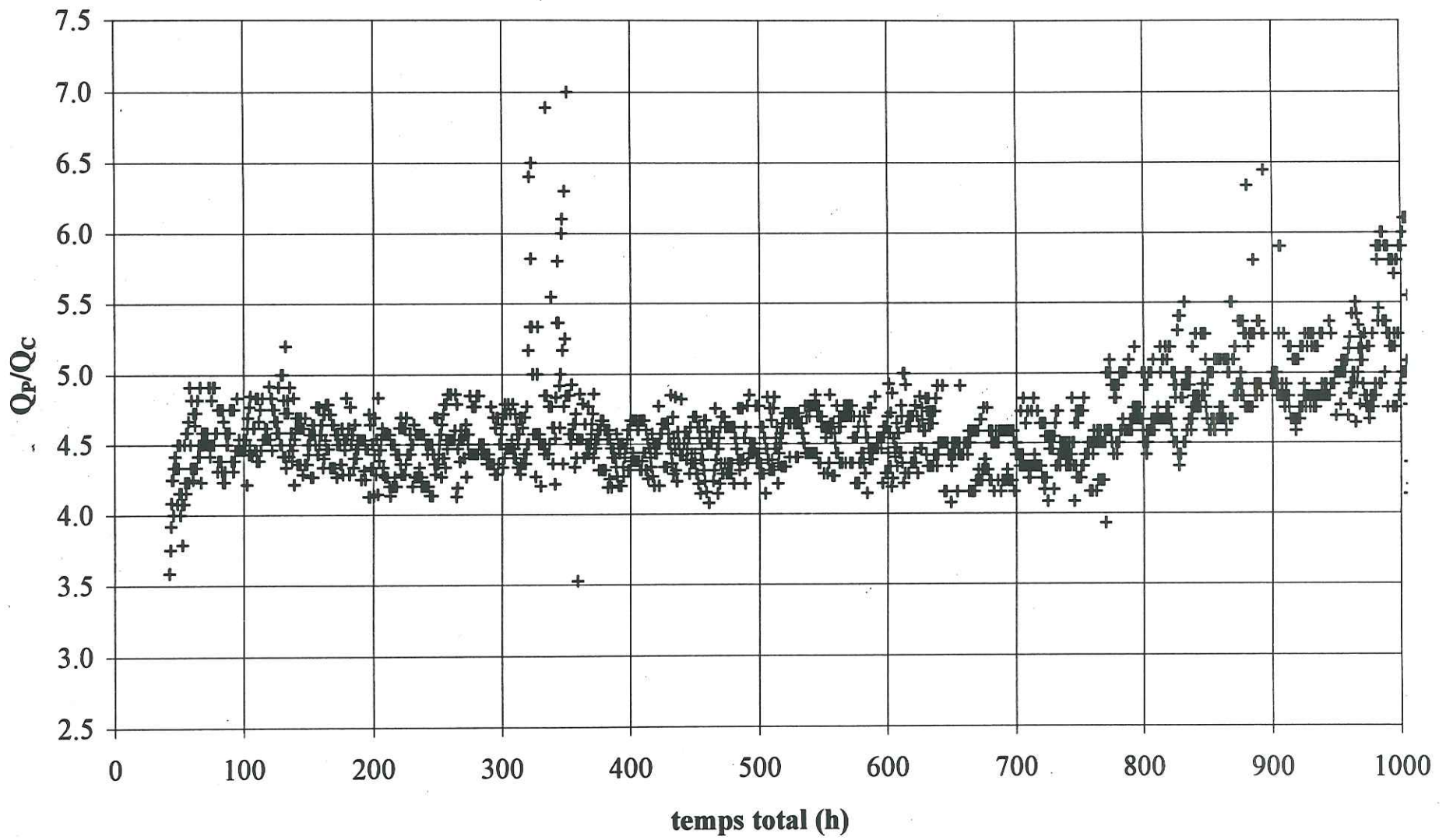
Aucune différence n'était visible sur les graphiques, ce qui correspond à une différence inférieure à 1 %.



**Figure A.III.1 :  $Q_P/Q_C$ , essai 1A**

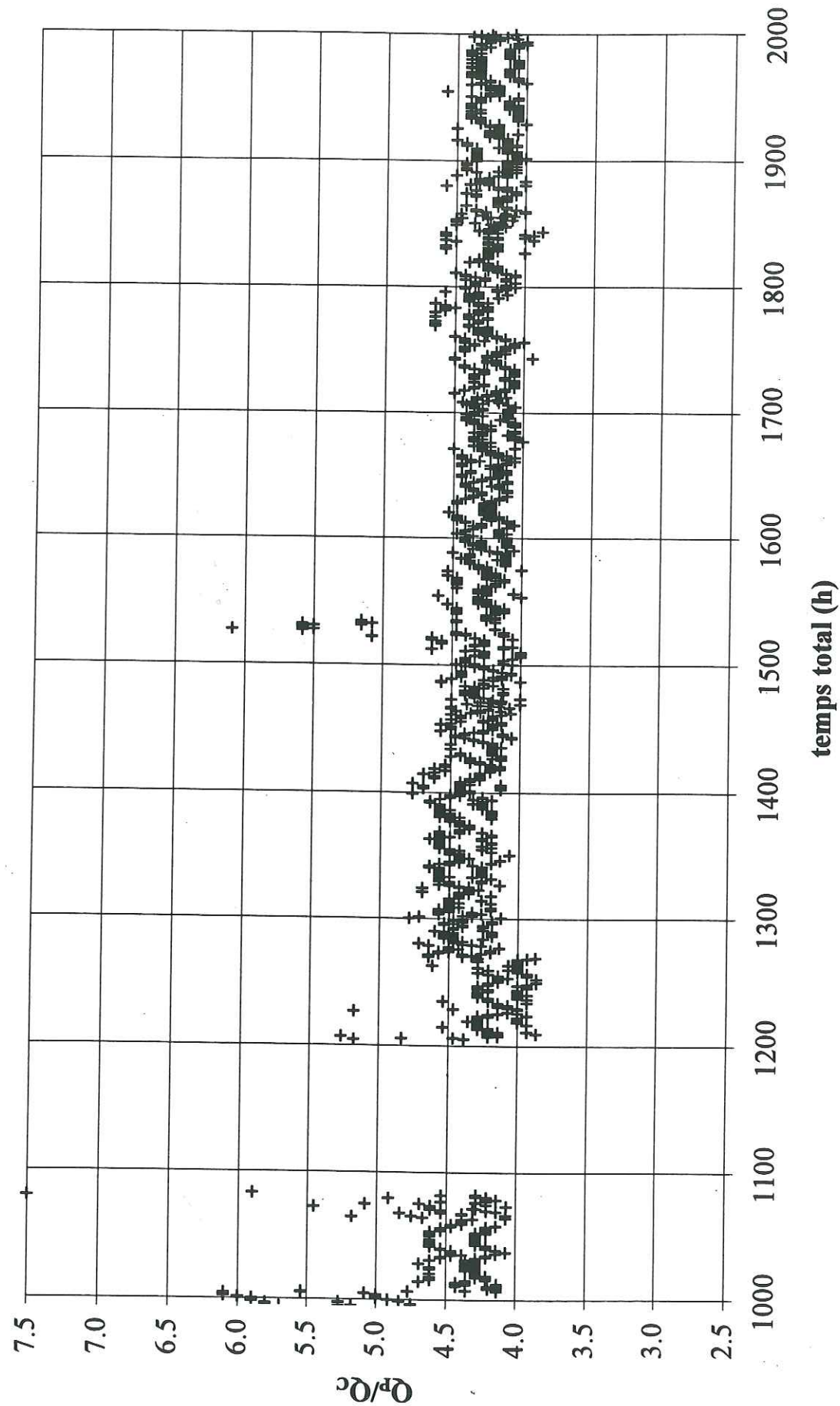


**Figure A.III.2a :  $Q_P/Q_C$ , essai 1B**



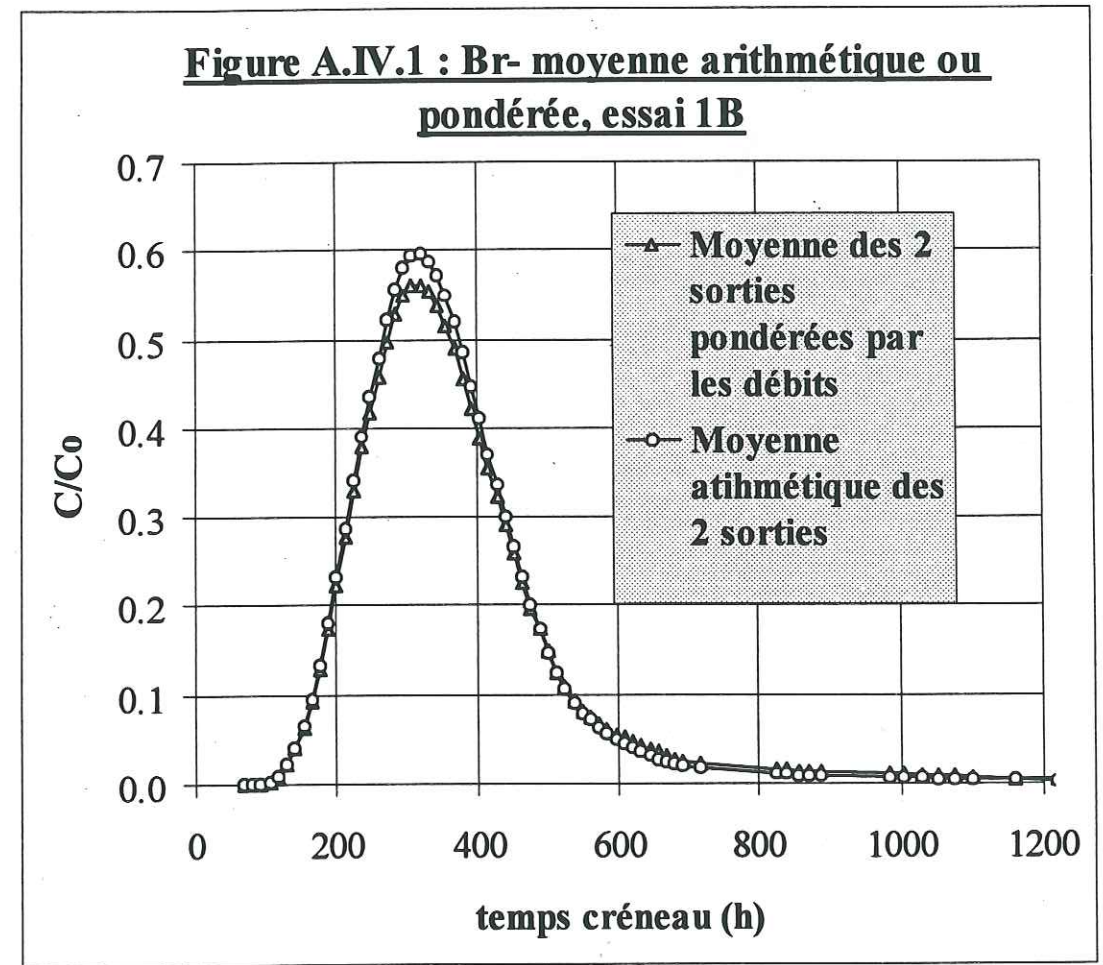


**Figure A.III.2b :  $Q_p/Q_c$ , essai 1B**



**A.IV. CONCENTRATIONS MOYENNES ENTRE LES DEUX SORTIES (MOYENNE ARITHMETIQUE OU PONDEREE PAR LES DEBITS)**

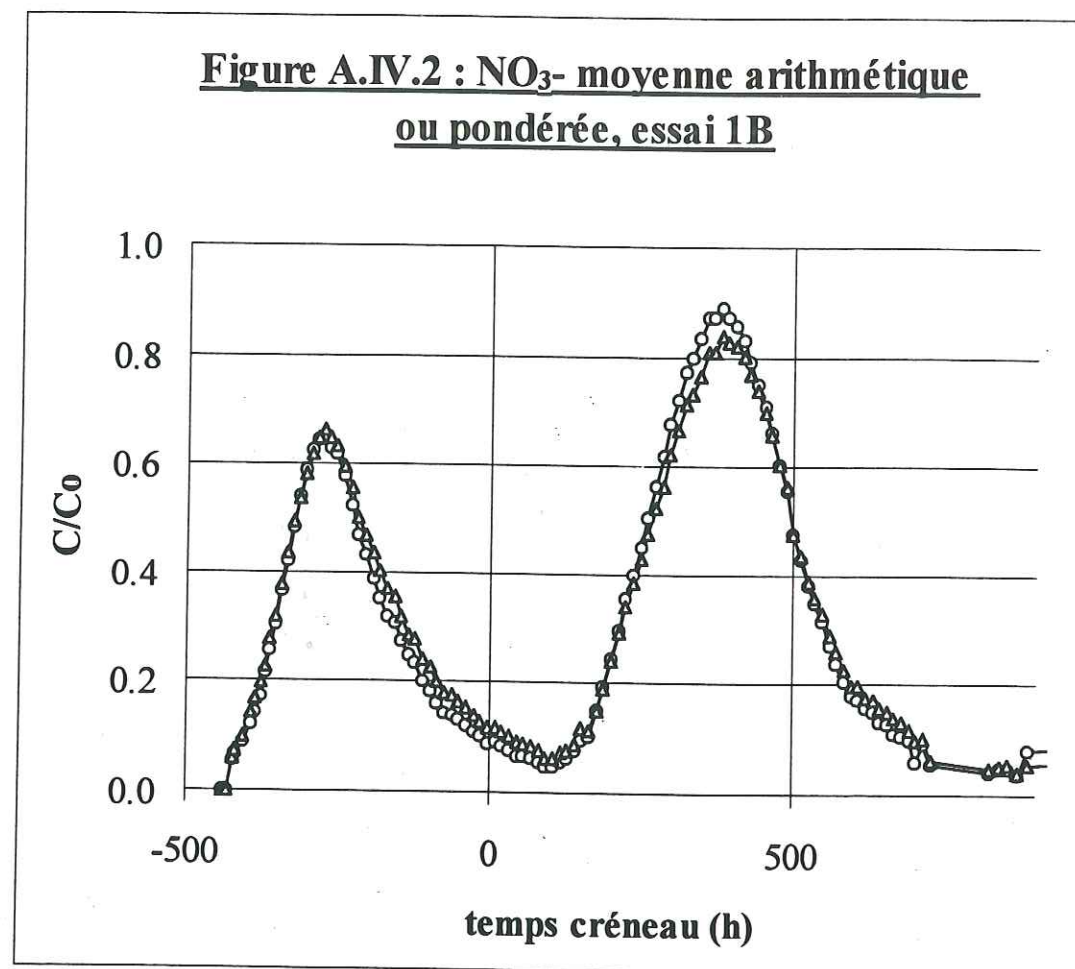
Sur la Figure A.IV.1 est tracée une comparaison des deux méthodes d'obtention de la concentration moyenne entre les deux sorties du lysimètre. L'exemple choisi est le bromure à l'essai 1B. Sur la Figure A.IV.2 est tracée la même comparaison pour le nitrate à l'essai 1B.



Pour le signal issu du créneau, les concentrations de bromure et de nitrate sont plus faibles à la sortie périphérique. Cette dernière a un débit 4 fois plus important que la sortie centrale, ce qui explique la différence entre les deux moyennes. Pour le signal de nitrate "naturel" (avant le



créneau), les concentrations étaient moins différentes, et les deux moyennes sont presque superposées.



### A.V. CALCUL DES DISTANCES DE PROGRESSION DE LA SOLUTION ENTRE LES DEUX CAMPAGNES DE PRELEVEMENT DE L'ESSAI 2

Les notations de cet annexe sont en partie définies au paragraphe IV.7.1.2.

Dans ce calcul interviennent les teneurs en eau. Nous utiliserons ici encore les  $\theta_n(i)$  neutroniques d'avant les prélèvements. En effet, pour  $i = 1$  à 6, avec les hypothèses formulées, l'essentiel de la progression se fait sans baisse de teneur en eau, et les teneurs en eau avant drainage sont correctes.

Pour  $i > 6$ , la prise en compte de la baisse de teneur en eau pendant le drainage aurait pour effet d'augmenter la distance de progression obtenue. Cependant, la baisse *relative finale* de teneur en eau est de l'ordre de 10 %, et donc la baisse relative moyenne pendant le drainage est de l'ordre de 5 %. Etant donnée la linéarité des relations entre distance et teneur en eau que nous utiliserons, l'augmentation de distance sera aussi de l'ordre de 5 %. Nous négligerons ces erreurs par la suite.

Pour  $i = 13$  à 15, nous prendrons les teneurs en eau mesurées par *gravimétrie*, avec une densité sèche connue (1,96) pour la cuve de sable. Les pertes de teneur en eau seront calculées en attribuant 1/3 de la lame perdue de 3,5 mm sur les 3 niveaux.

La teneur en eau  $\theta_n(i)$  étant homogène dans le niveau  $i$ , on a :

si  $d_{pr}(i) \leq \frac{1}{2}e$  (50 mm),

$$d_{pr}(i) = h_{tr}(i) / \theta_n(i)$$

sinon, il faut prendre en compte le fait que la teneur en eau du niveau supérieur est différente. On peut alors écrire, en notant  $d_{pr}^*(i)$  la distance de progression subie par l'eau de  $z(i)$  dans le niveau  $z(i-1)$  :

$$h_{tr}(i) = \frac{1}{2}e \theta_n(i) + d_{pr}^*(i) \theta_n(i-1)$$

$$\Leftrightarrow d_{pr}^*(i) = [h_{tr}(i) - \frac{1}{2}e \theta_n(i)] / \theta_n(i-1)$$

Si  $d_{pr}^*(i) \leq e$  (100 mm),

$$d_{pr}(i) = \frac{1}{2}e + d_{pr}^*(i)$$

sinon,



$$h_{tr}(i) = \frac{1}{2}e \theta_n(i) + e \theta_n(i-1) + d_{pr}^{**}(i) \theta_n(i-2)$$

$$\Leftrightarrow d_{pr}^{**}(i) = [h_{tr}(i) - \frac{1}{2}e \theta_n(i) - e \theta_n(i-1)] / \theta_n(i-2)$$

Si  $d_{pr}^{**}(i) \leq e$ ,

$$d_{pr}(i) = \frac{1}{2}e + e + d_{pr}^{**}(i)$$

sinon,

$$h_{tr}(i) = \frac{1}{2}e \theta_n(i) + e \theta_n(i-1) + e \theta_n(i-2) + d_{pr}^{***}(i) \theta_n(i-3)$$

$$\Leftrightarrow d_{pr}^{***}(i) = [h_{tr}(i) - \frac{1}{2}e \theta_n(i) - e \theta_n(i-1) - e \theta_n(i-2)] / \theta_n(i-3)$$

Si  $d_{pr}^{***}(i) \leq e$ ,

$$d_{pr}(i) = \frac{1}{2}e + 2e + d_{pr}^{***}(i)$$

Cette dernière condition est vérifiée pour tous les  $i$  concernés.

Pour tracer des profils de concentrations en fonction de la cote, il faut tenir compte de cette distance de progression. On peut alors faire subir à la cote  $z(i)$  d'un échantillon la transformation (les  $z$  étant pris positifs vers le bas) :

$$z^*(i) = z(i) - d_{pr}(i)$$

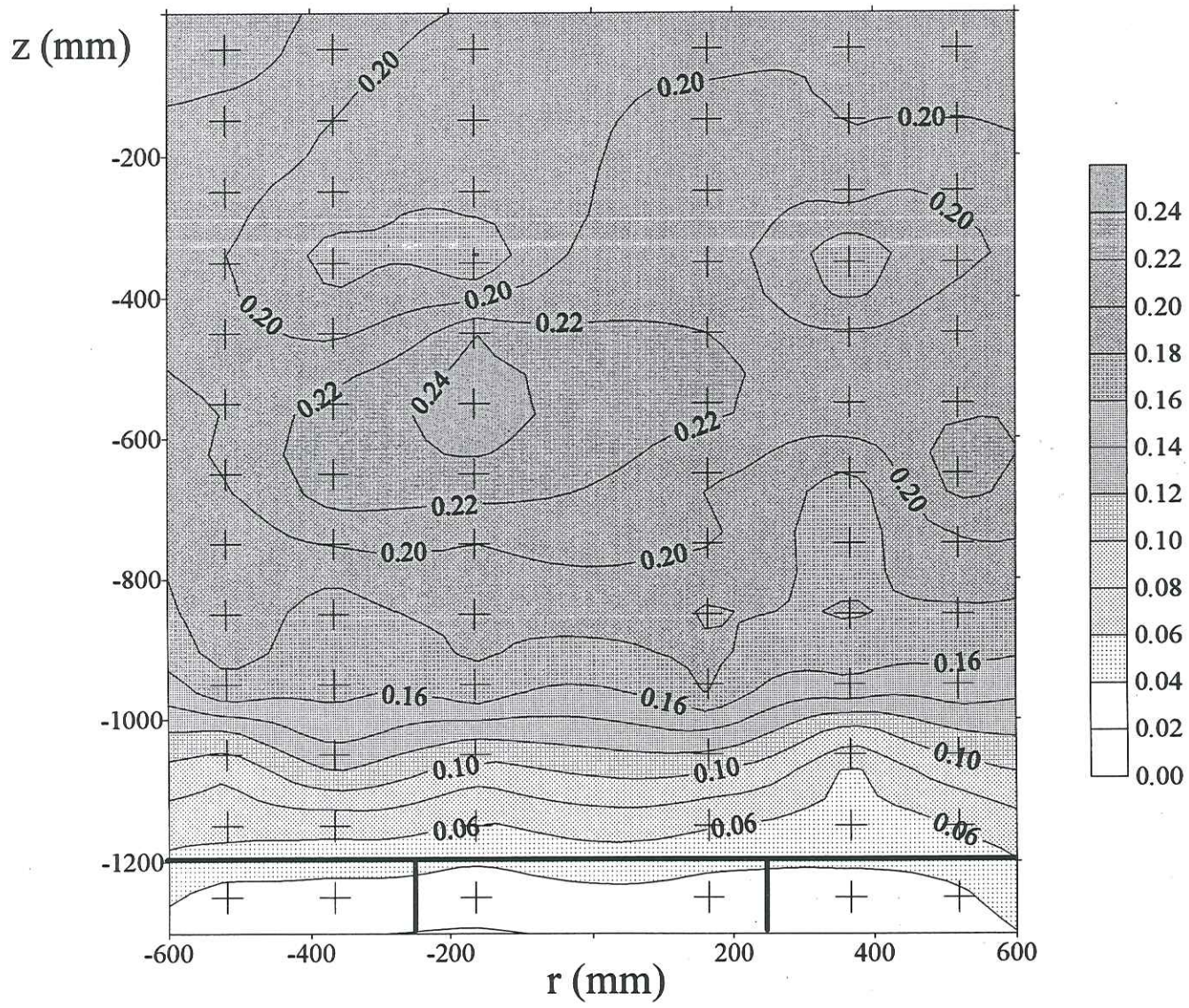
Tous les résultats sont reportés dans le tableau suivant.

$i$	$z$ cm	$h_p(i)$ mm	$h_{tr}(i)$ mm	$\theta_n(i)$ %	$d_{pr}(i)$ mm	$d_{pr}^*(i)$ mm	$d_{pr}^{**}(i)$ mm	$d_{pr}^{***}(i)$ mm	$d_{pr}^*(i)$ + $\frac{1}{2}e$ mm	$d_{pr}^{**}(i)$ + $\frac{3e}{2}$ mm	$d_{pr}^{***}(i)$ + $\frac{5e}{2}$ mm	$z^*$ cm
1	5	1.0	1.0	23	4							5
2	15	1.0	1.9	27	7							14
3	25	1.5	3.4	33	10							24
4	35	2.5	6.0	34	18							33
5	45	0.5	6.5	33	20							43
6	55	1.1	7.6	32	24							53
7	65	2.6	10.2	33	31							62
8	75	2.6	12.8	32	40							71
9	85	2.8	15.6	30	(52)	2			52			80
10	95	1.7	17.3	26	(66)	14			64			89
11	105	1.3	18.6	16	(116)	41			91			96
12	115	1.2	19.8	8	(247)	98			148			100
13	125	1.17	20.9	7	(302)	(218)	59			193		104
14	135	1.17	22.1	8	(276)	(261)	(139)	20			270	108
15	145	1.17	23.3	18	(128)	(178)	90			216		121

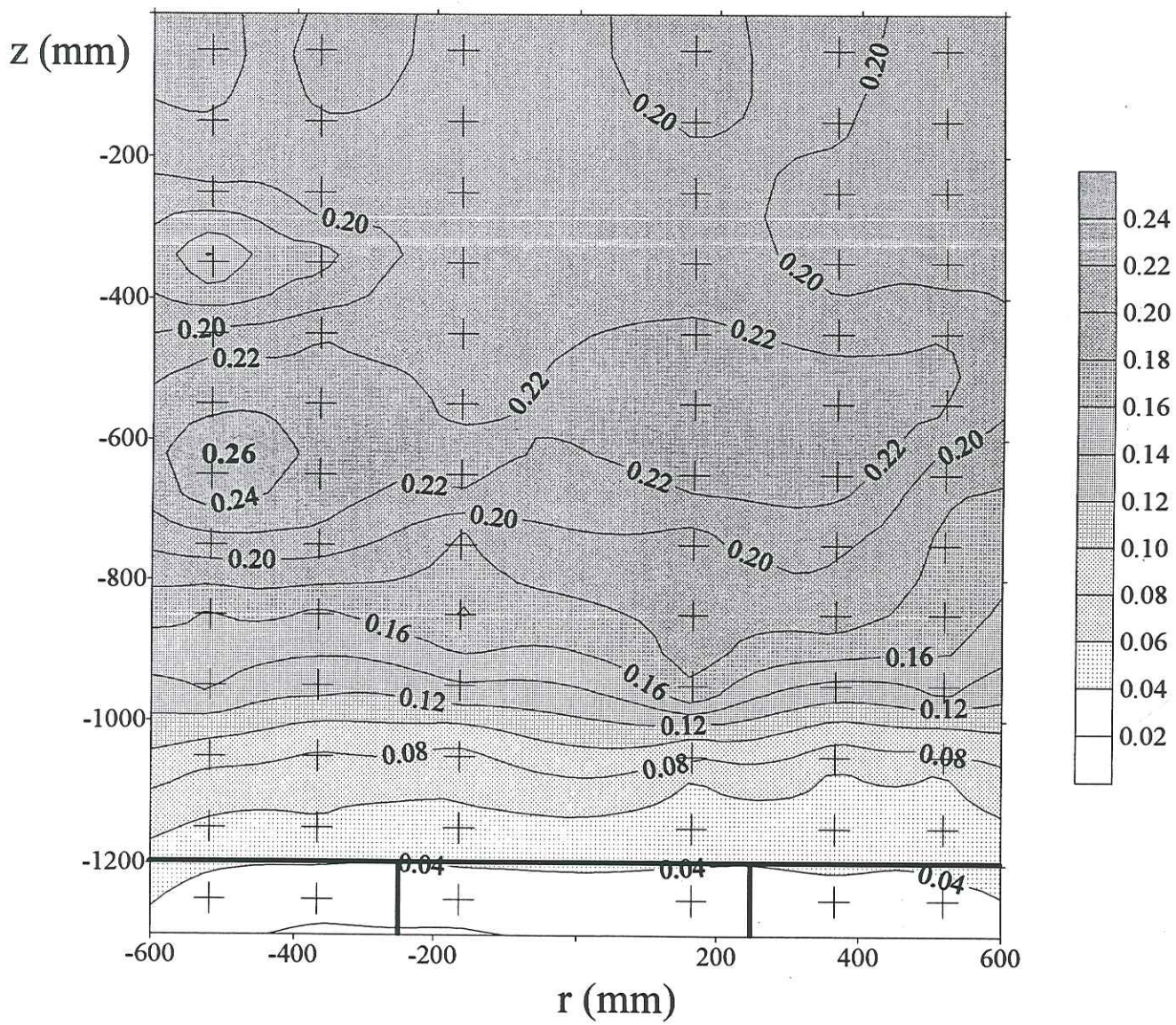
## A.VI. CARTOGRAPHIES COMPLEMENTAIRES DE L'ESSAI 2



Coupe verticale N°1B, teneur en eau pondérale

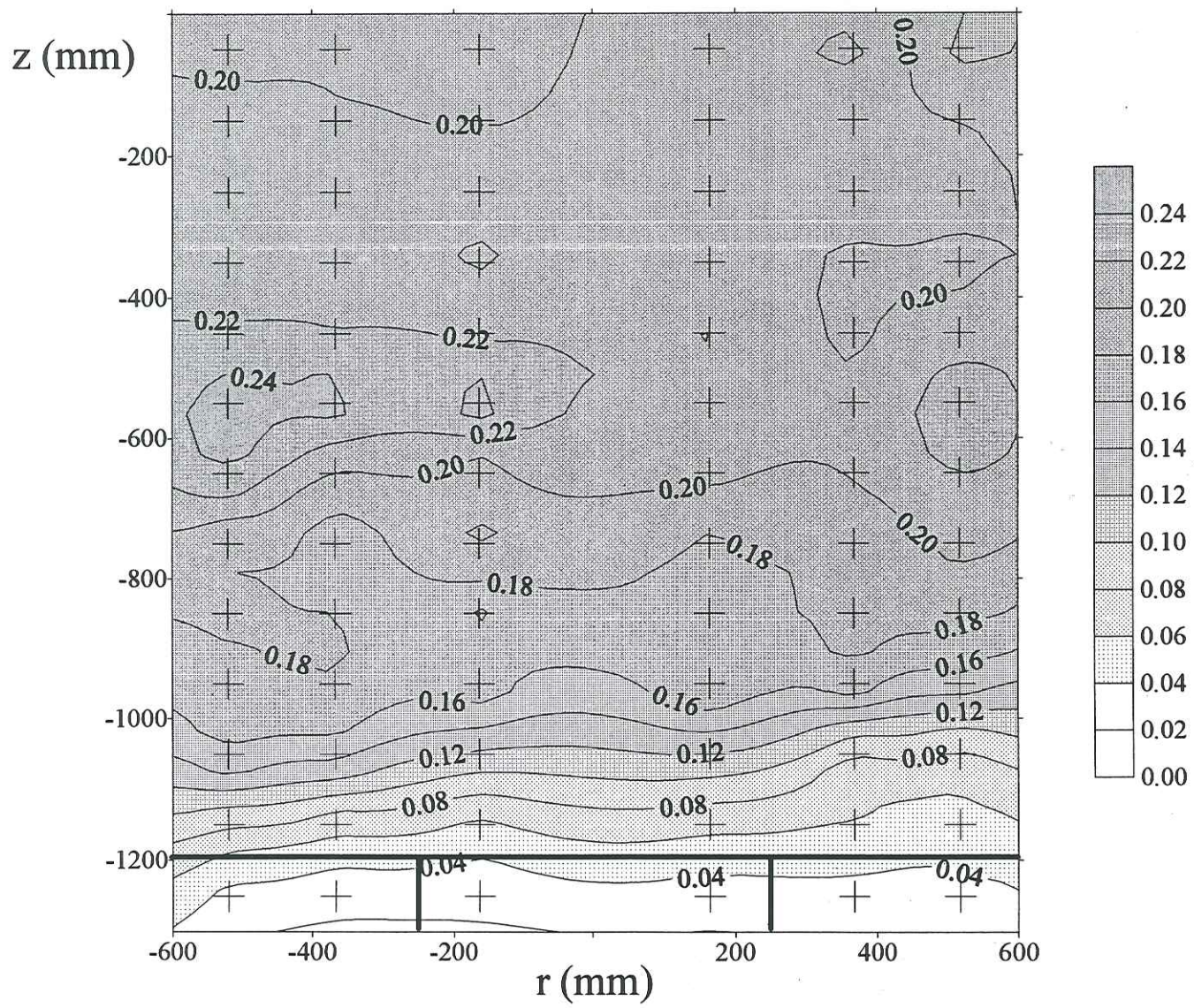


Coupe verticale N°1, teneur en eau pondérale

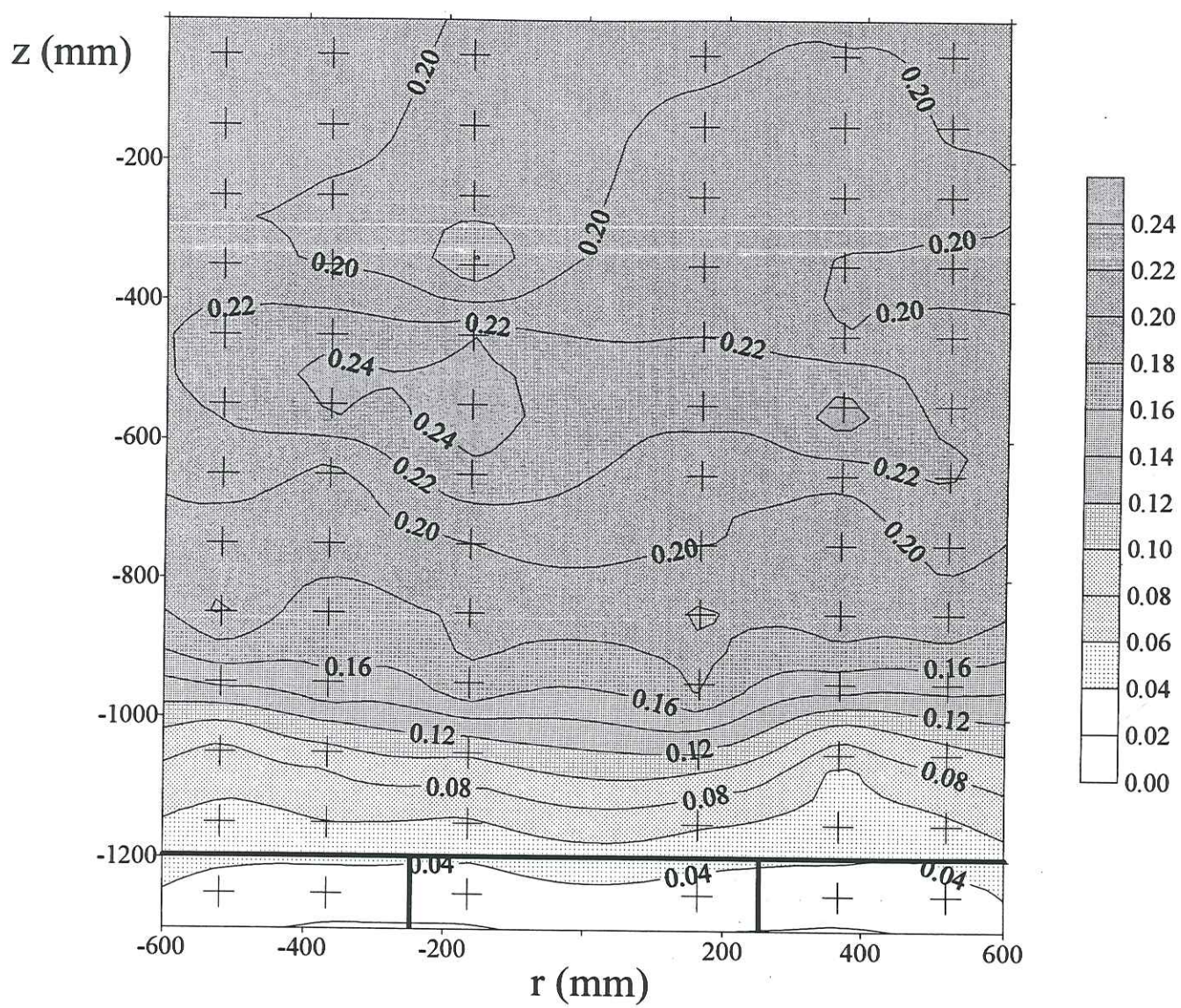




Coupe verticale N°2B, teneur en eau pondérale

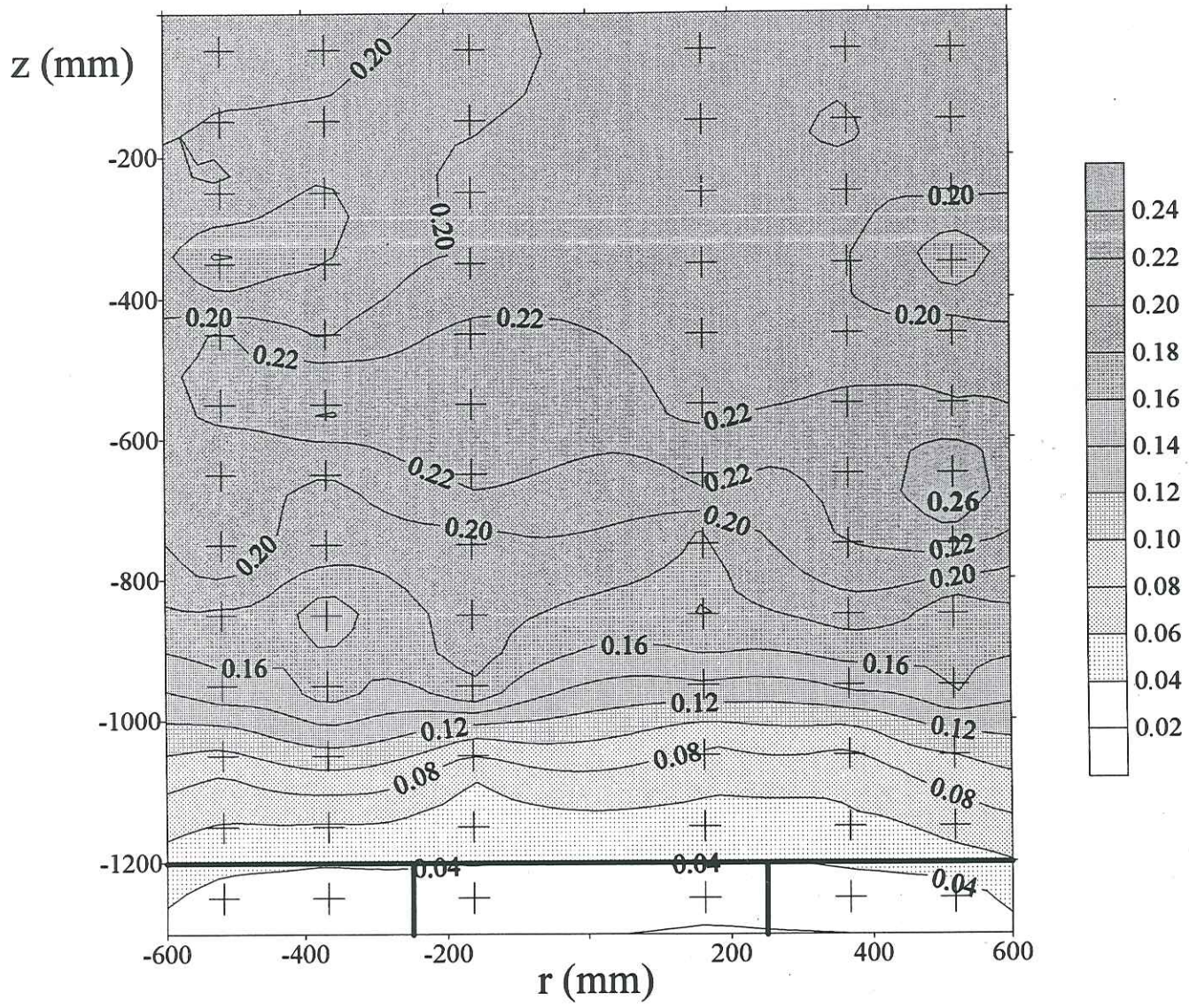


Coupe verticale N°2, teneur en eau pondérale

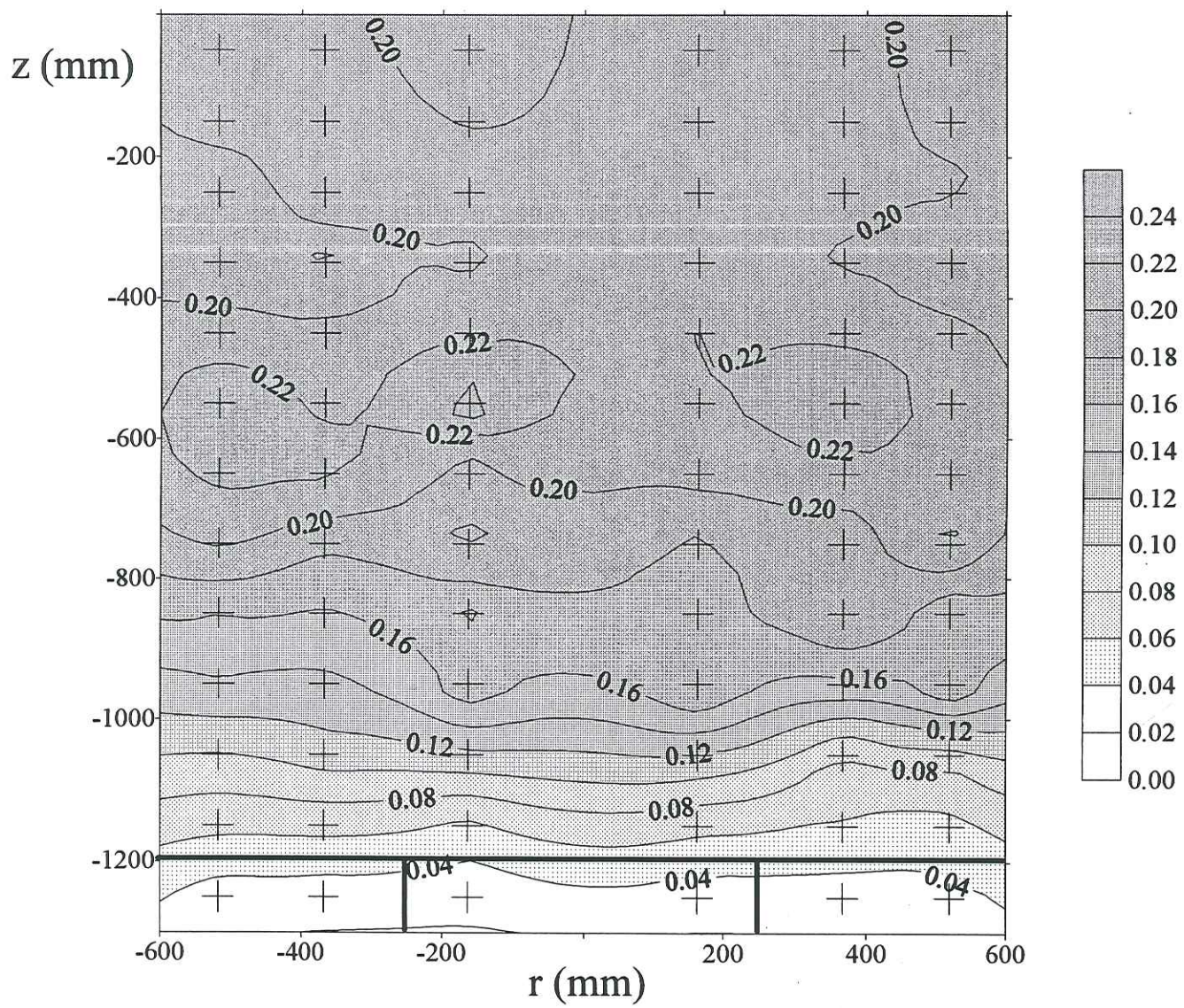




Coupe verticale N°3B, teneur en eau pondérale

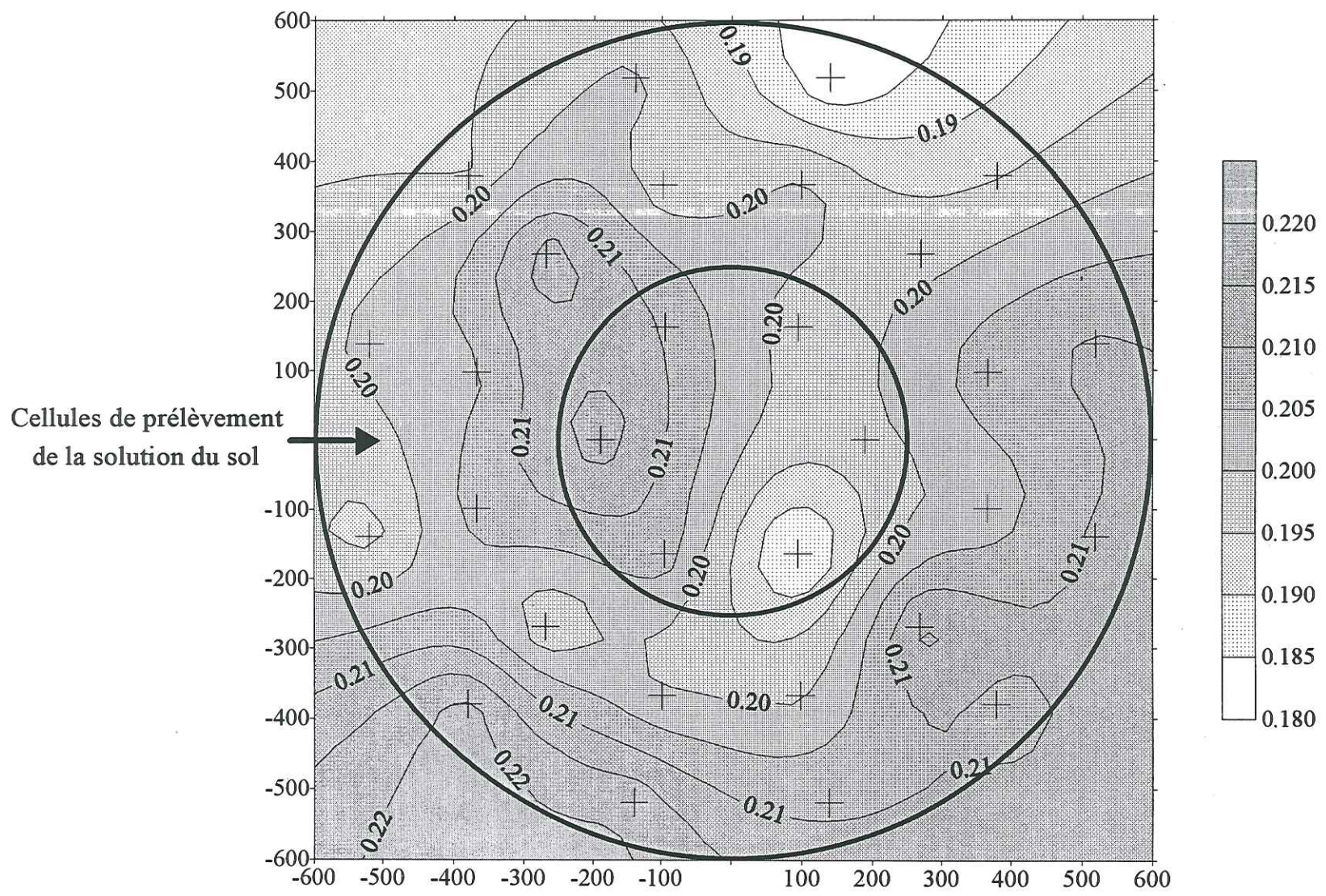


Coupe verticale N°3, teneur en eau pondérale

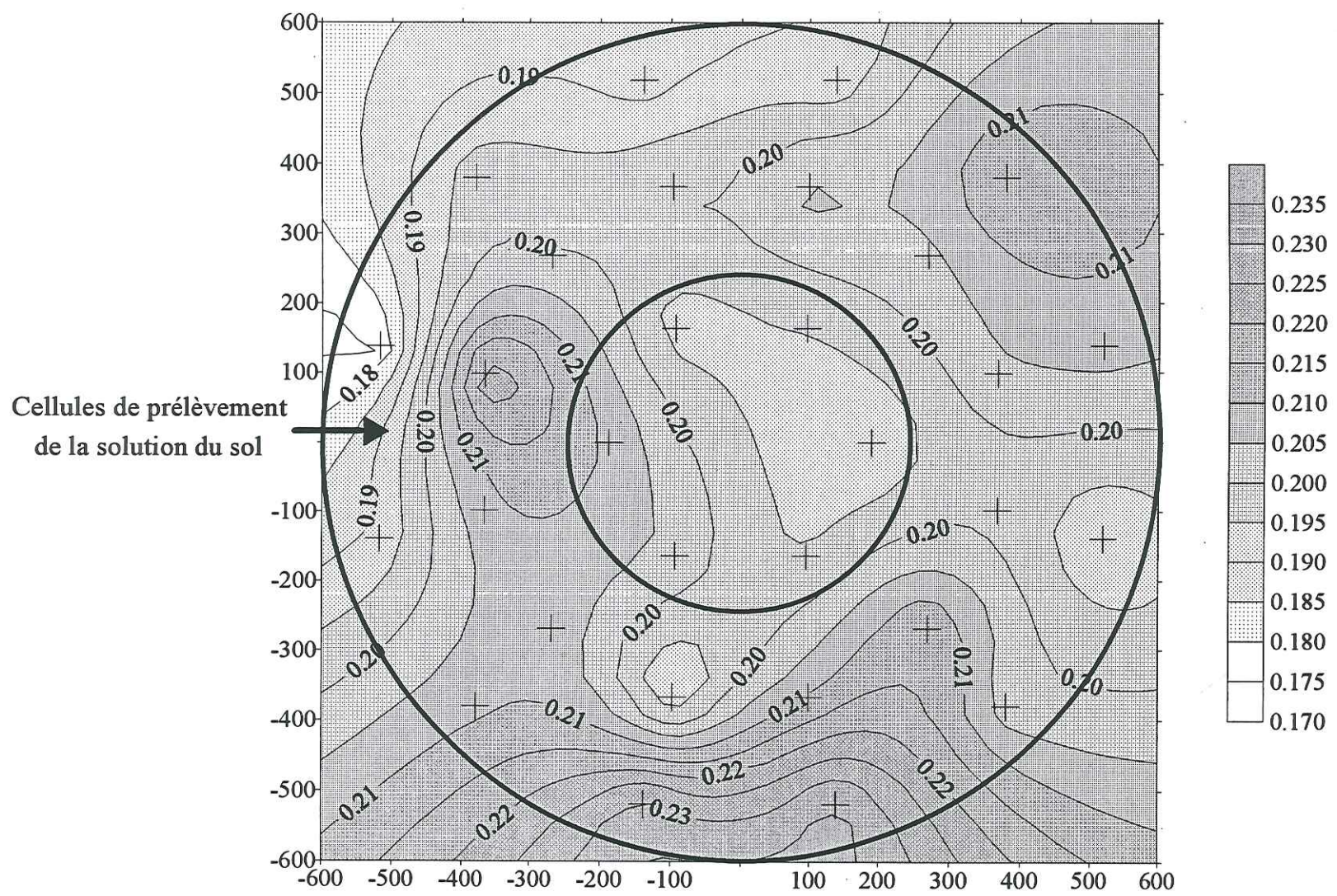




Teneur en eau massique dans la couche 10 à 20 cm

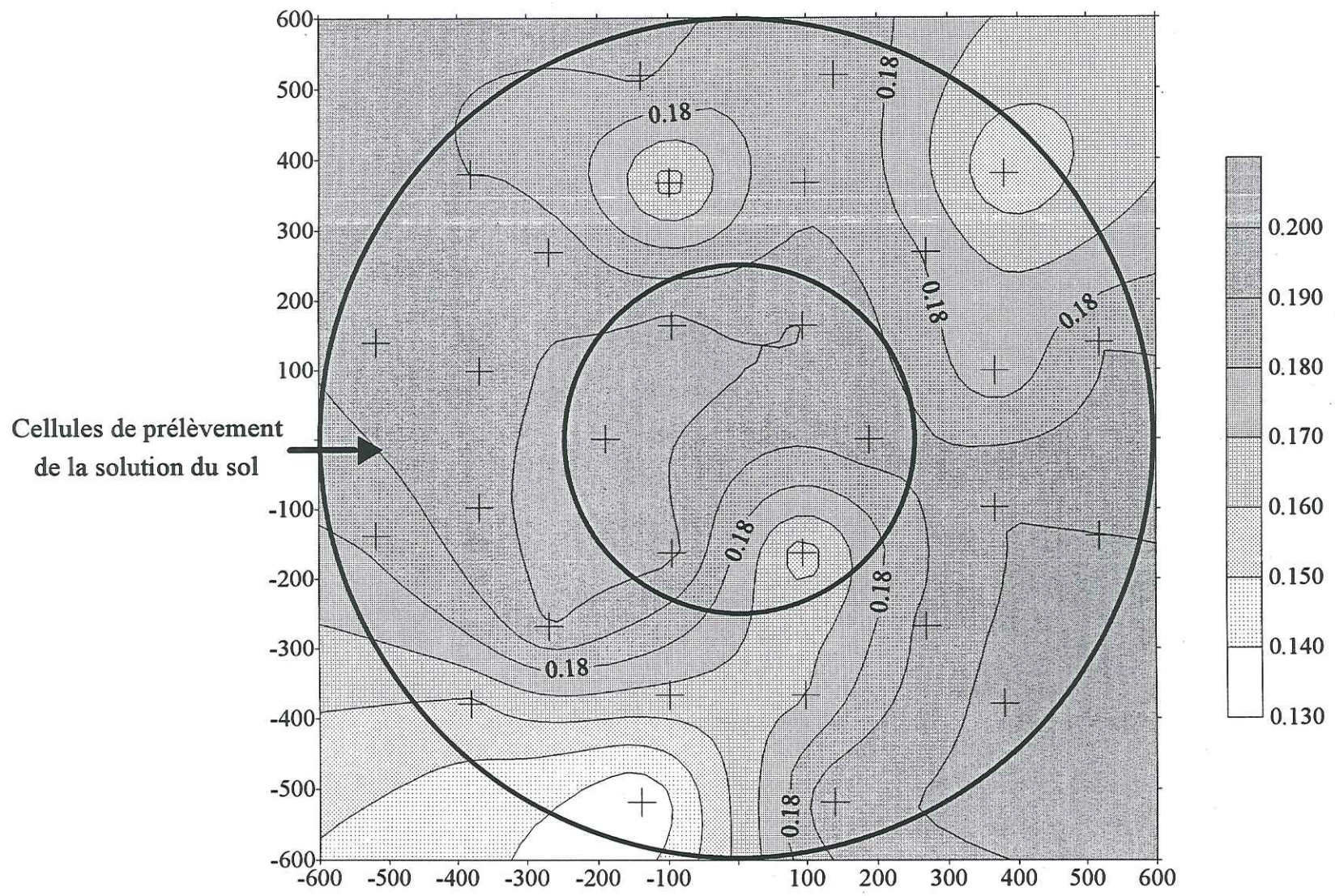


Teneur en eau massique dans la couche 0 à 20 cm

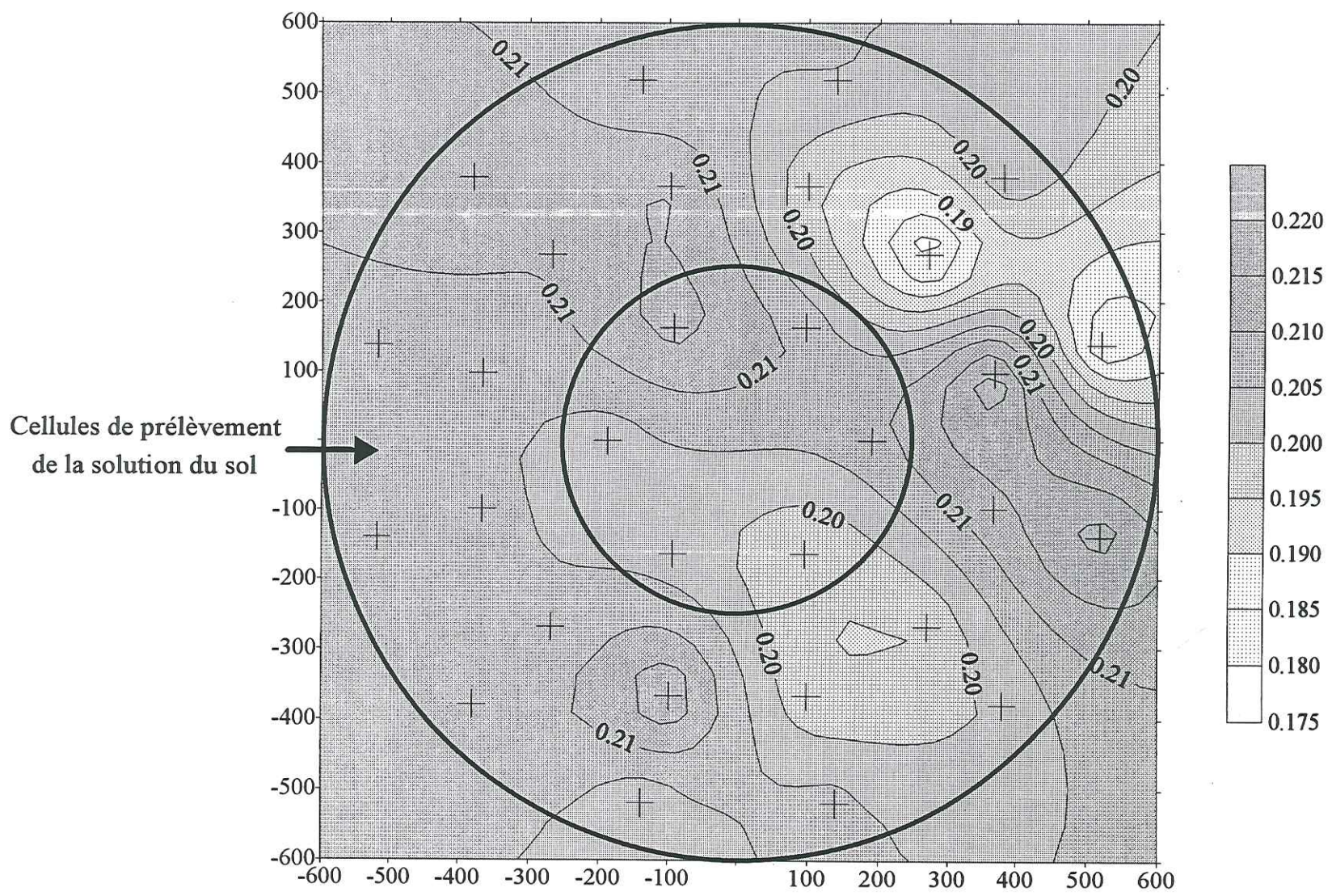




Teneur en eau massique dans la couche 30 à 40 cm

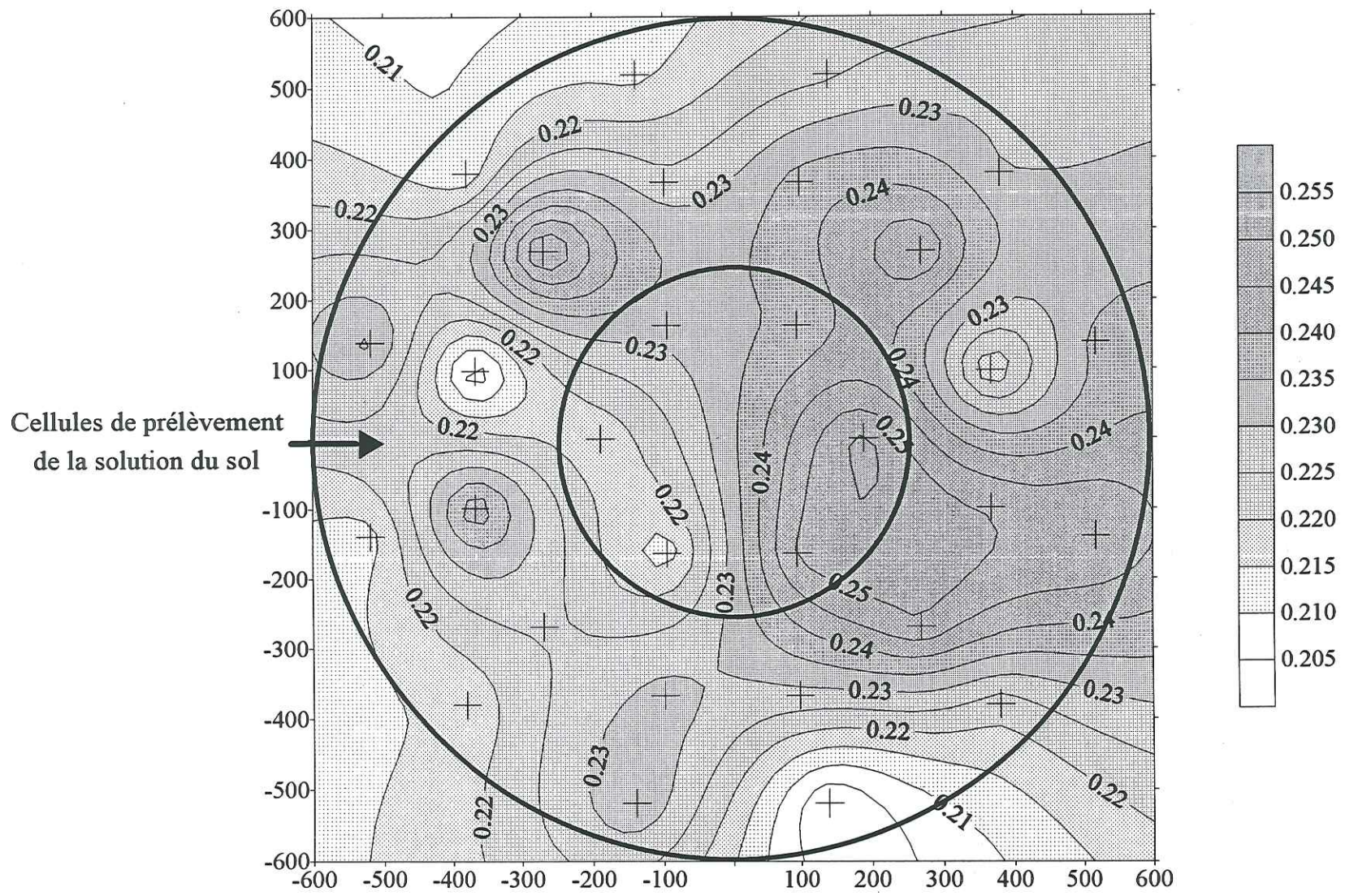


Teneur en eau massique dans la couche 20 à 30 cm

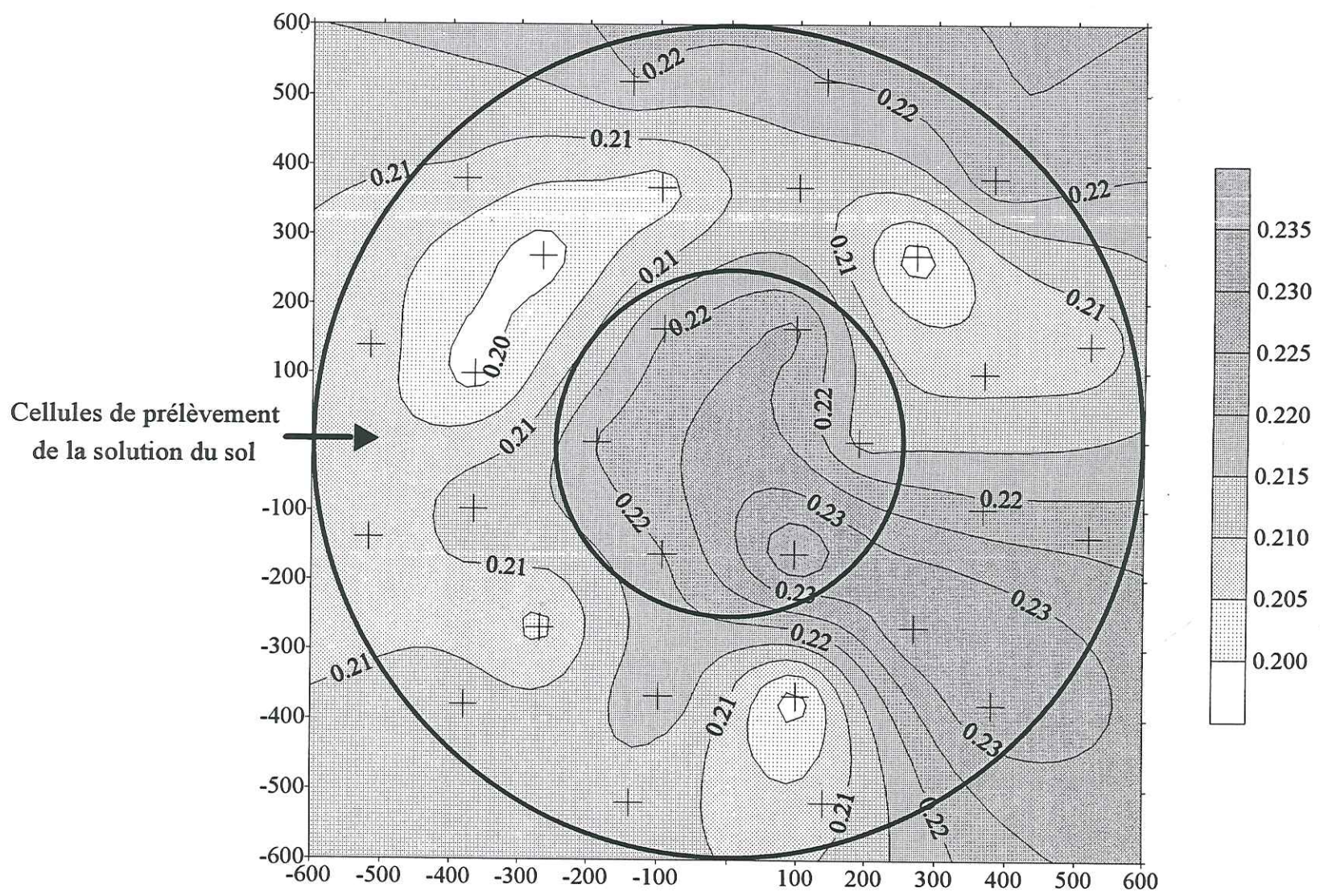




Teneur en eau massique dans la couche 50 à 60 cm

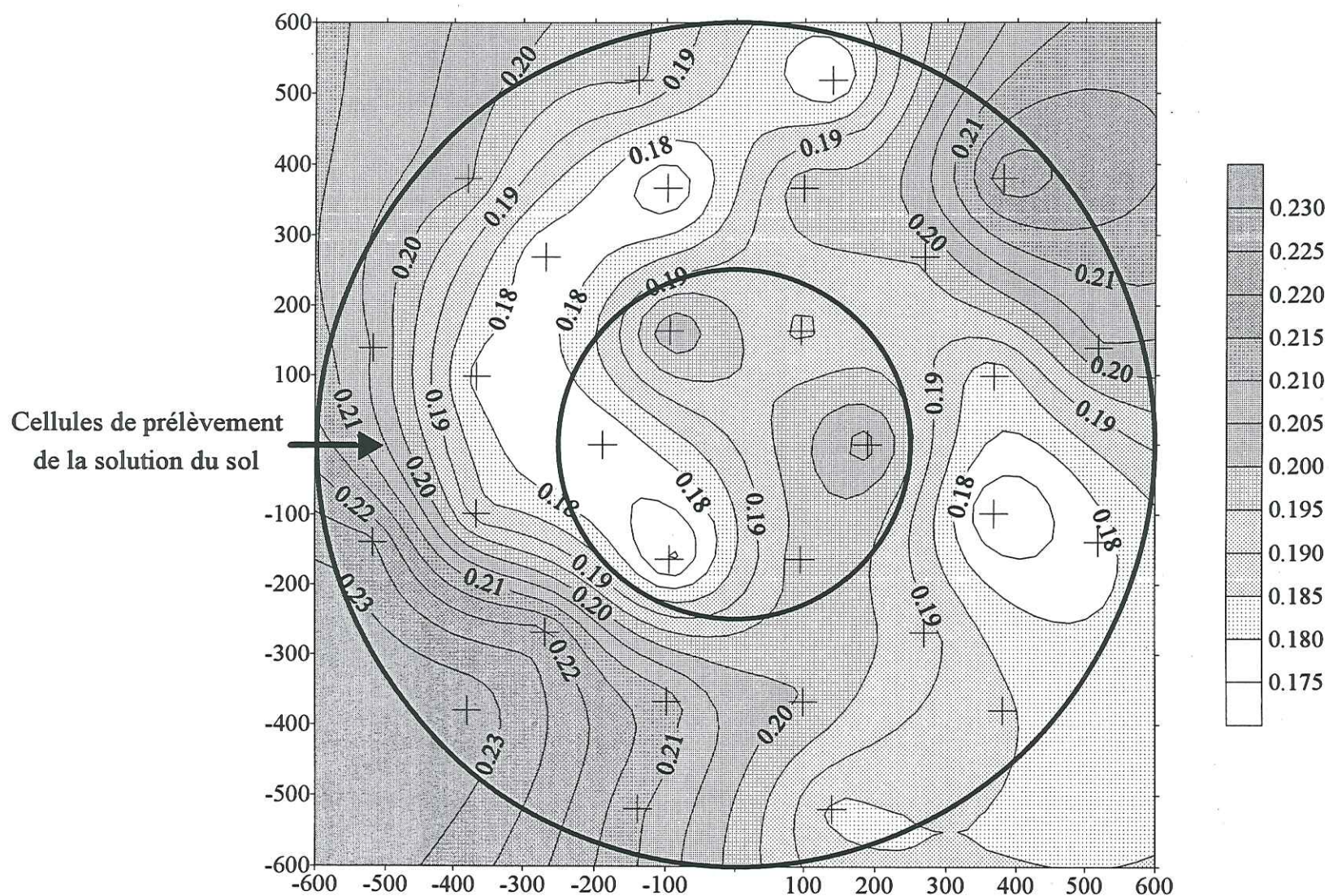


Teneur en eau massique dans la couche 40 à 50 cm

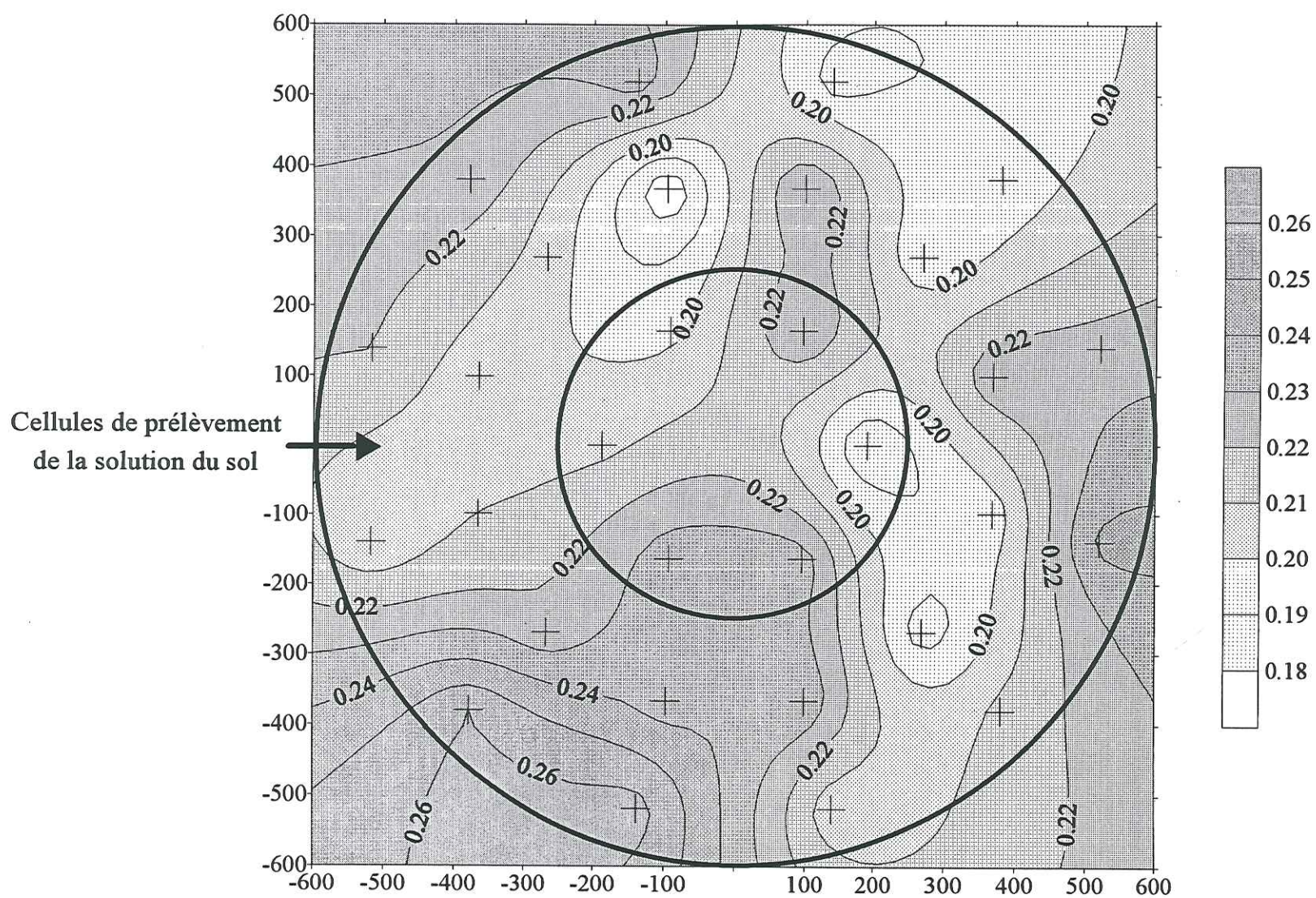




Teneur en eau massique dans la couche 70 à 80 cm

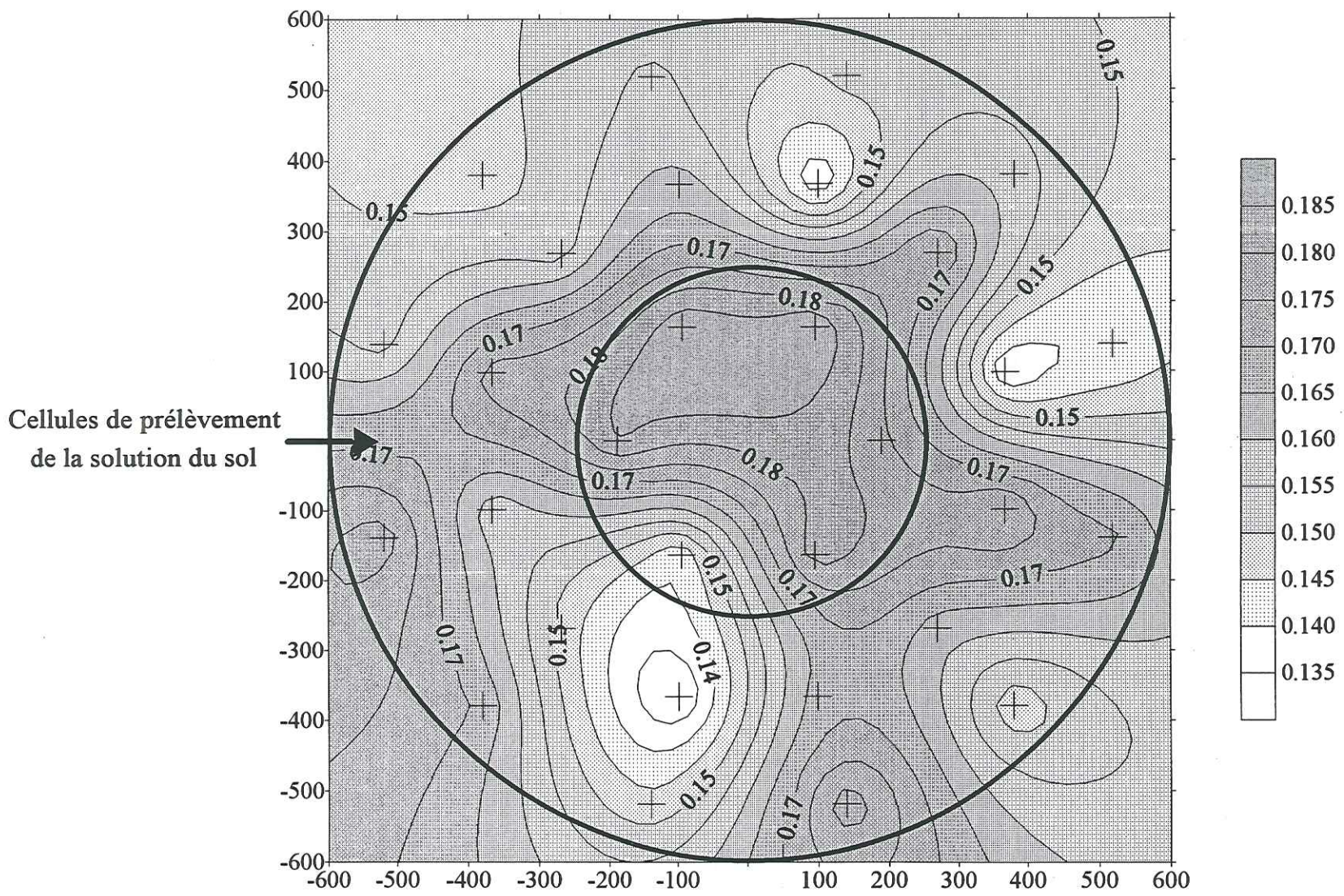


Teneur en eau massique dans la couche 60 à 70 cm

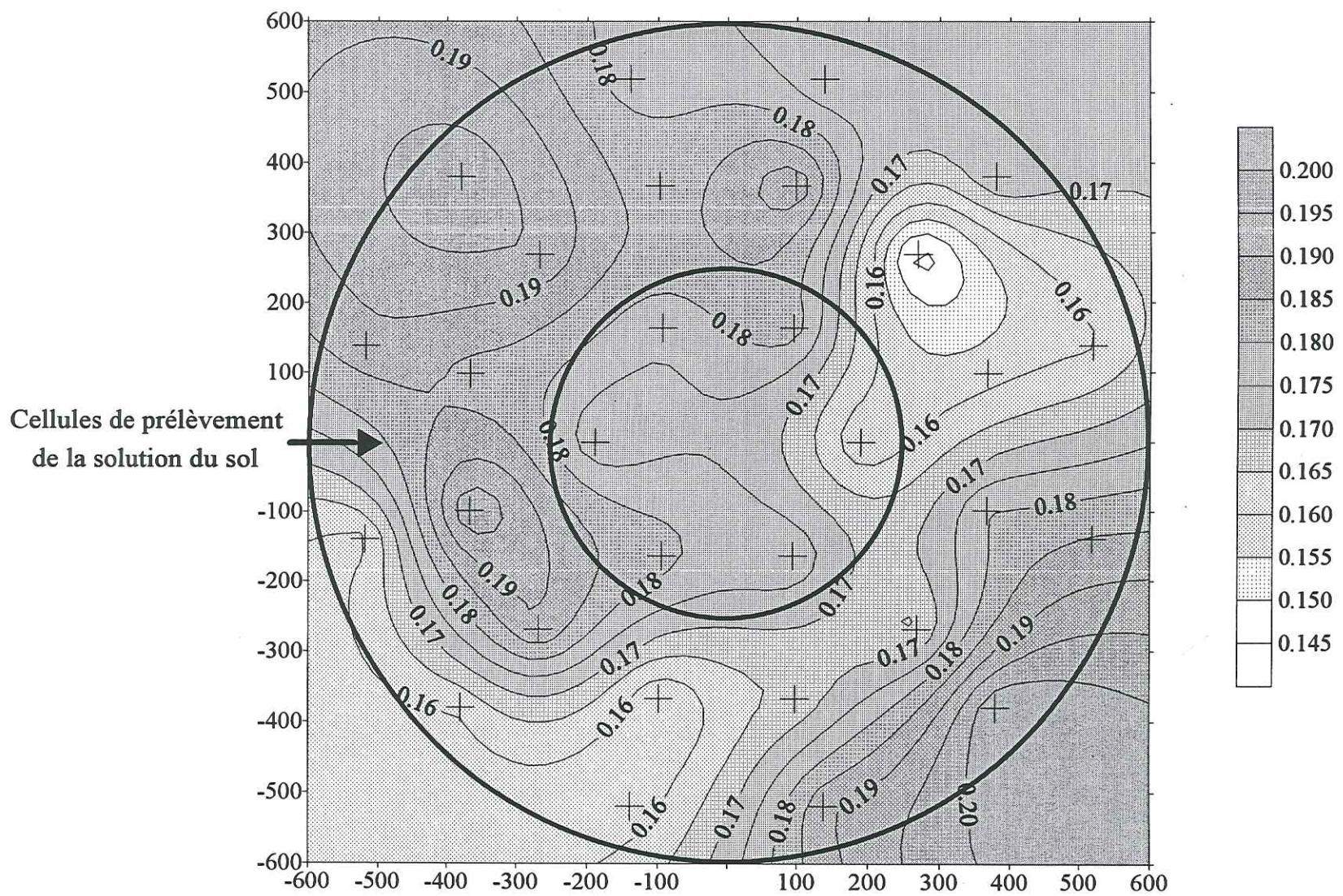




Teneur en eau massique dans la couche 90 à 100 cm

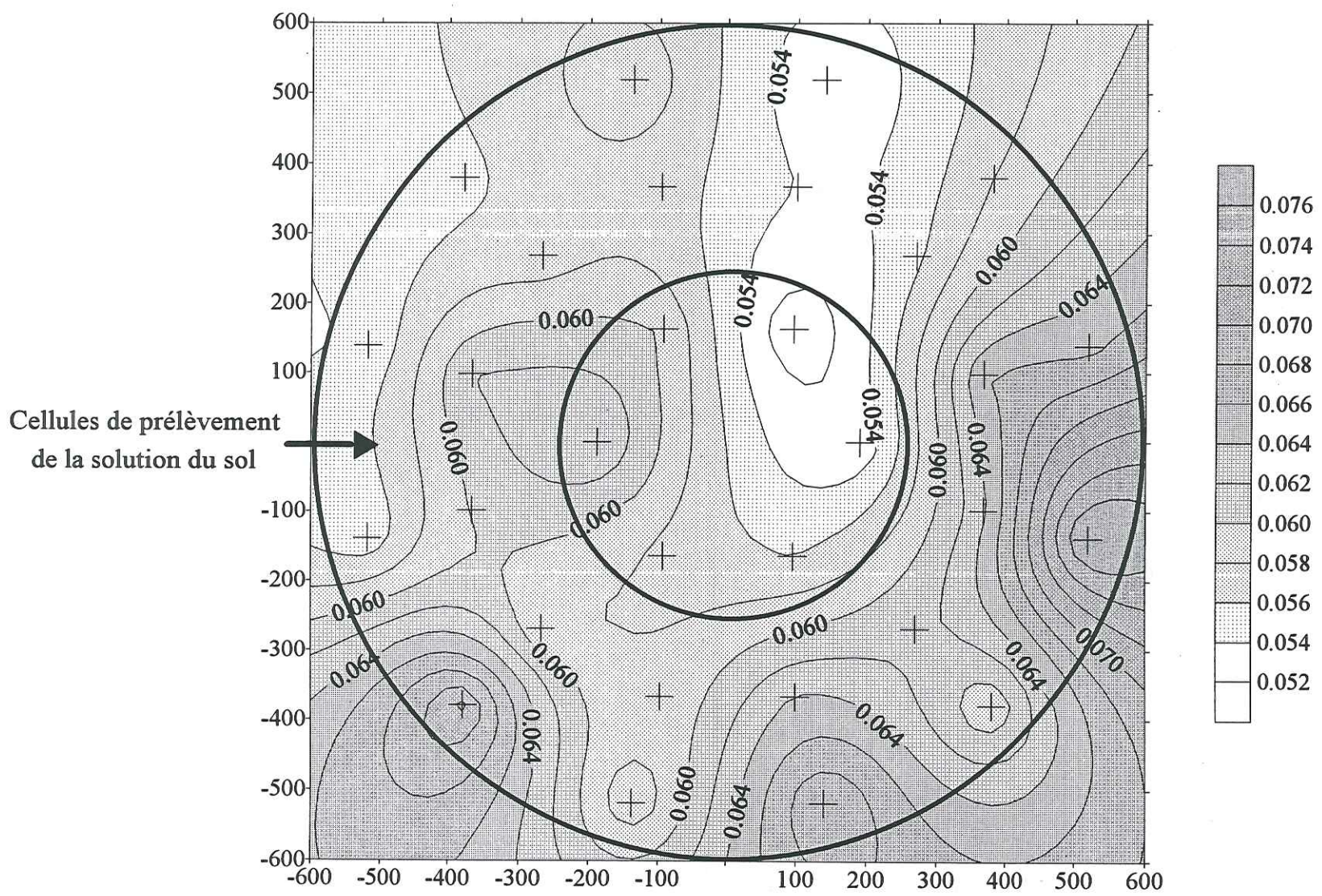


Teneur en eau massique dans la couche 80 à 90 cm

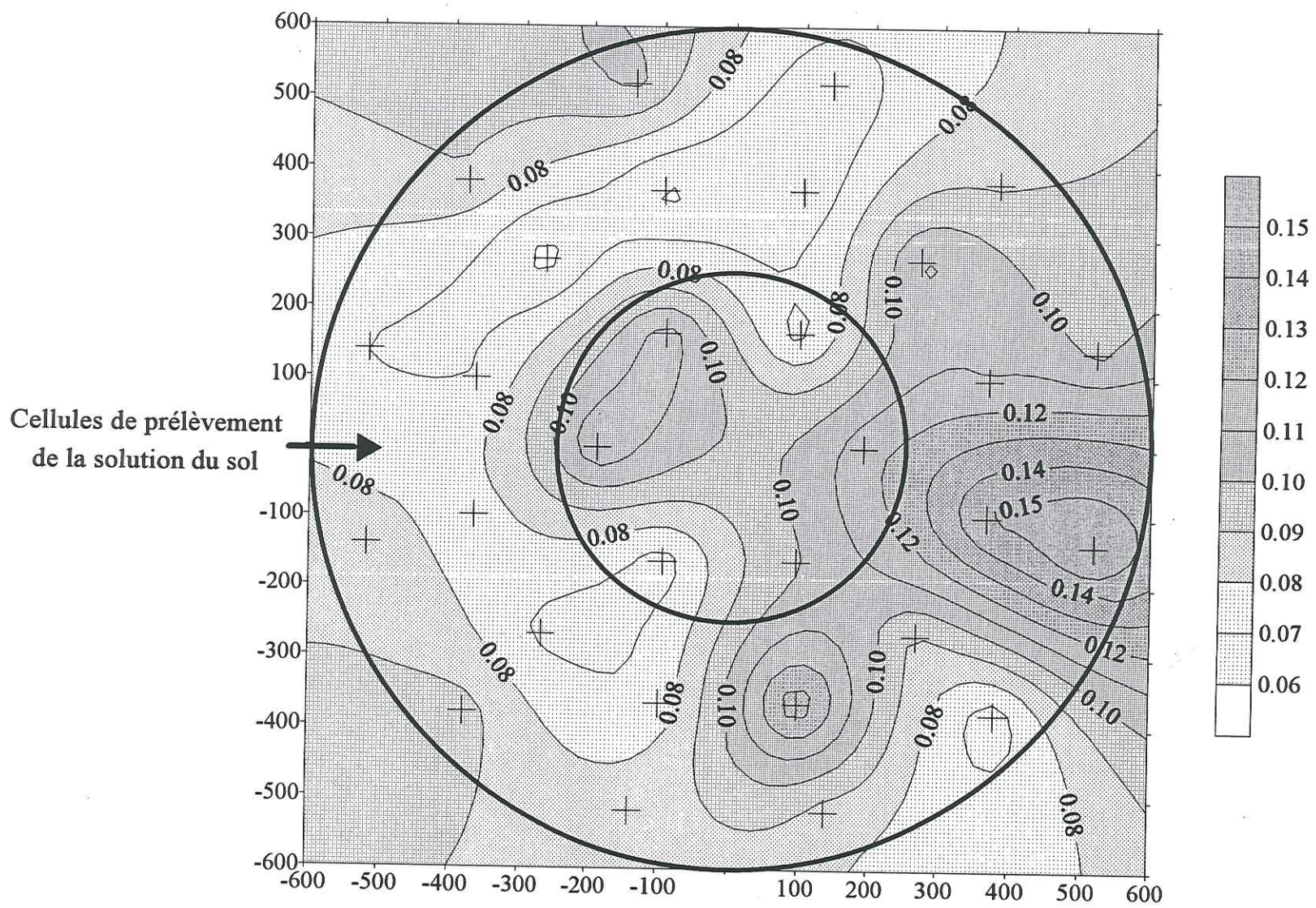




Teneur en eau massique dans la couche 110 à 120 cm

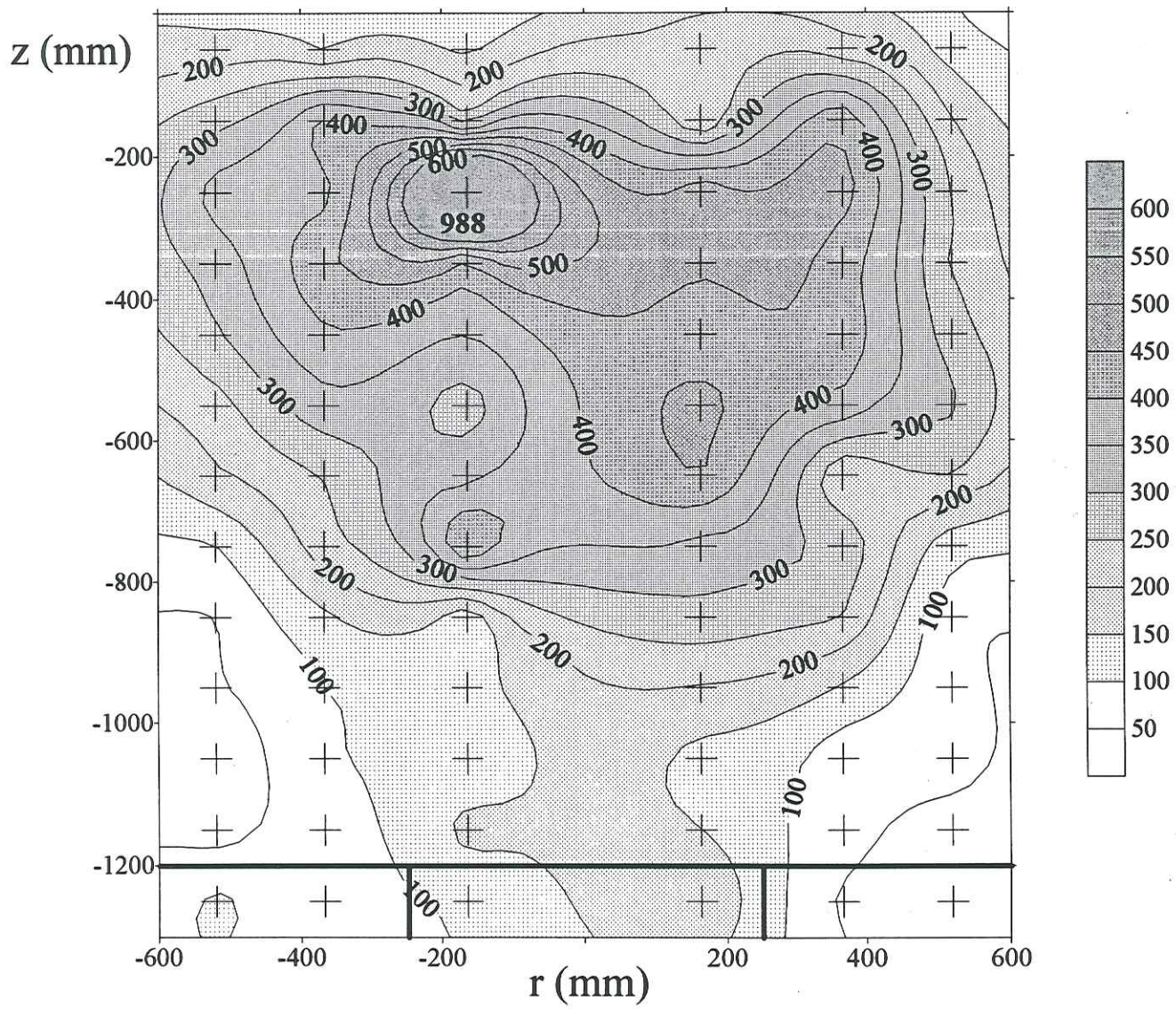


Teneur en eau massique dans la couche 100 à 110 cm

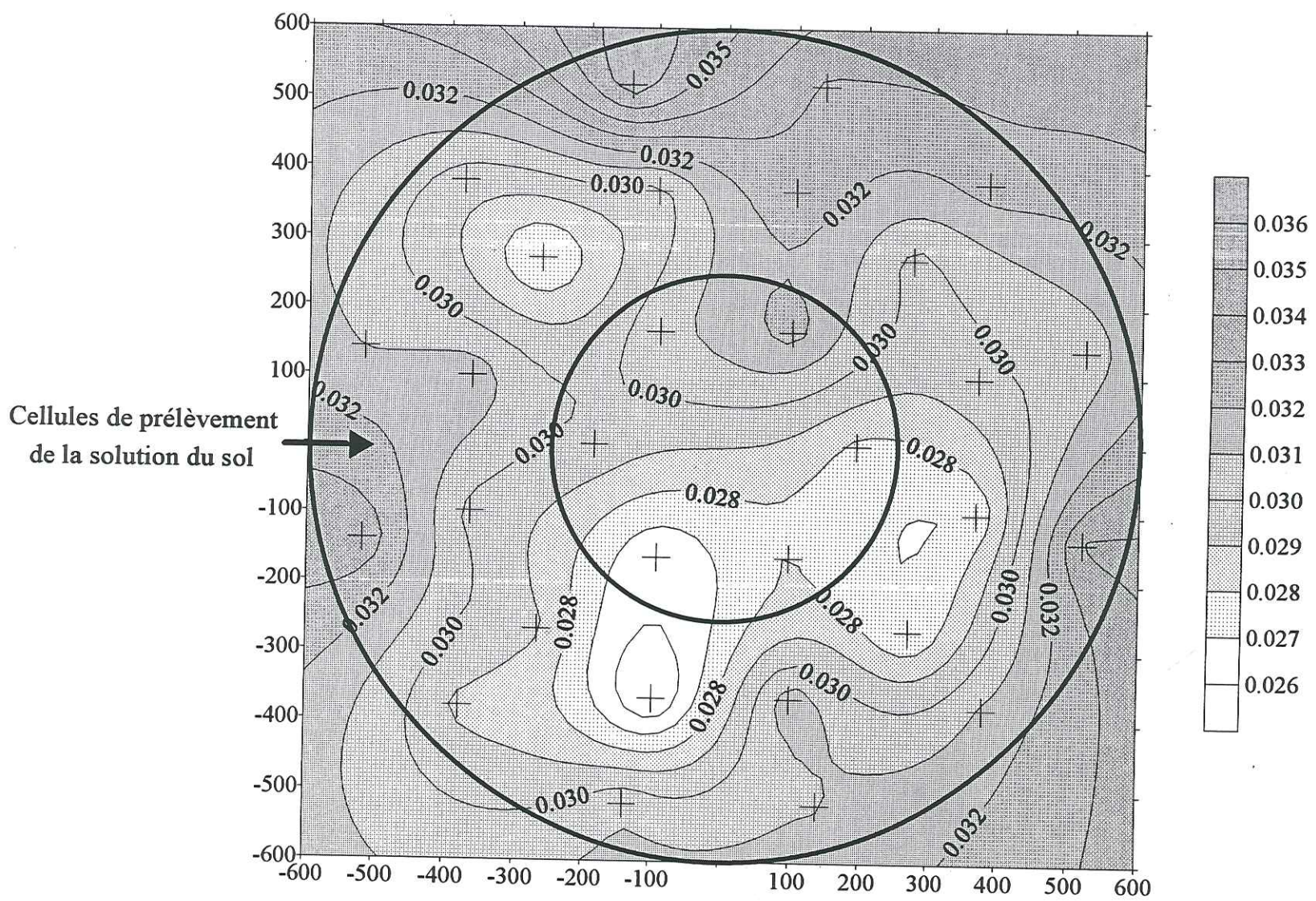




Coupe verticale N°1, concentration en Br<sup>-</sup> (mg/l)

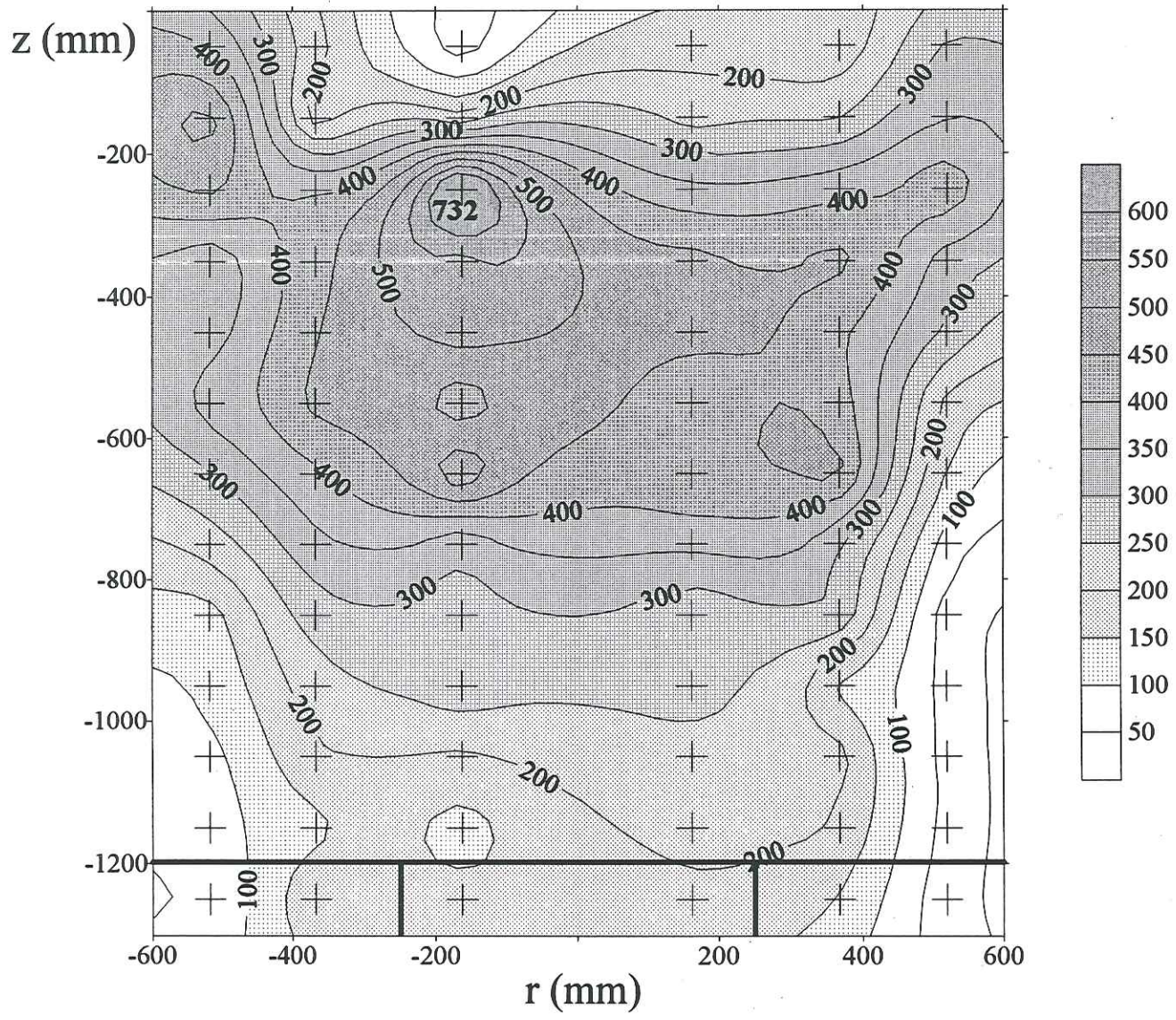


Teneur en eau massique dans la couche 120 à 130 cm

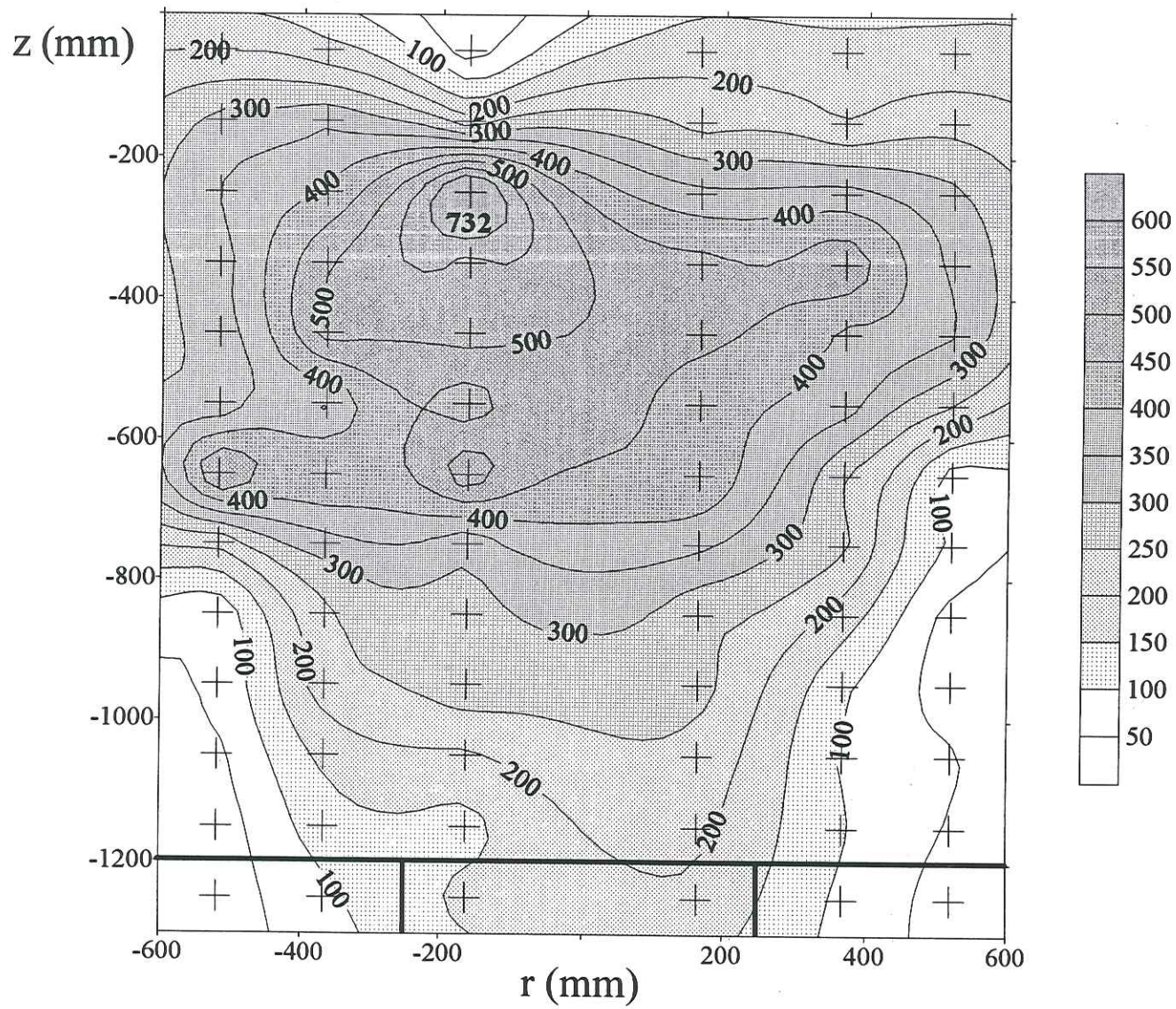




Coupe verticale N°2, concentration en Br- (mg/l)

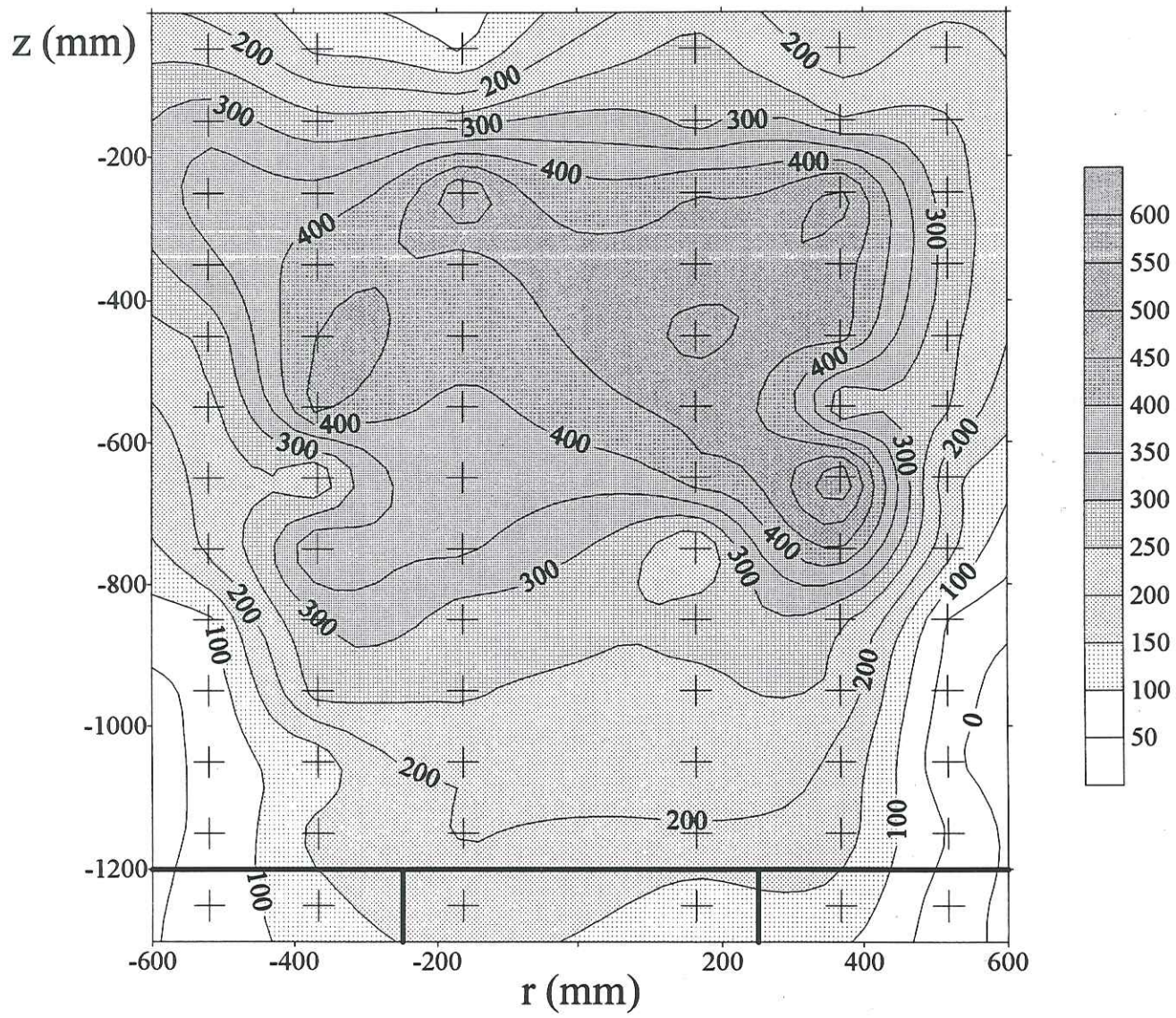


Coupe verticale N°1B, concentration en Br- (mg/l)

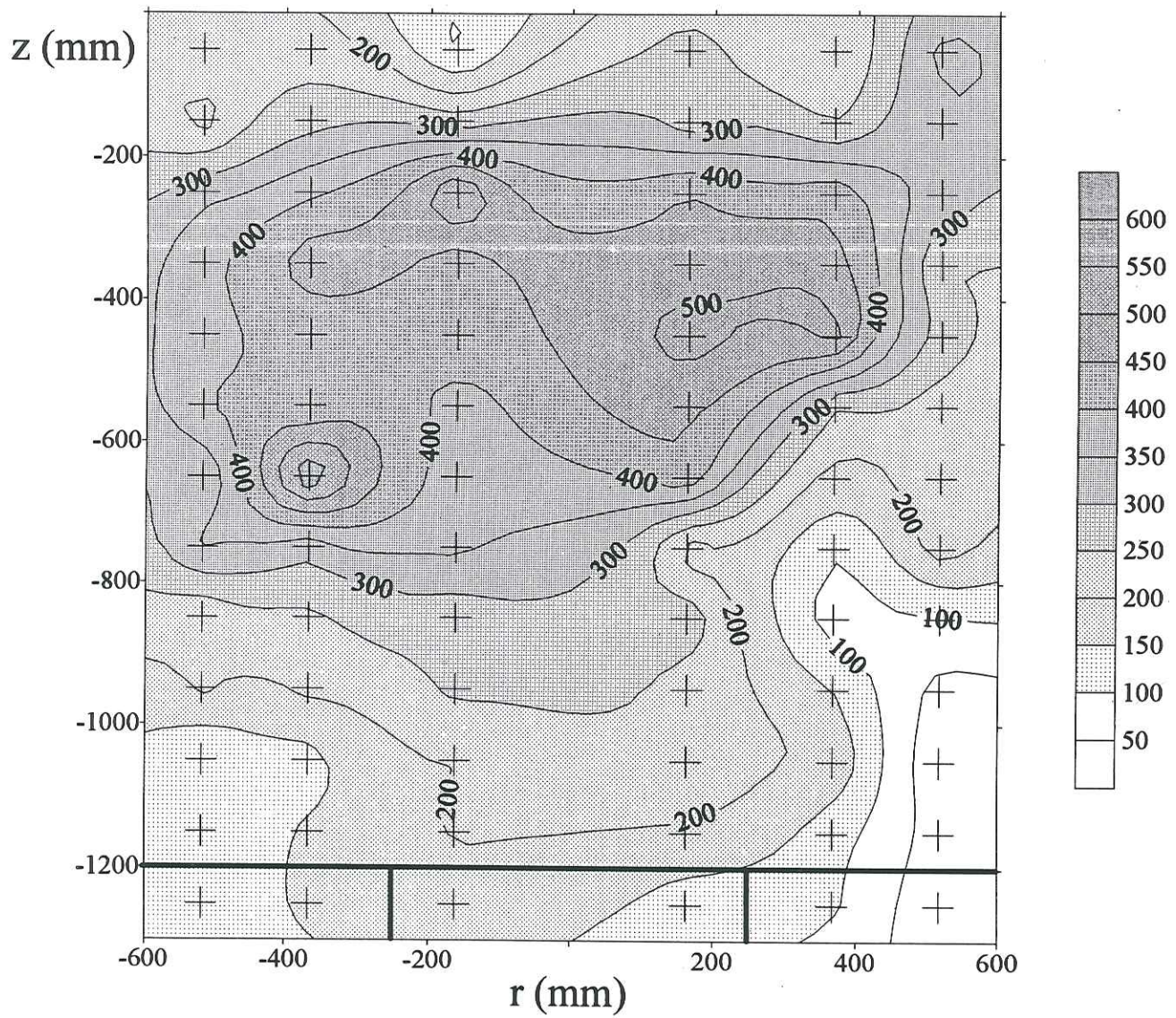




Coupe verticale N°3, concentration en Br- (mg/l)

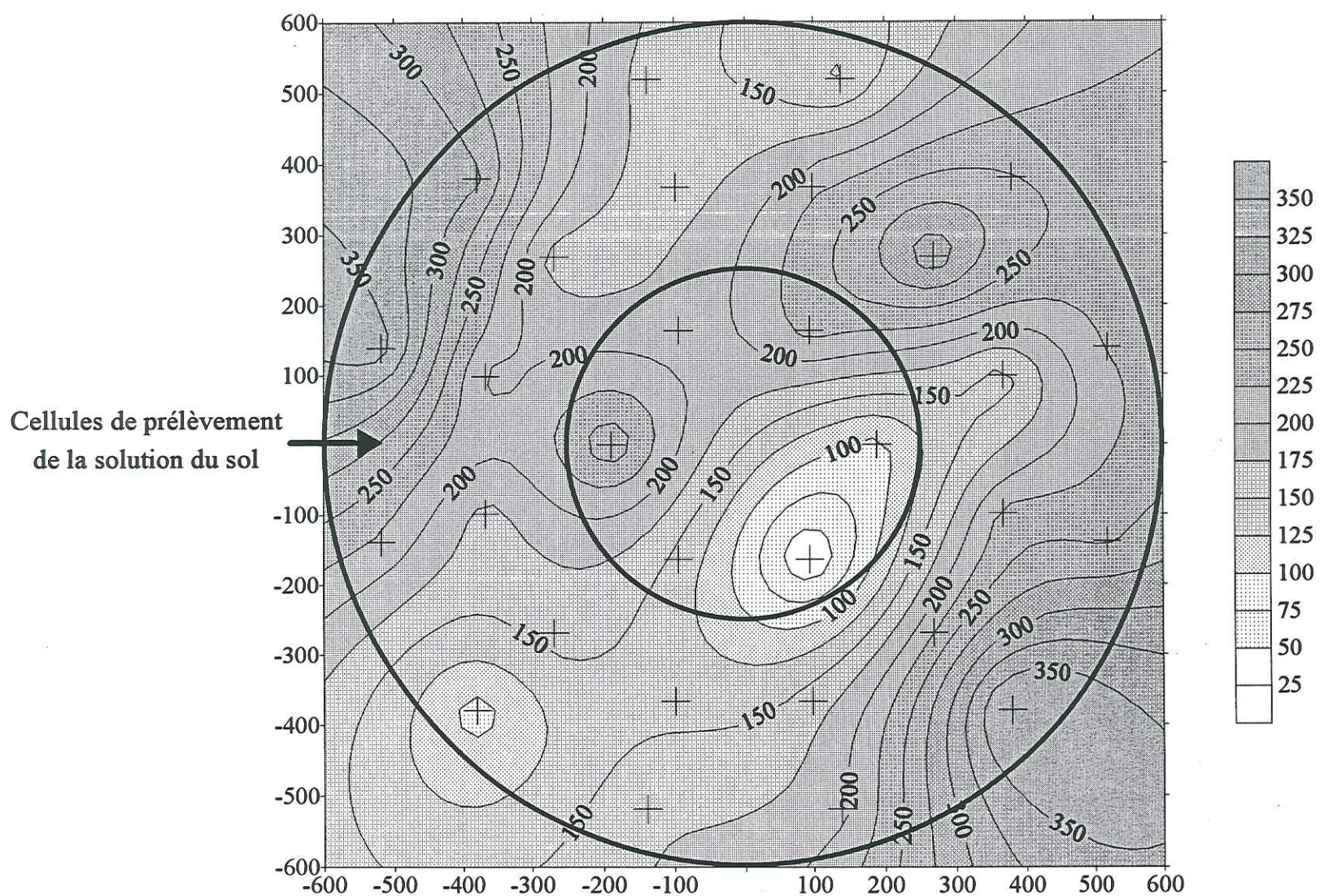


Coupe verticale N°2B, concentration en Br- (mg/l)

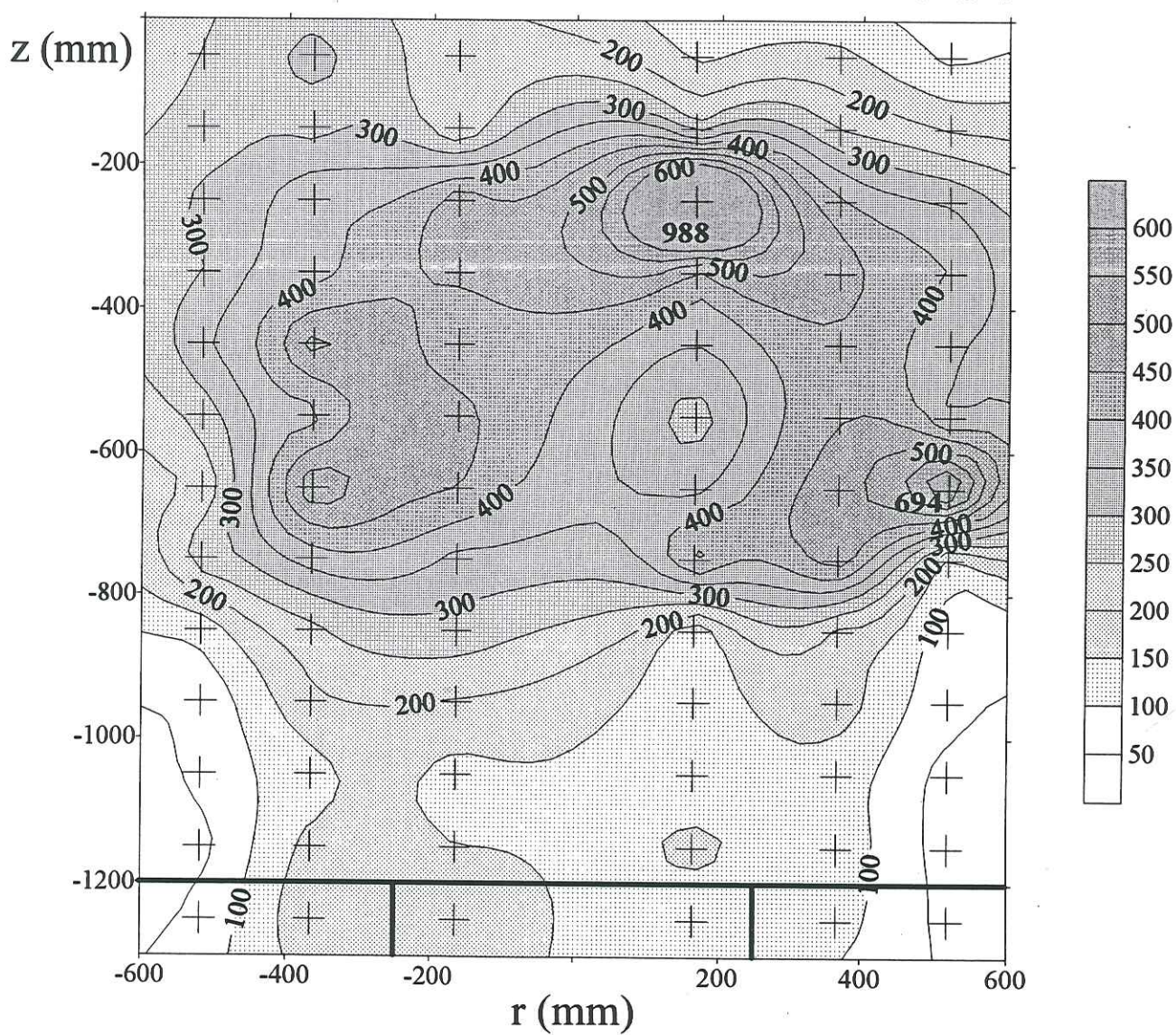




Concentration en Br- (mg/l) dans la couche 0 à 10 cm

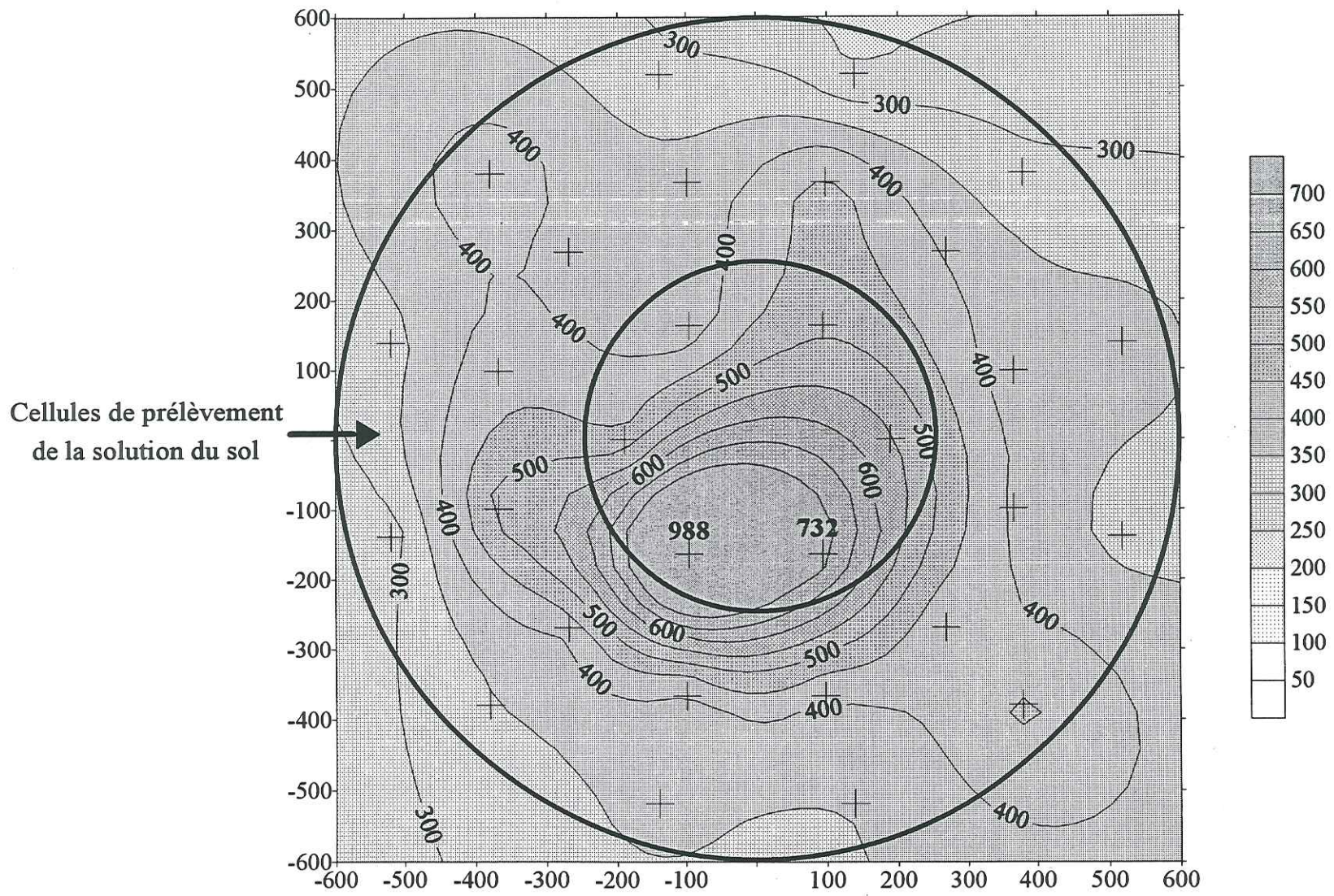


Coupe verticale N°3B, concentration en Br- (mg/l)

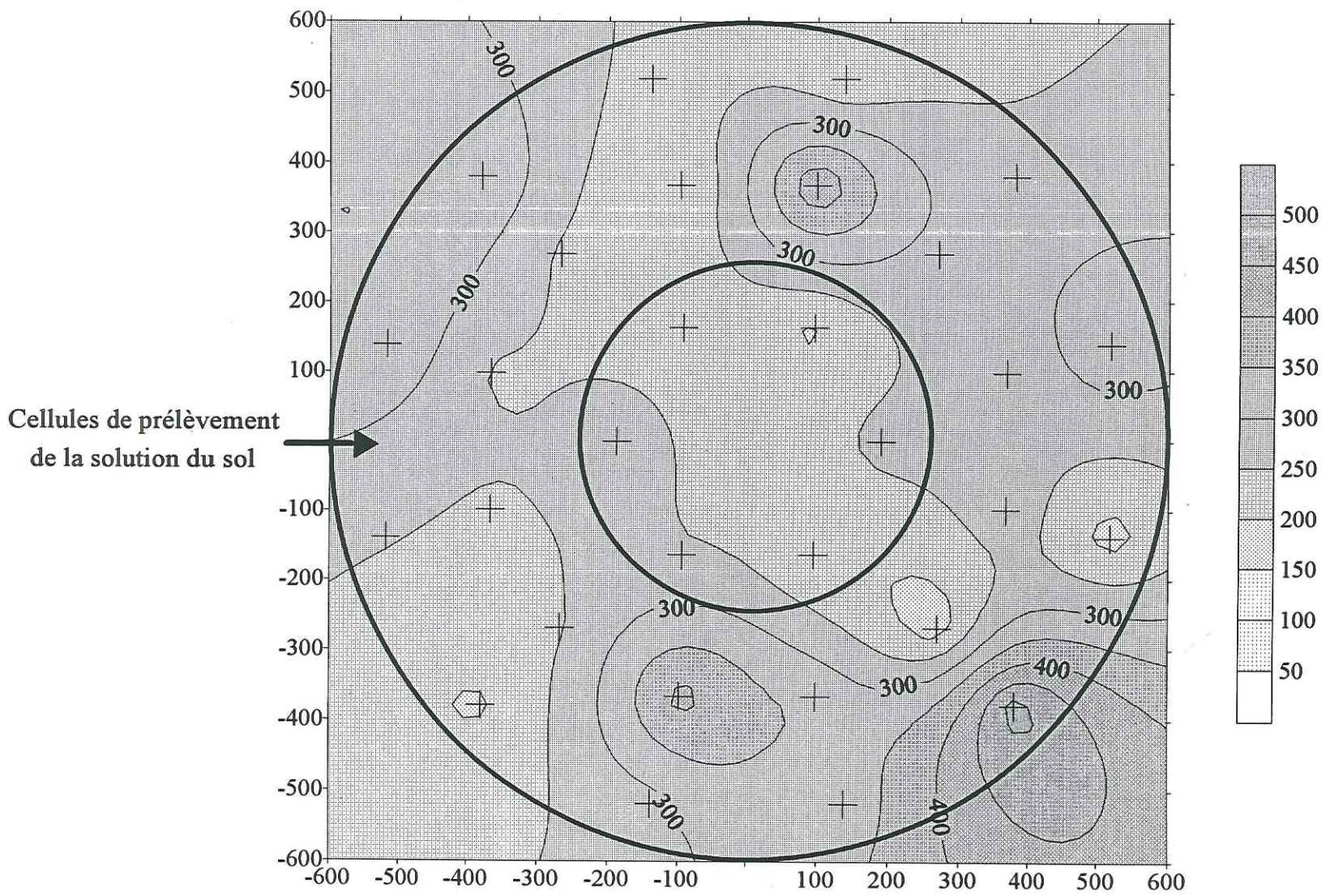




Concentration en Br<sup>-</sup> (mg/l) dans la couche 20 à 30 cm

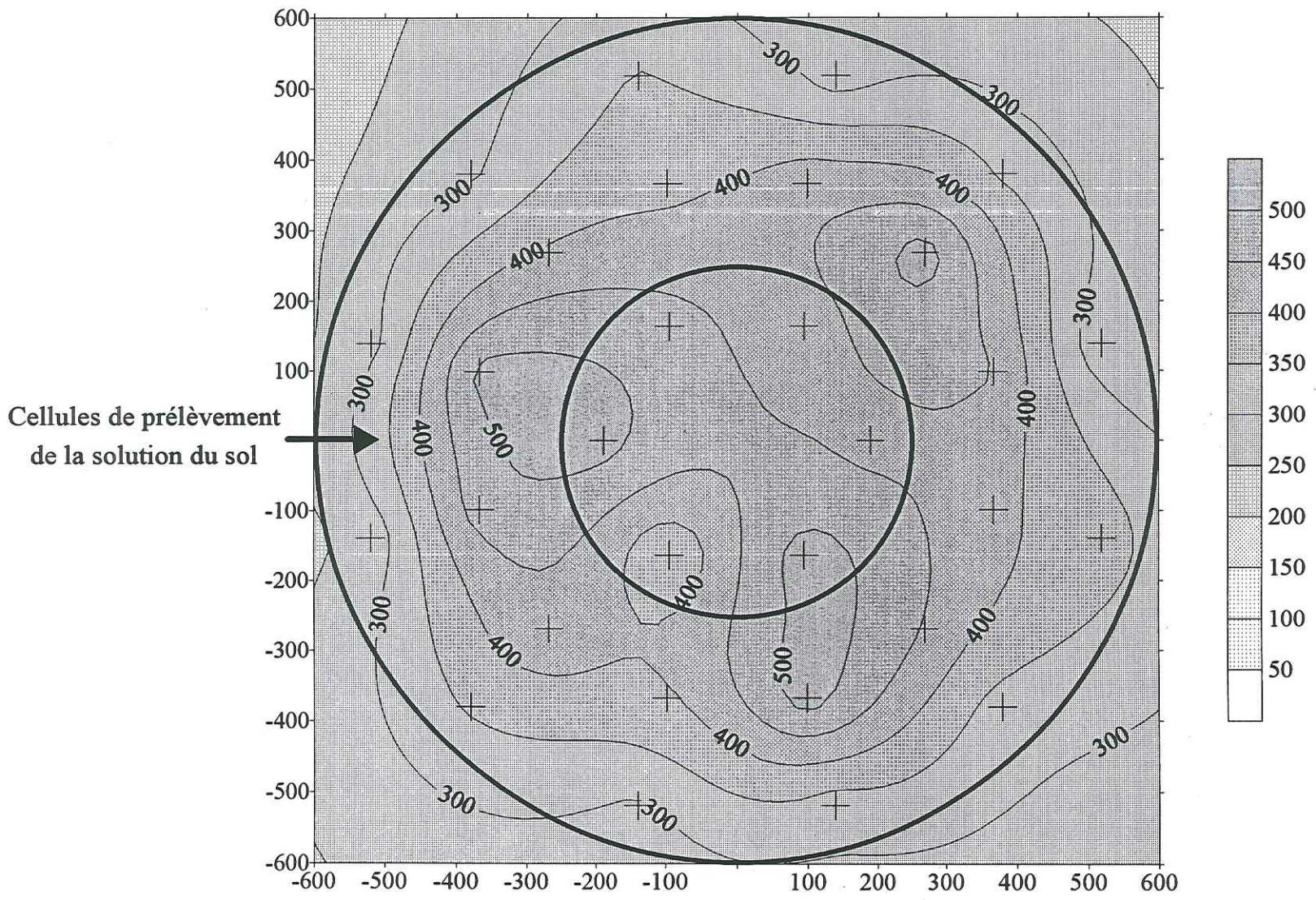


Concentration en Br<sup>-</sup> (mg/l) dans la couche 10 à 20 cm

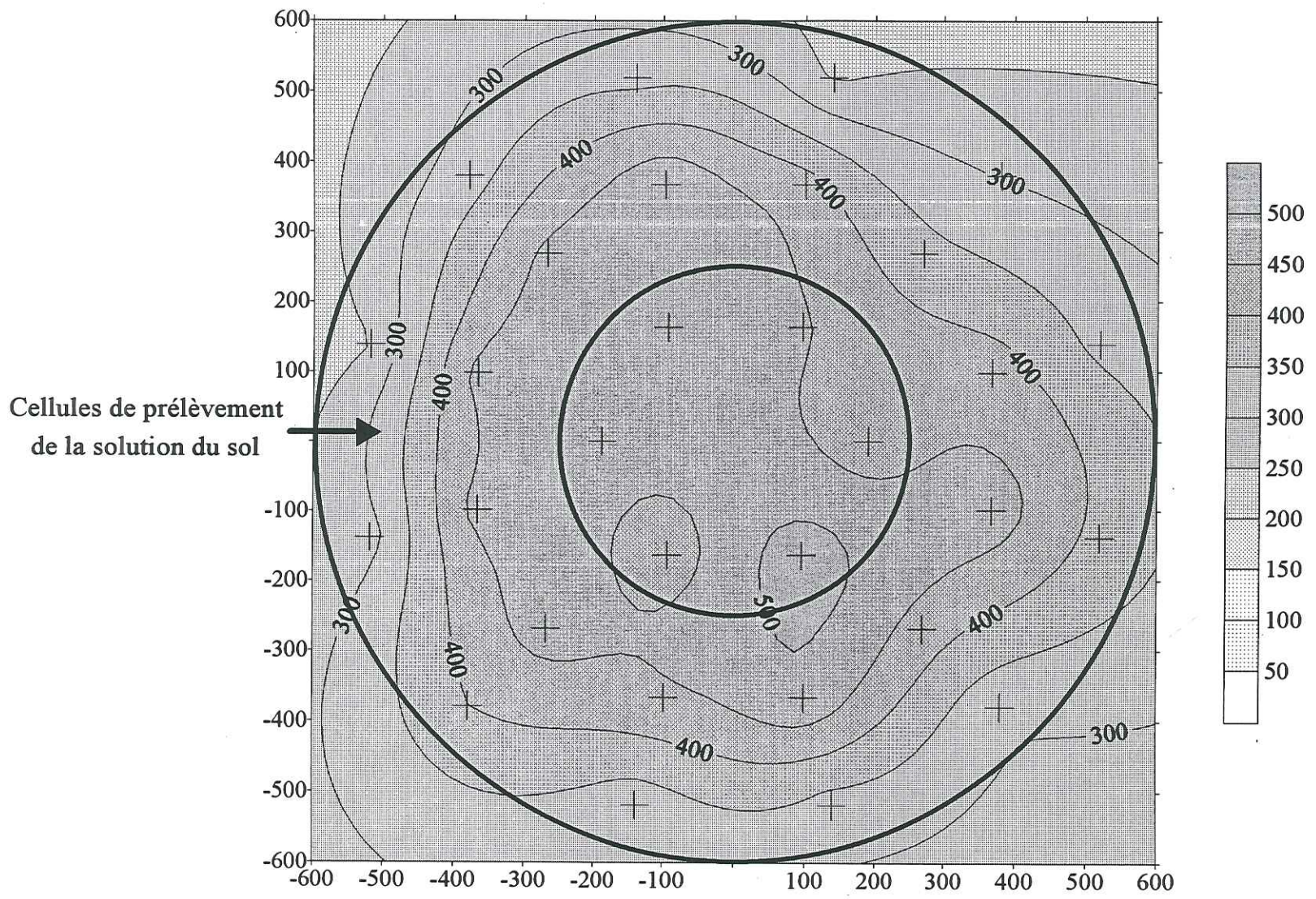




Concentration en Br- (mg/l) dans la couche 40 à 50 cm

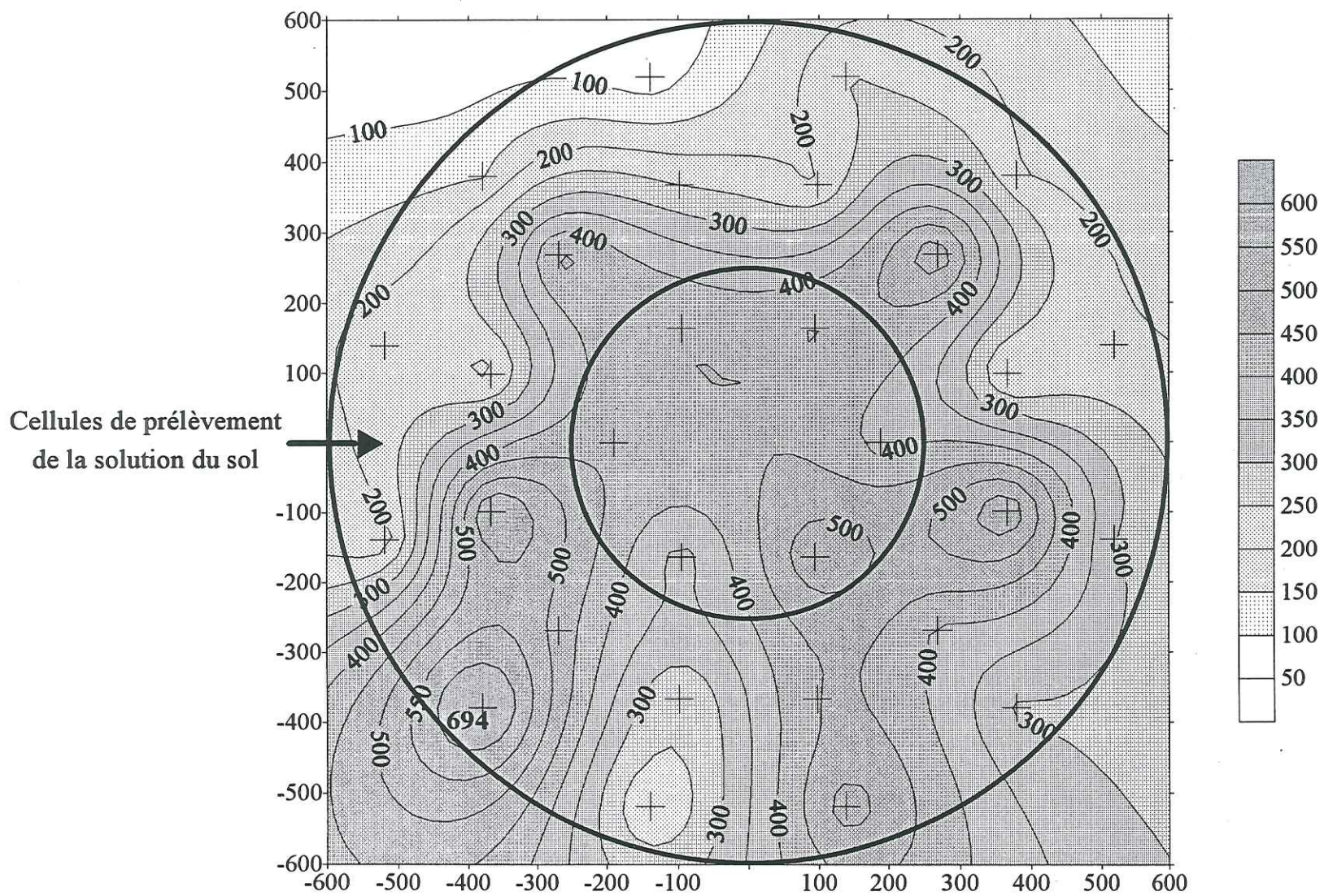


Concentration en Br- (mg/l) dans la couche 30 à 40 cm

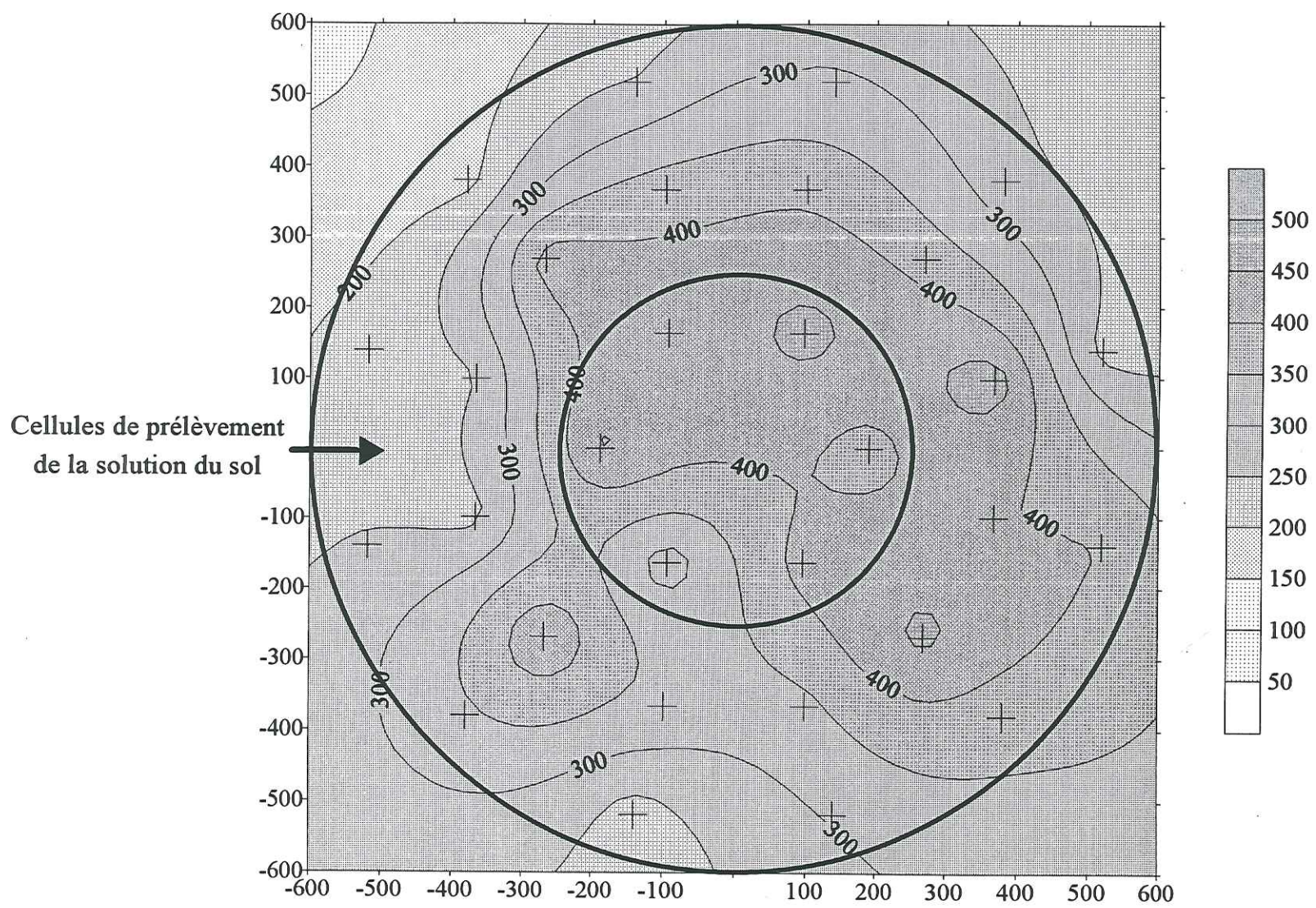




Concentration en Br<sup>-</sup> (mg/l) dans la couche 60 à 70 cm

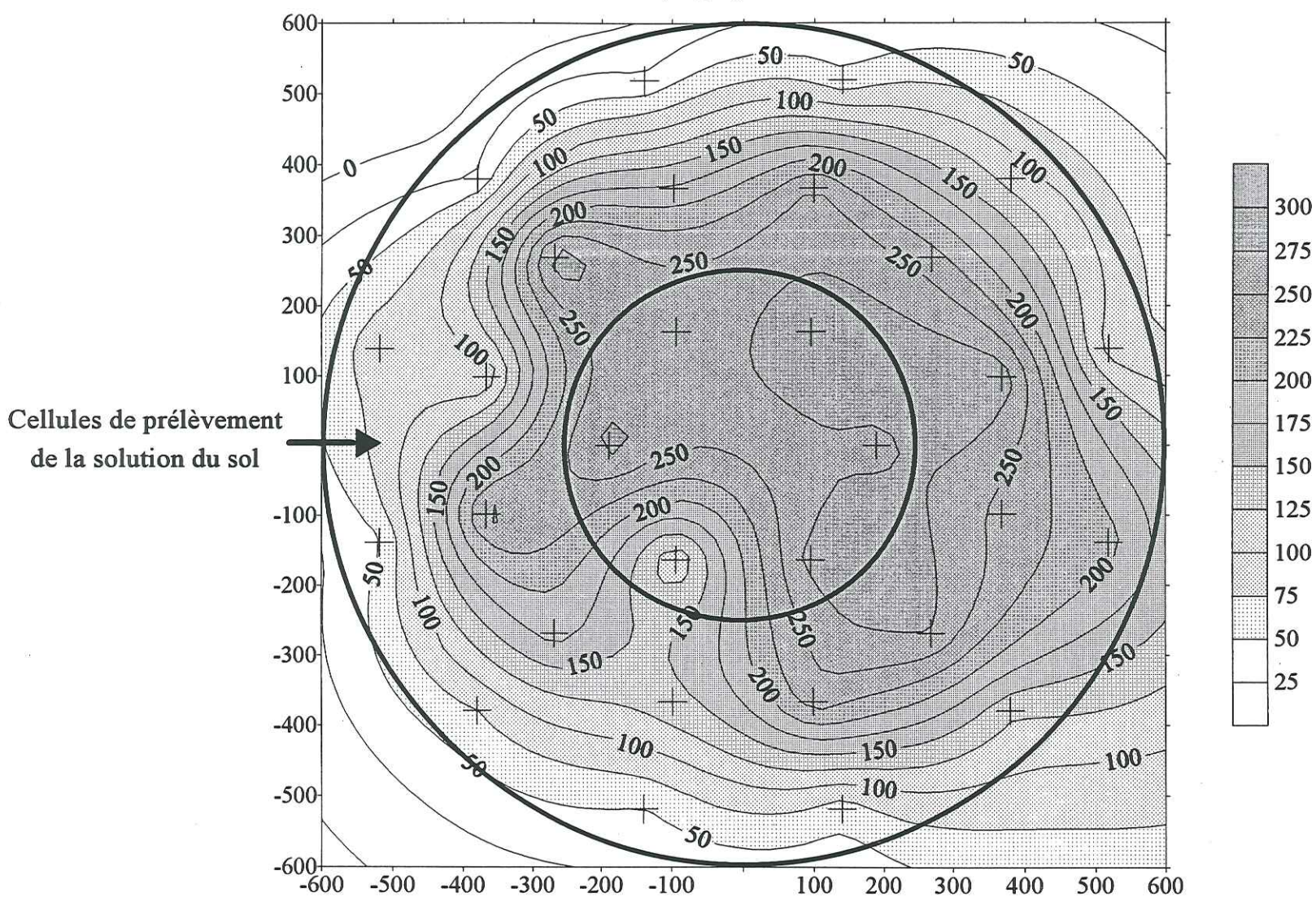


Concentration en Br<sup>-</sup> (mg/l) dans la couche 50 à 60 cm

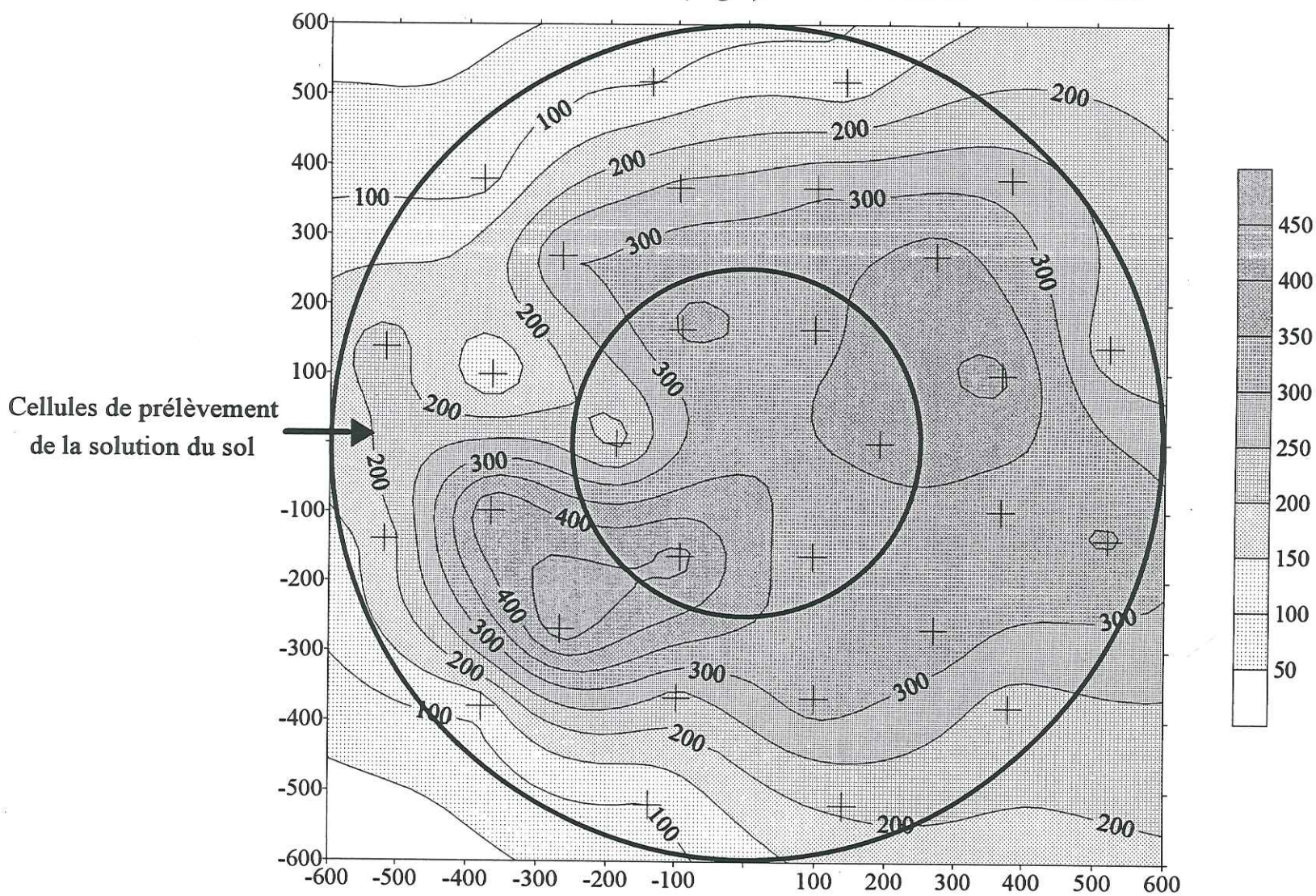




Concentration en Br<sup>-</sup> (mg/l) dans la couche 80 à 90 cm

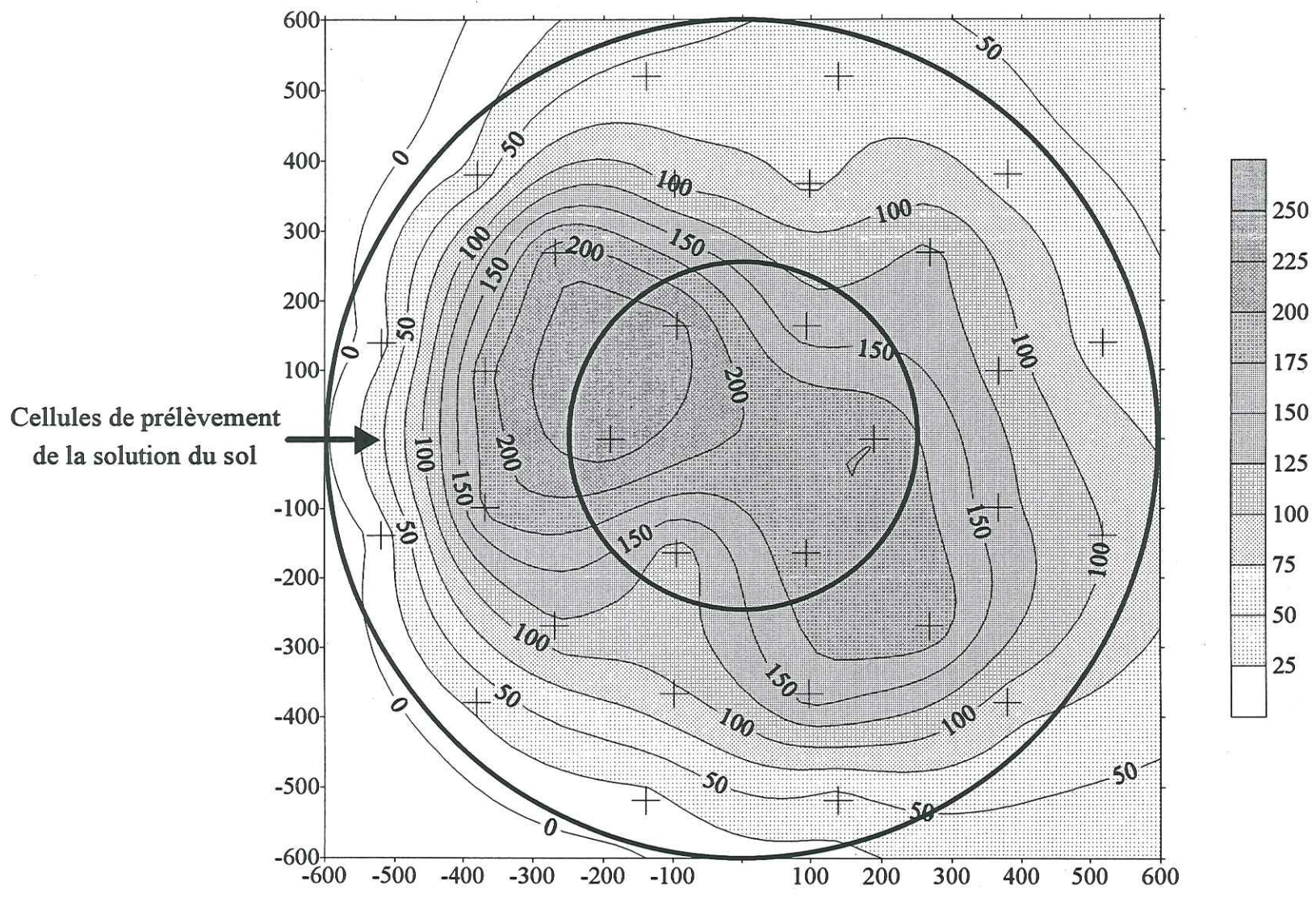


Concentration en Br<sup>-</sup> (mg/l) dans la couche 70 à 80 cm

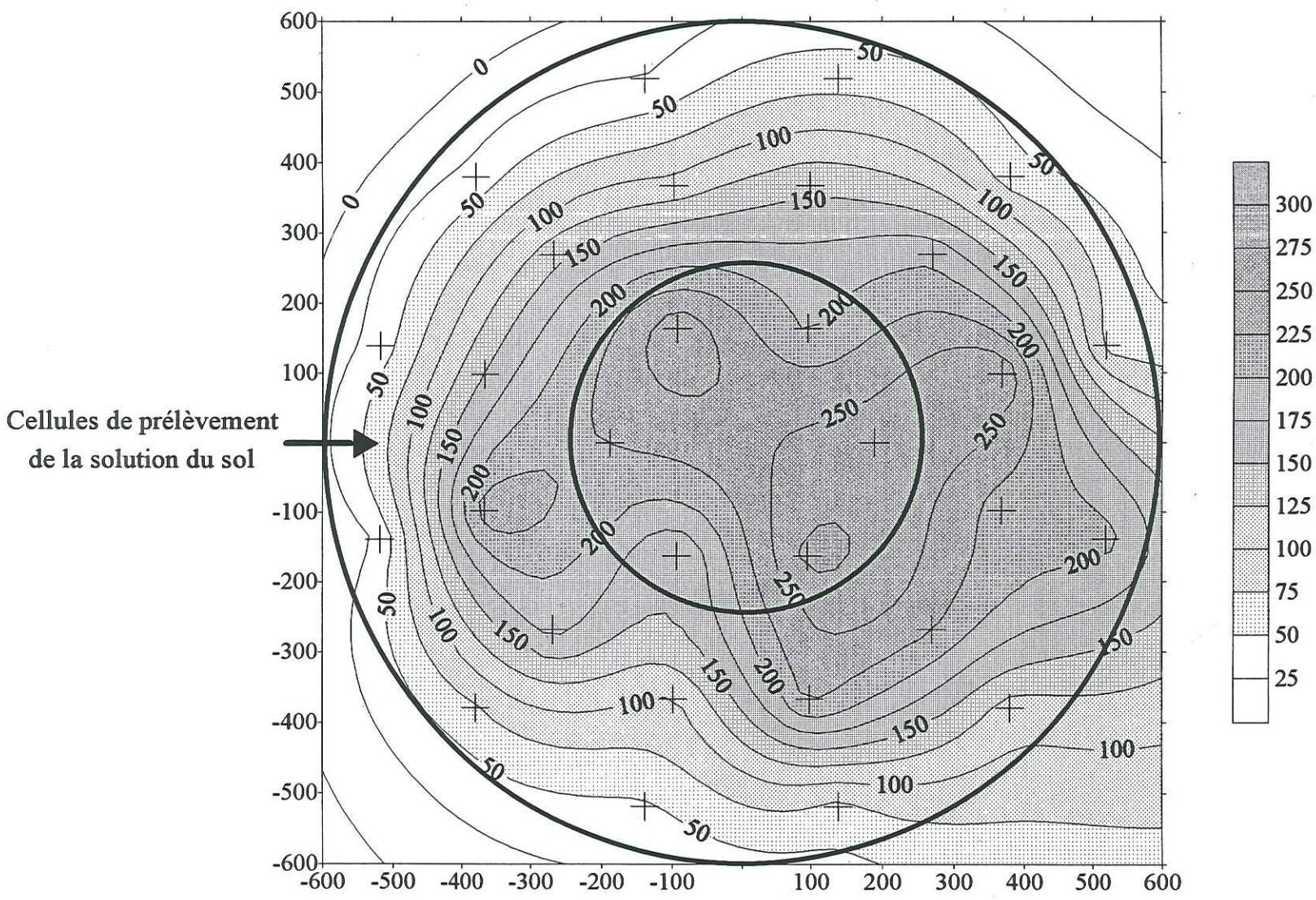




Concentration en Br<sup>-</sup> (mg/l) dans la couche 100 à 110 cm

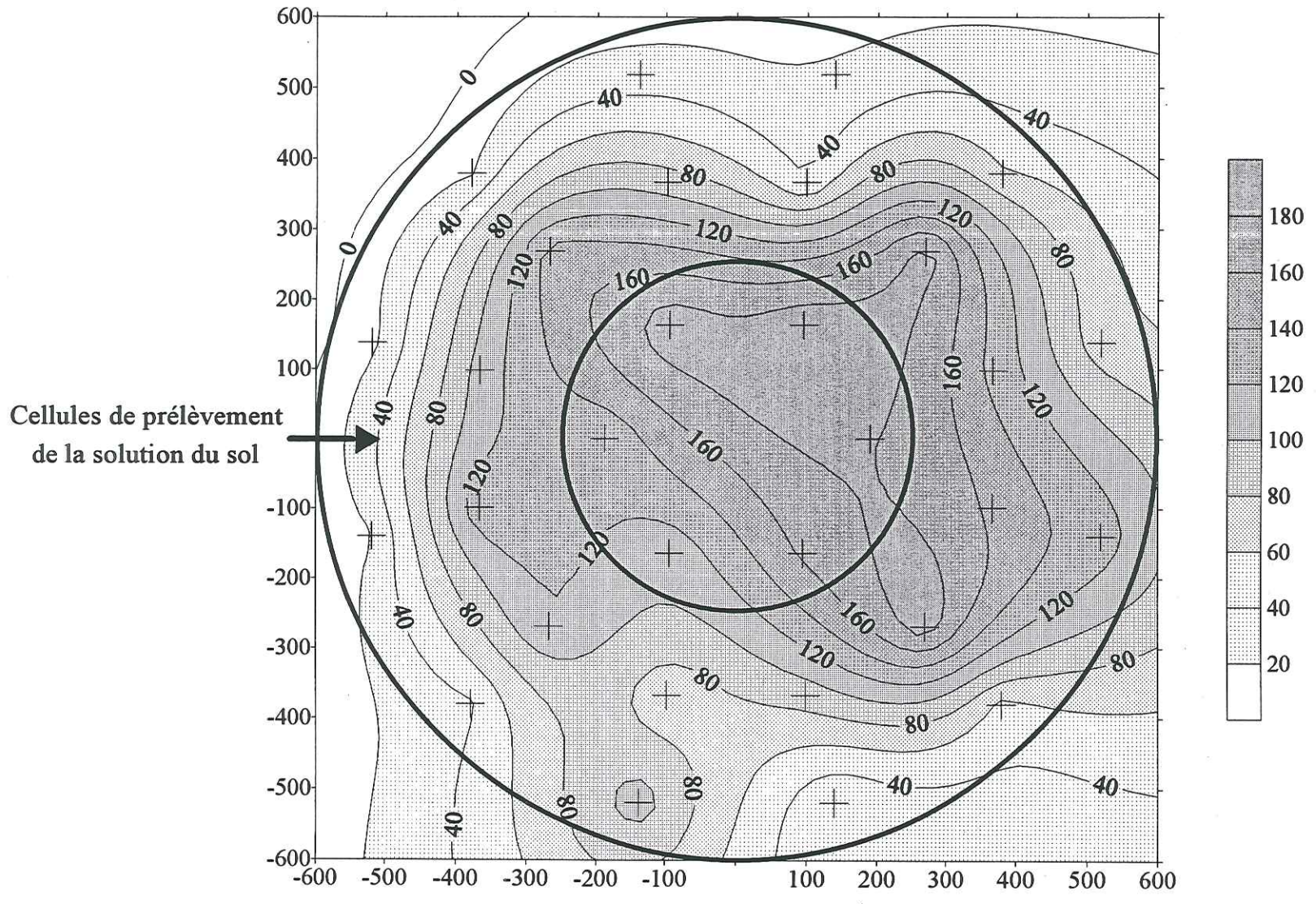


Concentration en Br<sup>-</sup> (mg/l) dans la couche 90 à 100 cm

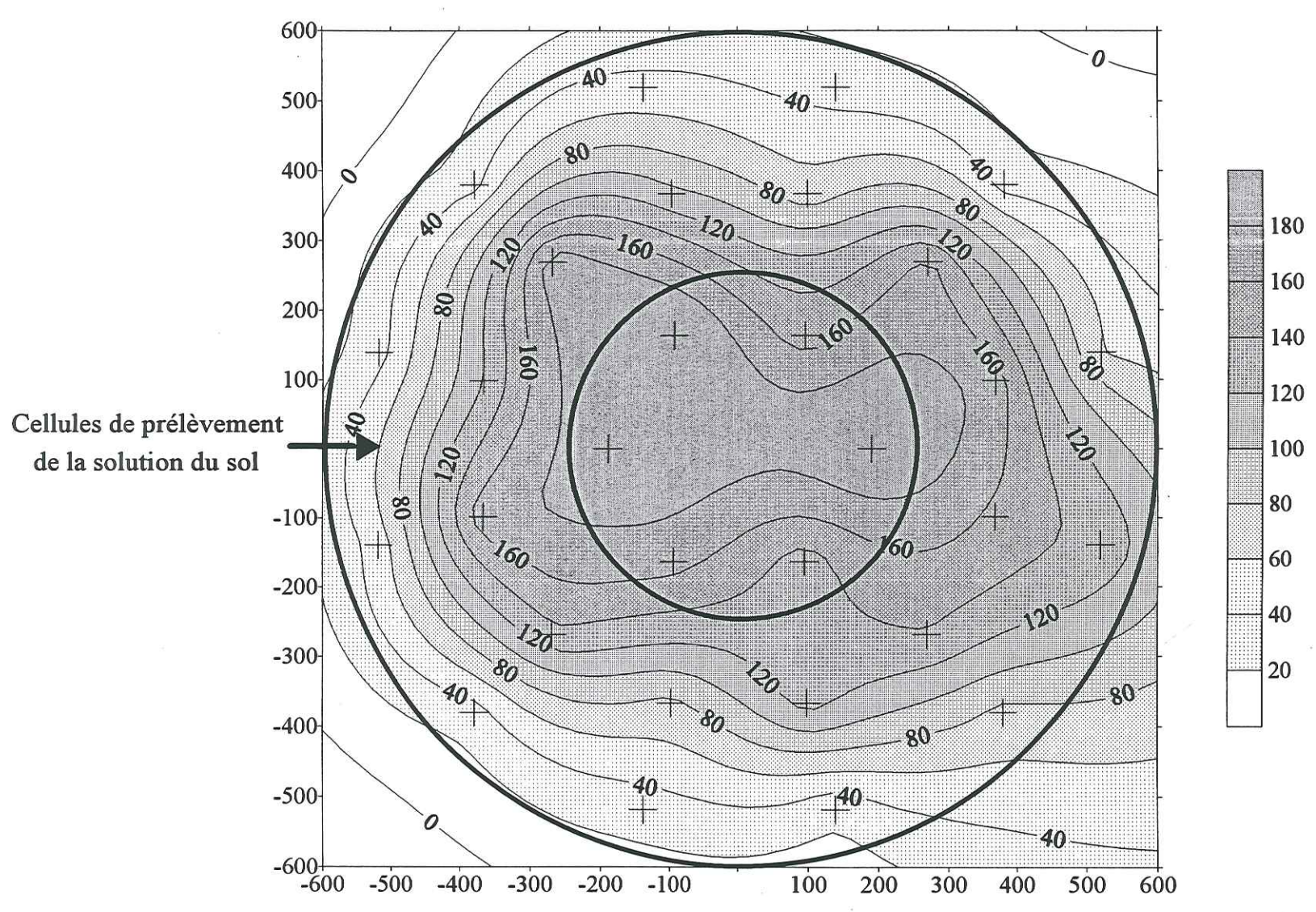




Concentration en Br- (mg/l) dans la couche 120 à 130 cm



Concentration en Br- (mg/l) dans la couche 110 à 120 cm





**B. BIBLIOGRAPHIE**



## B.I. OUVRAGES DE REFERENCE

- Appelo C.A.J., Postma D.; 1994; *Balkema Rotterdam*;  
Geochemistry, groundwater and pollution.
- Bolt H.G., Bruggenwert M.G.M.; 1978; *Elsevier scientific publishing company*;  
Soil Chemistry ; A. Basic elements.
- Bolt H.G.; 1978; *Elsevier scientific publishing company*;  
Soil Chemistry ; B. Physico-chemical modelling.
- Carter M.R.; 1993; *Lewis publishers, Canadian Society of Soil Science*;  
Soil sampling and methods of analysis.
- Castany G.; 1982; *Dunod Université*;  
Principes et méthodes de l'hydrogéologie.
- Chamayou H., Legros J.P.; 1989; *Agence de Coopération Culturelle et Technique*;  
Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol.
- Jury W.A., Roth K.; 1990; *Birkhäuser Verlag*;  
Transfer functions and solute movement through soils, theory and applications.
- De Marsily G.; 1981; *Masson, collection sciences de la terre*;  
Hydrogéologie quantitative.
- McBride M.B.; 1994; *Oxford University Press*;  
Environmental chemistry of soils.
- Michard G.; 1989; *Publisud*;  
Equilibres chimiques dans les eaux naturelles.
- Musy A., Soutter M.; 1991; *Presses Polytechniques et Universitaires Romandes*;  
Physique des sols.
- Neuilly M., CETAMA; 1993; *Lavoisier Tec&Doc*;  
Modélisation et estimation des erreurs de mesure.
- Rouessac F.; 1992; *Masson*;  
Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes.
- Sigg L., Stumm W., Behra Ph.; 1992; *Masson*;  
Chimie des milieux aquatiques.
- Sposito G.; 1989; *Oxford University Press*;  
The chemistry of soils.
- Stumm W., Morgan J.J.; 1996; *John Wiley and Sons inc.*;  
Aquatic chemistry (3e édition).
- Villermaux J.; 1985; *Lavoisier Tec&Doc*;  
Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs.
- Yong R.N., Mohamed A.M.O., Warkentin B.P.; 1992; *Elsevier*;  
Principles of contaminant transport in soils.

## B.II. BIBLIOGRAPHIE

- Ackerer P., Magnico P., Mose R.; 1994; *Rev. des Sci. de l'eau*; 7(2):201-212; Réflexions sur la modélisation de la propagation de polluants dans les hydrosystèmes souterrains.
- Addiscott T.M., Wagenet R.J.; 1985; *J. of Soil Sci.*; 36:411-424; Concepts of solute leaching in soils : a review of modelling approaches.
- Ajwa H.A., Tabatabai M.A.; 1995; *Soil Sci.*; 159(1):32-42; Metal-induced sulfate adsorption by soils : I. effect of pH and ionic strength.
- Alvey S., Crowley D.E.; 1995; *J. Env. Qual.*; 24:1156-1162; Influence of organic amendments on biodegradation of atrazine as a nitrogen source.
- Angulo-Jaramillo R., Gaudet J.P., Thony J.L., Vandervaere J.P., Vauclin M., Clothier B.E.; 1995; Proc. first international conference on Unsaturated Soils, UNSAT'95, Paris 6-8 september 1995, pp. 349-354; The mobile water content in an aggregated unsaturated soil.
- Angulo-Jaramillo R., Gaudet J.P., Thony J.L., Vauclin M.; 1996; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 60:710-715; Measurement of hydraulic properties and mobile water content of a field soil.
- Appelo C.A.J.; 1994; *Water Resour. Res.*; 30(10):2793-2805; Cation and proton exchange, pH variations, and carbonate reactions in a freshening aquifer.
- Appelo C.A.J., Willemssen A.; 1987; *J. Hydrol.*; 94:313-330; Geochemical calculations and observations on salt water intrusions, I. A combined geochemical / mixing cell model.
- Audibert S., Gaudet J.P.; 1984; *Entropie*; 119:40-48; Etude de fonctions de transfert pour l'identification des paramètres thermiques de milieux poreux en conditions naturelles.
- Barbee G.C., Brown K.W.; 1986; *Soil Science*; 141(2):149-154; Comparison between suction and free drainage soil solution samplers.
- Baveye P., Sposito G.; 1985; *Water Resour. Res.*; 21(8):1116-1120; Macroscopic balance equations in soils and aquifers : the case of space- and time-dependant instrumental response.
- Beck A.J., Lam V., Henderson D.E., Beven K.J., Harris G.L., Howse K.R., Johnston A.E., Jones K.C.; 1995; *J. Cont. Hydrol.*; 19:237-260; Movement of water and the herbicides atrazine and isoproturon through a large structured clay soil core.
- Beekman H.E., Appelo C.A.J.; 1991; *J. Cont. Hydrol.*; 7:21-37; Ion chromatography of fresh- and salt-water displacement : laboratory experiments and multicomponent transport modelling.
- Bélamie R., Collet M., Giroud S.; 1988; *Océanis*; 14(6):681-690; Les pesticides en agriculture : quantités utilisées et contamination des milieux aquatiques.
- Bergström L.; 1990; *Env. Pollution.*; 67:325-347; Use of lysimeters to estimate leaching of pesticides in agricultural soils.
- Beven K.; 1993; *Advances in Water Resources*; 16:41-51; Prophecy, reality and uncertainty in distributed hydrological modelling.
- Beven K.; 1981; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 45:1245; Micro-, meso-, and macroporosity and channeling flow phenomena in soils.
- Beven K., Germann P.; 1982; *Water Resour. Res.*; 18(5):1311-1325; Macropores and water flow in soils.
- Biggar J.W., Nielsen D.R.; 1976; *Water Resour. Res.*; 12(1):78-84; Spatial variability of the leaching characteristics of a field soil.
- Bond W.J., Gardiner B.N., Smiles D.E.; 1982; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 46:1133-1137; Constant - flux absorption of a tritiated Calcium Chloride solution by a clay soil with anion exclusion.



Booltink H.W.G., Bouma J.; 1991; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 55:1249-1254; Physical and morphological characterization of by-pass flow in a well-structured clay soil.

Bouma J.; 1981; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 45:1244-1245; Comment on "micro-, meso-, and macroporosity of soil".

Bourg ACM, Degranges P, Mouvet C, Sauty JP; 1993; *J. Hydrol.*; 149:183-207; Migration of chlorinated hydrocarbon solvents through Coventry sandstone rock columns.

Bowman B.T., Brunke R.R., Reynolds W.D., Wall G.J.; 1994; *J. Env. Qual.*; 23:815-822; Rainfall simulator-grid lysimeter system for solute transport studies using large intact soil blocks.

Bowman R.S.; 1984; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 48:987-993; Evaluation of some new tracers for soil water studies.

Brandi-Dohrn F.M., Dick R.P., Hess M., Selker J.S.; 1996; *Water Resour. Res.*; 32(5):1173-1182; Suction cup sampler bias in leaching characterization of an undisturbed field soil.

Briggs L.J., McCall A.G.; 1904; *Science*; 20:566-569; An artificial root for inducing capillary movement of soil moisture.

Brigham W.E.; 1974; *Society of Petroleum Engineers Journal*; Feb:91-99; Mixing equations in short laboratory cores.

Brusseau M.L.; 1995; *J. Cont. Hydrol.*; 17:277-291; The effect of non-linear sorption on transformation of contaminants during transport in porous media.

Buchter B., Hinz C., Flury M., Flüher H.; 1995; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 59:14-21; Heterogeneous flow and solute transport in an unsaturated stony soil monolith.

Buchter B., Hinz C., Gfeller M., Flüher H.; 1996; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 60:716-721; Cadmium transport in an unsaturated stony subsoil monolith.

Bundi U.; 1990; *EAWAG-NEWS*; 30:1-44; Stickstoff in Wasser und Luft : Implikationen für den Gewässerschutz.

Bürgisser C.S., Cernik M., Borkovec M., Sticher H.; 1993; *Environ. Sci. Technol.*; 27:943-948; Determination of nonlinear adsorption isotherms from column experiments : an alternative to batch studies.

Burkart M.R., Kolpin D.W.; 1993; *J. Env. Qual.*; 22:646-656; Hydrologic and land-use factors associated with herbicides and nitrate in near-surface aquifers.

Butters G.L., Jury W.A.; 1989; *Water Resour. Res.*; 25(7):1575-1582; Field scale transport of bromide in an unsaturated soil ; 2. Dispersion modeling.

Butters G.L., Jury W.A., Ernst FF; 1989; *Water Resour. Res.*; 25(7):1583-1589; Field scale transport of bromide in an unsaturated soil ; 1. Experimental methodology and results.

Calvet R., Tercé M., Arvieu J.C.; 1980a; *Annales Agronomiques*; 31(1):33-62; Mise au point bibliographique ; adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants ; I. Description du phénomène d'adsorption.

Calvet R., Tercé M., Arvieu J.C.; 1980b; *Annales Agronomiques*; 31(2):125-162; Mise au point bibliographique ; adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants ; II. Les facteurs de l'adsorption.

Calvet R., Tercé M., Arvieu J.C.; 1980c; *Annales Agronomiques*; 31(3):239-257; Mise au point bibliographique ; adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants ; III. Caractéristiques générales de l'adsorption des pesticides.

Calvet R., Tercé M., Arvieu J.C.; 1980d; *Annales Agronomiques*; 31(4):385-411; Mise au point bibliographique ; adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants ; IV. Conséquences des phénomènes d'adsorption.

Calvet R., Tercé M., Arvieu J.C.; 1980e; *Annales Agronomiques*; 31(4):413-427; Mise au point bibliographique ; adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants ; V. Les méthodes d'étude de l'adsorption.

Cameron D.R., Klute A.; 1977; *Water Resour. Res.*; 13(1):183-188; Convective-dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model.

Carrillo-Avila Eugenio; 1995; thèse de doctorat; Université Joseph Fourier (Grenoble I); Modélisation des transferts hydriques dans le système sol-plante-atmosphère. Application à la Plaine de la Bièvre (Isère).

Carsel R.F., Mulkey L.A., Lorber M.N., Baskin L.B.; 1985; *Ecol. Modelling*; 30:49-69; The Pesticide Root Zone Model (PRZM) : a procedure for evaluating pesticide leaching threats to groundwater.

Cederberg G.A., Street R.L., Leckie J.O.; 1985; *Water Resour. Res.*; 21(8):1095-1104; A groundwater mass transport and equilibrium chemistry model for multicomponent systems.

Cernik M., Barmettler K., Grolimund D., Rohr W., Borkovec M., Sticher H.; 1994; *J. Cont. Hydrol.*; 16:319-337; Cation transport in natural porous media on laboratory scale : multicomponent effects.

Charlet L., Schindler P.W., Spadini L., Furrer G., Zysset M.; 1993; *Aquatic Science*; 55(4):291-303; Cation adsorption on oxides and clays : the aluminium case.

Cheverry C.; 1983; *Bull. du Groupe Français d'Humidimétrie Neutronique*; 14:47-71; L'extraction de la solution du sol par le biais de bougies poreuses.

Cho C.M.; 1985; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 49:1379-1386; Ionic transport in soil with ion-exchange reaction.

Clothier B.E.; 1984; *Water Resour. Res.*; 20(12):1848-1852; Solute travel times during trickle irrigation.

Clothier B.E., Gaudet J.P., Angulo R., Green S.; 1994; Soc. Fr. Thermiciens; journée d'étude 9 Fév.; Applications de la méthode TDR à la mesure de la teneur en eau et de la concentration en soluté dans les sols.

Clothier B.E., Kirkham M.B., McLean J.E.; 1992; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 56:733-736; In situ measurement of the effective transport volume for solute moving through soil.

Clothier B.E., Sauer T.J., Green S.R.; 1988; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 52:340-345; The movement of ammonium nitrate into unsaturated soil during unsteady adsorption.

Coats K.H., Smith B.D.; 1964; *Society of Petroleum Engineers Journal*; March:73-84; Dead-end pore volume and dispersion in porous media.

Coudrain-Ribstein Anne; 1988; thèse de doctorat; Université Louis Pasteur (Strasbourg); Transport d'éléments et réactions géochimiques dans les aquifères.

De Marsily G., Combes P., Goblet P.; 1992; *Advances in Water Resources*; 15:367-369; Comment on 'Groundwater models cannot be validated', by L.F. Konikow & J.D. Bredehoeft.

De Smedt F., Wierenga P.J.; 1979; *Water Resour. Res.*; 15(5):1137-1141; A generalized solution for solute flow in soils with mobile and immobile water.

Dekker L.W., Ritsema C.J.; 1996; *Water Resour. Res.*; 32(5):1239-1249; Préférentiel flow paths in a water repellent clay soil with grass cover.

Djurhuus J., Jacobsen O.H.; 1995; *European J. of Soil Sci.*; 46:387-395; Comparison of ceramic suction cups and KCl extraction for the determination of nitrate in soil.

Durner W., Flüher H.; 1996; European Geophysical Society, 21st General Assembly, The Hague 6-10 May 1996; Proc. C319; Multi-domain model for pore-size dependant transport of solutes in soils.

ECPA (Env. Crop Protection Ass.); 1993; ECPA Tech. Monograph N°16 March 1993; The regulatory use of lysimeter studies and computer modeling for the evaluation of pesticide mobility in soil.



- Ellsworth T.R., Shouse P.J., Skaggs T.H., Jobes J.A., Fargerlund J.; 1996; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 60:397-407; Solute transport in unsaturated soil : experimental design, parameter estimation, and model discrimination.
- England C.B.; 1974; *Water Resour. Res.*; 10(5):1049; Comments on 'A technique using porous cups for water sampling at any depth in the unsaturated zone' by Warren W. Wood.
- Fabriol R., Sauty J.P., Ouzounian G.; 1993; *J.Cont.Hydrol.*; 13:117-129; Coupling geochemistry with a particle tracking transport model.
- Fleming J.B., Butters G.L.; 1995; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 59:1207-1216; Bromide transport detection in tilled and nontilled soil : solution samplers vs. soil cores.
- Fletcher P., Sposito G.; 1989; *Clay Minerals*; 24:375-391; The chemical modelling of clay/electrolyte interactions for montmorillonite.
- Flury M., Leuenberger J., Studer B., Flühler H.; 1995; *Water Resour. Res.*; 31(4):823-835; Transport of anions and herbicides in a loamy and a sandy field soil.
- Flury M., Leuenberger J., Studer B., Flühler H., Jury W.A., Roth K.; 1994; A research report submitted to Ciba Ltd., Basel, Switzerland ; présenté par Soil Physics, Institute of Terrestrial Ecology, Swiss Federal Institute of Technology Zürich (ETHZ)"; Pesticide transport through unsaturated field soils : preferential flow.
- Fried J.J., Combarous M.A.; 1971; *Advances in Hydrosience*; 7:169-282; Dispersion in porous media.
- Gaber H.M., Inskip W.P., Comfort S.D., Wraith J.M.; 1995; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 59:60-67; Nonequilibrium transport of atrazine through large intact soil cores.
- Gaines L.G., Thomas H.C.; 1953; *J. Chem. Phys.*; 21:714-718; Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of ion exchange adsorption.
- Gamerding A.P., Wagenet R.J., Van Genuchten M.T.; 1990; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 54:957-963; Application of two-site/two-region models for studying simultaneous non-equilibrium transport and degradation of pesticides.
- Garnier J.M., Crampon N., Préaux C., Porel G., Vreulx M.; 1985; *J. Hydrol.*; 78:379-392; Traçage par  $^{13}\text{C}$ ,  $^2\text{H}$ , I- et uranine dans la nappe de la craie sénonienne en écoulement radial convergent.
- Gaston L.A., Selim H.M.; 1991; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 55:1255-1261; Predicting cation mobility in kaolinitic media based on exchange selectivities of kaolinite.
- Gaudet J.P., Jegat H., Vachaud G., Wierenga P.J.; 1977; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 41(4):665-671; Solute transfer with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand.
- Gebhardt H., Coleman N.T.; 1974; *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*; 38:255-258; Anion adsorption by allophanic tropical soils : I. Chloride adsorption.
- Gelhar L.W., Welty C., Rehfeldt K.R.; 1992; *Water Resour. Res.*; 28:1955-1974; A critical view of data on field-scale dispersion in aquifers.
- Germann P.F.; 1991; *J.Cont.Hydrol.*; 7:39-49; Length scales of convection-dispersion approaches to flow and transport in porous media.
- Gerritse R.G., Singh R.; 1988; *J. Hydrol.*; 104:173-180; The relationship between pore water velocity and longitudinal dispersivity of Cl-, Br-, and D2O in soils.
- Ghodrati M., Jury W.A.; 1992; *J.Cont.Hydrol.*; 11:101-125; A field study of the effects of soil structure and irrigation method on preferential flow of pesticides in unsaturated soil.
- Grochulska J., Kladvik E.J.; 1994; *J.Env.Qual.*; 23:498-507; A two-region model of preferential flow of chemicals using a transfer function approach.
- Grundl T., Small G.; 1993; *J.Cont.Hydrol.*; 14:117-128; Mineral contribution to atrazine and alachlor in soil mixtures of variable organic carbon and clay content.
- Grundmann G.L., Renault P., Rosso L., Bardin R.; 1995; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 59:1342-1349; Differential effects of soil water content and temperature on nitrification and aeration.
- Guiraud G.; 1984; thèse de doctorat d'état; Université P&M Curie; Contribution du marquage isotopique à l'évaluation des transferts d'azote entre les compartiments organiques et minéraux dans les systèmes sol-plante.
- Gustafson D.I., Holden L.R.; 1991; *Environ. Sci. Technol.*; 24(7):1032-1038; Nonlinear pesticide dissipation in soil : a new model, based on spatial variability.
- Gvirtzman H., Gorelick S.M.; 1991; *Nature*; 352:793-795; Dispersion and advection in porous media enhanced by anion exclusion.
- Hamdi H., Merot P.; 1989; *Bull. du Groupe Français d'Humidimétrie Neutronique*; 25:35-54; Etude du transfert de l'eau dans deux types de sols par traçage isotopique naturel.
- Hansen E.A., Harris A.R.; 1975; *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*; 39:528-536; Validity of soil-water samples collected with porous ceramic cups.
- Haverkamp R., Vauclin M., Vachaud G.; 1984; *Soil Science*; 137(2):78-90; Error analysis in estimating soil water content from neutron probe measurements : local standpoint.
- Hayot Christine; 1992; thèse de doctorat; Université Louis Pasteur (Strasbourg); Transfert de solutés en milieu poreux agrégé : expérimentation et tentative de validation d'un modèle mécaniste.
- Heathman G.C., Ahuja L.R., Timlin D.J., Johnsen K.E.; 1995; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 59:990-997; Surface aggregates and macropore effects on chemical transport in soil under rainfall.
- Hinz C., Gaston L.A., Selim H.M.; 1994; *Water Resour. Res.*; 30(11):3013-3021; Effect of sorption isotherm type on predictions of solute mobility in soil.
- Jacobsen O.H., Leij. F.J., Van Genuchten M.Th.; 1992; *Soil. Sci.*; 154(3):196-205; Lysimeter study of anion transport during steady flow through layered coarse-textured soil profiles.
- James R.V., Rubin J.; 1986; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 50:1142-1149; Transport of chloride ion in a water - unsaturated soil exhibiting anion exclusion.
- Jardine P.M., Wilson G.V., Luxmoore R.J.; 1988; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 52:1252-1259; Modeling the transport of inorganic ions through undisturbed soil columns from two contrasting watersheds.
- Jauzein M., Andre C., Margrita R., Sardin M., Schweich D.; 1989; *Geoderma*; 44:95-113; A flexible computer code for modelling transport in porous media : IMPACT.
- Jauzein Michel; 1988; thèse de doctorat; Institut National Polytechnique de Lorraine; Méthodologie d'étude du transport transitoire de solutés dans les milieux poreux : outils théoriques et numériques, méthodes expérimentales, application à l'étude du transport transitoire du Césium sous forme cationique dans un aquifère alluvial.
- Jaynes D.B., Logsdon S.D., Horton R.; 1995a; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 59:352-356; Field method for measuring mobile/immobile water content and solute transfer rate coefficient.
- Jocteur Monrozier L., Guez P., Chalamet A., Bardin R., Martins J., Gaudet J.P.; 1993; *The Sci. of the Total Environment*; 136:121-133; Distribution of microorganisms and fate of xenobiotic molecules in unsaturated soil environments.
- Johnson D.W., Swank W.T., Vose J.M.; 1995; *J.Env.Qual.*; 24:1105-1117; Effects of liming on soils and streamwaters in a deciduous forest : comparison of field results and simulations.
- Jury W.A.; 1982; *Water Resour. Res.*; 18(2):363-368; Simulation of solute transport using a transfer function model.
- Jury W.A., Flühler H.; 1992; *Advances in Agron.*; 47:141-201; Transport of chemicals through soil : mechanisms, models, and field applications.
- Jury W.A., Sposito G.; 1985; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 49:1331-1341; Field calibration and validation of solute transport models for the unsaturated zone.



- Jury W.A., Sposito G., White R.E.; 1986; *Water Resour. Res.*; 22(2):243-247; A transfer function model of solute transport through soil : 1. Fundamental concepts.
- Jury W.A., Stolzy L.H., Shouse P.; 1982; *Water Resour. Res.*; 18(2):369-375; A field test of the transfer function model for predicting solute transport.
- Kachanoski R.G., Pringle E., Ward A.; 1992; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 56:47-52; Field measurement of solute travel times using TDR.
- Kachanoski R.G., Thony J.L., Vauclin M., Vachaud G., Laly R.; 1994; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 58:304-309; Measurement of solute transport during constant infiltration from a point source.
- Kengni L., Vachaud G., Thony J.L., Laly R., Garino B., Casabianca H., Jame P., Viscogliosi R.; 1994; *J. Hydrol.*; 162:23-46; Field measurements of water and nitrogen losses under irrigated maize.
- Kengni Lucas; 1993; thèse de doctorat; Université Joseph Fourier (Grenoble I); Mesure in-situ des pertes d'eau et d'azote sous culture de maïs irriguée.
- Konikow L.F., Bredehoeft J.D.; 1992; *Advances in Water Resources*; 15:75-83; Ground-water models cannot be validated.
- Kookana R.S., Schuller R.D., Aylmore L.A.G.; 1993; *J.Cont.Hydrol.*; 14:93-115; Simulation of simazine transport through soil columns using time-dependent sorption data measured under flow conditions.
- Kreft A., Zuber A.; 1978; *Chemical Engineering Science*; 33:1471-1480; On the physical meaning of the dispersion equation and its solutions for different initial and boundary conditions.
- Krzyszowska A.J., Allen R.D., Vance G.F.; 1994; *J.Env.Qual.*; 23:1051-1058; Assessment of the fate of two herbicides in a Wyoming rangeland soil : column studies.
- Kubiak R., Führ F., Mittelstaedt W., Hansper M., Steffens W.; 1988; *Weed Sci.*; 36:514-518; Transferability of lysimeter results to actual field situations.
- Lafrance P., Banton O.; 1995; *Geoderma*; 65:331-338; Implication of spatial variability of organic carbon on predicting pesticide mobility in soil.
- Laudelout H., Sardin M., Schweich D.; 1986; IAEA TECDOC-367; Les mécanismes d'interaction solide-liquide et leur modélisation : application aux études de migration en milieu aqueux.
- Leij F.J., Dane J.H.; 1992; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 56:667-674; Moment method applied to solute transport with binary and ternary exchange.
- Lennartz B., Meyer-Windel S.; 1995; *Hydrogéologie*; 4(1995):75-83; The role of immobile water in unsaturated substrates.
- Levin M.J., Jackson D.R.; 1977; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 41:535-536; A comparison of in-situ extractors for sampling soil water.
- Levy G.J., Van der Watt H.v.H., Shainberg I., Du Plessis H.M.; 1988; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 52:1259-1264; Potassium-calcium and sodium-calcium exchange on kaolinite and kaolinitic soils.
- Litaor M.I.; 1988; *Water Resour. Res.*; 24(5):727-733; Review of soil solution samplers
- Liu Z., Clay S.A., Clay D.E., Harper S.S.; 1995; *J.Env.Qual.*; 24:1170-1173; Ammonia impacts on atrazine leaching through undisturbed soil columns.
- Loague K., Green R.E.; 1991; *J.Cont.Hydrol.*; 7:51-73; Statistical and graphical methods for evaluating solute transport models : overview and application.
- Luxmoore R.J.; 1981; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 45:671-672; Micro-, meso-, and macroporosity of soil.
- Ma L., Selim H.M.; 1994a; *Water Resour. Res.*; 30(2):447-456; Predicting atrazine adsorption-desorption in soils : a modified second-order kinetic model.
- Ma L., Selim H.M.; 1994b; *Water Resour. Res.*; 30(12):3489-3498; Predicting the transport of atrazine in soils : second-order and multireaction approaches.
- Ma L., Southwick L.M., Willis G.H., Selim H.M.; 1993; *Weed Sci.*; 41:627-633; Hysteretic characteristics of atrazine adsorption-desorption by a Sharkey soil.
- Martins Joao; 1993; thèse de doctorat; Université Joseph Fourier (Grenoble I); Les aspects hydrodynamiques, physico-chimiques et biologiques du devenir des pesticides dans les sols : application au transfert de pentachlorophénol en colonnes.
- Marzal P., Seco A., Ferrer J., Gabaldon C.; 1994; *Advances in Water Resources*; 17:363-374; Modeling multiple reactive solute transport with adsorption under equilibrium and nonequilibrium conditions.
- Mehta B.K., Shiozawa S.; 1995; *Soil. Sci.*; 159(2):115-121; Measurement of molecular diffusion of salt in unsaturated soils.
- Miller C.W., Benson L.V.; 1983; *Water Resour. Res.*; 19(2):381-391; Simulation of solute transport in a chemically reactive heterogeneous system : model development and application.
- Misra C., Nielsen D.R., Biggar J.W.; 1974a; *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*; 38:289-293; Nitrogen transformations during leaching : I. Theoretical considerations.
- Misra C., Nielsen D.R., Biggar J.W.; 1974b; *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*; 38:289-294; Nitrogen transformations during leaching : II. Steady state nitrification and nitrate reduction.
- Morel-Seytoux H.J.; 1992; *Hydrol.Continent.*; 7(2):117-128; L'effet de barrière capillaire à l'interface de deux couches de sol aux propriétés fort contrastées.
- Mouvet C., Dousset S., Schiavon M.; 1993a; rapport sc. BRGM 1992-1993; Migration de l'atrazine au travers de lysimètres réalisés avec trois sols typiques de la région centre.
- Mouvet C., Dousset S., Schiavon M.; 1993b; rapport sc. BRGM 1992-1993; Adsorption et désorption de l'atrazine et de la terbuthylazine par deux sols de la région centre.
- Munoz Jean-François; 1992; thèse de doctorat; Université Claude Bernard (Lyon) ; Méthodologie d'étude des produits phytosanitaires. Etude d'un bassin versant viticole : l'Ardières (Beaujolais). Mise au point de méthodes analytiques de pesticides.
- Netto A., Pieritz R.A., Schoen R., Gaudet J.P.; 1996; Local vertical variability of water content and solute concentration ; poster, European Geophysical Society, XXI General Assembly, The Hague, 6-10 May 1996.
- Nicholls P.H., Walker A., Baker R.J.; 1982; *Pestic. Sci.*; 12:484-494; Measurement and simulation of the movement and degradation of atrazine and metribuzin in a fallow soil
- Nielsen D.R., Biggar J.W.; 1962; *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*; 26(3):216-221; Miscible displacement : III. Theoretical considerations.
- Nieto K.F., Frankenberger W.T.; 1985; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 49(3):587-592; Single column ion chromatography : I. Analysis of inorganic anions in soils.
- Nkedi-Kizza P., Biggar J.W., Selim H.M., Van Genuchten M.T., Wierenga P.J., Davidson J.M., Nielsen D.R.; 1984; *Water Resour. Res.*; 20(8):1123-1130; On the equivalence of two conceptual models for describing ion exchange during transport through an aggregated oxisol.
- Normand Béatrice; 1996; thèse de doctorat; Université Joseph Fourier (Grenoble I); Etude expérimentale et modélisation du devenir de l'azote dans le système sol-plante-atmosphère.
- Novy-Quadri Mara Gabriela; 1993; thèse de doctorat; Université Joseph Fourier (Grenoble I); Transfert de solutés dans les sols saturés ou non : application au pentachlorophénol.
- Parker J.C., Van Genuchten M.Th.; 1984; *Water Resour. Res.*; 20(7):866-872; Flux-averaged and volume-averaged concentrations in continuum approaches to solute transport.



Pennell K.D., Hornsby A.G., Jessup R.E., Rao P.S.C.; 1990; *Water Resour. Res.*; 26(11):2679-2693; Evaluation of five simulation models for predicting aldicarb and bromide behaviour under field conditions.

Persicani D.; 1995; *J.Cont.Hydrol.*; 19:127-144; Measurement and simulation of atrazine and alachlor leaching into two field soils.

Phillips R.E., Quisenberry V.L., Zeleznik J.M.; 1995; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 59:707-712; Water and solute movement through an undisturbed, macroporous column : extraction pressure effects.

Poletika N.N., Jury W.A., Yates M.V.; 1995; *Water Resour. Res.*; 31(4):801-810; Transport of bromide, simazine and MS-2 coliphage in a lysimeter containing undisturbed, unsaturated soil.

Reiniger P., Bolt G.H.; 1972; *Neth. J. Agric. Sci.*; 20:301-313; Theory of chromatography and its application to cation exchange in soils.

Rieu M., Touma J., Gheyi H.R.; 1991; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 55:1294-1300; Sodium-Calcium exchange on brazilian soils : modeling the variation of selectivity coefficients

Roche N., Bendounan R., Prost C.; 1994; *Rev. des sci. de l'eau*; 7(2):153-167; Modélisation de l'hydrodynamique d'un décanteur primaire de station d'épuration.

Roth K., Jury W.A.; 1993a; *Water Resour. Res.*; 29(4):1195-1203; Linear transport models for adsorbing solutes.

Roth K., Jury W.A.; 1993b; *J.Env.Qual.*; 22:487-493; Modeling the transport of solutes to groundwater using transfer functions.

Russo D.; 1989; *Water Resour. Res.*; 25(12):2475-2485; Field-scale transport of interacting solutes through the unsaturated zone ; 1. Analysis of the spatial variability of the transport properties.

Russo D.; 1990; *Water Resour. Res.*; 25(12):2487-2495; Field-scale transport of interacting solutes through the unsaturated zone ; 2. Analysis of the spatial variability of the field response.

Saffigna P.G., Keeney D.R., Tanner C.B.; 1977; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 41:478-482; Lysimeter and field measurements of chloride and bromide leaching in an uncultivated loamy sand.

Sardin M., Krebs R., Schweich D.; 1986; *Geoderma*; 38:115-130; Transient mass-transport in the presence of non-linear physico-chemical interaction laws : progressive modelling and appropriate experimental procedures.

Sardin M., Schweich D., Leij F.J., Van Genuchten M.T.; 1991; *Water Resour. Res.*; 27(9):2287-2307; Modeling the nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media : a review.

Sauty J.P.; 1978; *J. Hydrol.*; 39:69-103; Identification des paramètres du transport hydrodispersif dans les aquifères par interprétation de traçages en écoulement cylindrique convergent ou divergent.

Sauty J.P.; 1980; *Water Resour. Res.*; 16(1):145-158; An analysis of hydrodispersive transfer in aquifers.

Schulin R., Papritz A., Flühler H., Selim H.M.; 1991; *J.Cont.Hydrol.*; 7:1-19; Parameter estimation for simulating binary homovalent cation transport in aggregated soils at variable ionic strength.

Schulin R., Van Genuchten M.T., Flühler H., Ferlin P.; 1987a; *Water Resour. Res.*; 23(9):1785-1794; An experimental study of solute transport in a stony field soil

Schulin R., Wierenga P.J., Flühler H., Leuenberger J.; 1987b; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 51:36-42; Solute transport through a stony soil.

Schweich D., Sardin M.; 1981; *J. Hydrol.*; 50:1-33; Adsorption, partition, ion exchange and chemical reaction in batch reactors or in columns - a review.

Schweich D., Sardin M., Gaudet J.P.; 1983; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 47:32-37; Measurement of a cation exchange isotherm from elution curves obtained in a soil column : preliminary results.

Selim H.M., Ma L.; 1995; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 59:75-82; Transport of reactive solutes in soils : a modified two-region approach.

Seybold C.A., McSweeney K., Lowery B.; 1994; *J.Env.Qual.*; 23:1291-1297; Atrazine adsorption in sandy soils of Wisconsin.

Shackelford C.D., Daniel D.E., Liljestrand H.M.; 1989; *J.Cont.Hydrol.*; 4:241-273; Diffusion of inorganic chemical species in compacted clay soil.

Shamshuddin J., Ismail H.; 1995; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 59:106-112; Reactions of ground magnesium limestone and gypsum in soils with variable-charge minerals.

Shimajima E., Sharma M.L.; 1995; *J. Hydrol.*; 164:239-261; The influence of pore-water velocity on transport of sorptive and non-sorptive chemicals through an unsaturated sand.

Sigua G.C., Isensee A.R., Sadeghi A.M.; 1993; *Soil.Sci.*; 156(4):225-232; Influence of rainfall intensity and crop residue on leaching of atrazine through intact no-till soil cores.

Skopp J.; 1981; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 45:1246; Comment on "micro-, meso-, and macroporosity of soil".

Snow V.O., Clothier B.E., Scotter D.R., White R.E.; 1994; *J.Cont.Hydrol.*; 16:339-358; Solute transport in a layered field soil : experiments and modelling using the convection-dispersion approach.

Sposito G., Holtzclaw K.M., Charlet L., Jouany C., Page A.L.; 1983; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 47:51-56; Sodium-calcium and sodium-magnesium exchange on wyoming bentonite in perchlorate and chloride background ionic media.

Sposito G., Jury W.A., Gupta V.K.; 1986a; *Water Resour. Res.*; 22(1):77-88; Fundamental problems in the stochastic convection-dispersion model of solute transport in aquifers and field soils.

Sposito G., White R.E., Darrah P.R., Jury W.A.; 1986b; *Water Resour. Res.*; 22(2):255-262; A transfer function model of solute transport through soil : 3. The convection-dispersion equation.

Starr J.L., Parkin T.B., Meisinger J.J.; 1995; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 59:713-719; Influence of sample size on chemical and physical soil measurements.

Starr J.L., Broadbent F.E., Nielsen D.R.; 1974; *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*; 38:283-289; Nitrogen transformations during continuous leaching.

Steenhuis T.S., Boll J., Shalit G., Selker J.S., Merwin I.A.; 1994; *J.Env.Qual.*; 23:1058-1064; A simple equation for predicting preferential flow solute concentrations.

Tasli S., Schoen R., Ravanel P., Gaudet J.P., Tissut M.; 1995; XXVème Congrès du Groupe Français des Pesticides, "Pesticides en milieux tropical et tempéré", Montpellier, 17-18 mai 1995"; 205-210; Transfert précoce d'atrazine en culture de maïs : existence d'un réseau macroporeux.

Tasli Samira; 1995; thèse de doctorat; Université Joseph Fourier (Grenoble I); Devenir de l'atrazine en culture de maïs : études en plein champ -site de la Cote St André- et au laboratoire. Recherche de solutions alternatives de traitement.

Tindall J.A., Petrusak R.L., McMahon P.B.; 1995; *J. Hydrol.*; 169:51-94; Nitrate transport and transformation processes in unsaturated porous media.

Tindall J.A., Vencill W.K.; 1995; *J. Hydrol.*; 166:37-59; Transport of atrazine, 2,4-D, and dicamba through preferential flowpaths in an unsaturated claypan soil near Centralia, Missouri.



- Vachaud G., Chaabouni Z., El Amani S., Vauclin M.; 1983; IAEA Symp. Proc. Aix en Provence 18-22/04/83; IAEA-SM-267/14; Méthodologie d'étude du bilan hydrique d'une culture à l'échelle de la parcelle.
- Vachaud G., Royer J.M., Cooper J.D.; 1977; *J. Hydrol.*; 34:343-356; Comparison of methods of calibration of a neutron probe by gravimetry or neutron capture model.
- Vachaud G., Wierenga P.J., Gaudet J.P., Jegat H.; 1976; System Simulation in Water Resources, ed. G.C. Vansteenkiste, North Holland Publishing Company; p.129-140; Simulation of miscible displacement in unsaturated porous media.
- Vallès Vincent; 1985; thèse de doctorat; Institut National Polytechnique de Toulouse; Etude et modélisation des transferts d'eau et de sels dans un sol argileux. Application au calcul des doses d'irrigation.
- Valocchi A.J.; 1984; *Water Resour. Res.*; 20(4):499-503; Describing the transport of ion-exchanging contaminants using an effective  $K_d$  approach.
- Valocchi A.J.; 1985; *Water Resour. Res.*; 21(6):808-820; Validity of the local equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soils.
- Valocchi A.J., Street R.L., Roberts P.V.; 1981; *Water Resour. Res.*; 17(5):1517-1527; Transport of ion-exchanging solutes in groundwater : chromatographic theory and field simulation.
- Van Bavel C.H.M.; 1961; *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*; 25:138-141; Lysimetric measurements of evapotranspiration rates in the Eastern United States.
- Van der Ploeg R.R., Beese F.; 1977; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 41:466-470; Model calculations for the extraction of soil water by ceramic cups and plates.
- Van Genuchten M.T., Alves W.J.; 1982; USDA, Agricultural Research Service, Technical Bulletin Number 1661; Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation.
- Van Genuchten M.T., Wagenet R.J.; 1989; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 53:1303-1310; Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation : theoretical developments and analytical solutions.
- Van Genuchten M.T., Wierenga P.J.; 1976; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 40(4):473-480; Mass transfer studies in sorbing porous media I. analytical solutions.
- Van Ommen H.C.; 1985; *J. Hydrol.*; 78:201-213; The "mixing-cell" concept applied to transport of nonreactive and reactive components in soils and groundwater.
- Van Wesenbeeck I.J., Kachanoski R.G.; 1991; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 55:3-7; Spatial scale dependance of in situ solute transport.
- Vauclin M.; 1994; *Rev. des sci. de l'eau*; 7(1):201-212; Revue - Etat de l'art : Modélisation du transport de solutés dans la zone non saturée du sol.
- Vauclin M., Imbernon J., Vachaud G., Dancette C.; 1983a; IAEA Symp. Proc. Aix en Provence 18-22/04/83; IAEA-SM-267/25; Description expérimentale et modélisation stochastique des transferts par la mise en échelle des propriétés hydrodynamiques des sols.
- Villiermaux J.; 1987; *J. of Chromatography*; 406:11-26; Chemical engineering approach to dynamic modelling of linear chromatography ; a flexible method for representing complex phenomena from simple concepts.
- Wagenet R.J., Hutson J.L.; 1995; *Groundwater models for resources analysis and management*; Aly I. El-Kadi, editor ; Lewis publishers: pp.169-184; Consequences of scale-dependancy on application of chemical leaching models : a review of approaches.
- Wang D., Norman J.M., Lowery B., McSweeney K.; 1994; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 58:294-303; Nondestructive determination of hydrogeometrical characteristics of soil macropores.
- Ward A.L., Kachanoski R.G., Elrick D.E.; 1995; *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 59:699-706; Analysis of water and solute transport away from a surface point source.
- Warrick A.W., Amoozegar-Fard A.; 1977; *Water Resour. Res.*; 13(1):203-207; Soil water regimes near porous cup water samplers.
- Weber J.B., Weed S.B., Ward T.M.; 1969; *Weed Sci.*; 17(4):417-421; Adsorption of s-triazines by soil organic matter.
- White R.E., Dyson J.S., Haigh R.A., Jury W.A., Sposito G.; 1986; *Water Resour. Res.*; 22(2):248-254; A transfer function model of solute transport through soil : 2. Illustrative applications.
- Wierenga P.J., Van Genuchten M.T.; 1989; *Ground Water*; 27:35-42; Solute transport through small and large unsaturated soil columns.
- Wietersen R.C., Daniel T.C., Fermanich K.J., Girard B.D., McSweeney K., Lowery B.; 1993a; *J. Env. Qual.*; 22:811-818; Atrazine alachlor and metolachlor mobility through two sandy wisconsin soils.
- Wietersen R.C., Daniel T.C., Fermanich K.J., Lowery B., McSweeney K.; 1993b; *J. Env. Qual.*; 22:819-824; Irrigation and polymer effects on herbicide transport through the unsaturated zone of a sparta sand.
- Wood W.W.; 1973; *Water Resour. Res.*; 9(2):486-488; A technique using porous cups for water sampling at any depth in the unsaturated zone.
- Zhang R.; 1995; *Soil. Sci.*; 160(1):18-27; Prediction of solute transport using a transfer function model and the convection-dispersion equation.



## RESUME

Les études du transfert de solutés dans les sols réalisées en laboratoire (colonnes de sol) ne sont pas totalement représentatives des conditions de terrain (variabilité spatiale, structuration du sol...). D'un autre côté, les études de terrain à grande échelle permettent difficilement de quantifier les flux et les mécanismes. Une approche intermédiaire est proposée, avec un lysimètre (1,7 m<sup>3</sup>) de sol peu remanié, sur lequel on contrôle les conditions aux limites imposées.

On utilise un flux hydrique constant de l'ordre de 1mm/h. Des solutés sont introduits sous forme de créneaux de concentration. Les espèces utilisées sont : <sup>2</sup>H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub><sup>18</sup>O, I<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, comme traceurs, et atrazine, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, comme espèces interactives et/ou réactives.

L'analyse des courbes d'éluion obtenues permet l'identification des mécanismes prépondérants et le chiffrage des paramètres pertinents. Les outils utilisés pour cela sont les modèles fondés sur la convection-dispersion (CD et MIM), le modèle convectif à fonction de transfert lognormale (CLT), et le modèle couplé transport-chimie IMPACT.

Les résultats montrent qu'une partie de l'eau ne participe pas à l'écoulement. Ainsi, les hypothèses classiquement admises dans le modèle CD sont dans ce cas invalidées. L'exclusion anionique provoque une sortie précoce des traceurs anioniques par rapport aux traceurs isotopiques. L'ammonium apporté est majoritairement nitrifié. Le potassium subit des échanges cationiques avec le calcium et le magnésium. Dans nos conditions d'essai, la restitution de l'atrazine à la sortie du monolithe est importante et sa dégradation faible.

La dernière expérience est réalisée en interrompant l'alimentation en eau avant l'apparition des solutés à la sortie. Le prélèvement de 400 échantillons de sol au sein du lysimètre donne une image des distributions de teneur en eau et de concentration, qu'on peut comparer aux courbes d'éluion. L'interprétation révèle une forte variabilité spatiale et tend à suggérer l'occurrence d'écoulements préférentiels que l'utilisation de colonnes de petite taille peut occulter.

### Mots clés :

Sol, lysimètre, traceur, nitrates, pesticide, échange cationique, expérimentation, simulation mathématique.



## ABSTRACT

### SOLUTE TRANSFER IN A LYSIMETER UNDER CONTROLLED CONDITIONS : EXPERIMENTS AND SIMULATIONS

Laboratory studies of solute transfer in soils (soil columns), are not totally representative of field conditions (spatial variability, soil structure...). On the other hand, field studies hardly allow quantification of fluxes and mechanisms.

An intermediate approach is put forward, using a lysimeter (1.7 m<sup>3</sup>) of almost undisturbed soil, where imposed boundary conditions are being controlled.

A constant water flux of the order of 1 mm/h is used. Solutes are introduced as concentration pulses. Species <sup>2</sup>H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub><sup>18</sup>O, I<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> are used as tracers, and atrazine, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> as interactive and/or reactive solutes.

Elution curve analysis allows the identification of main mechanisms and assessment of the relevant parameters. Tools for this are models based on convection-dispersion (CD and MIM), the convective lognormal transfer function model (CLT), and the coupled transport-chemistry model IMPACT.

Results show that part of the water is immobile. Thus, classical hypotheses assumed in the CD model are invalidated in this case. As a consequence of anion exclusion, anion tracers show up at the outlet with a significant advance as compared to isotopic tracers. The added ammonium is mostly nitrified. Potassium undergoes cation exchange with calcium and magnesium. In our experimental conditions, atrazine elution shows an important restitution rate and low degradation.

The last experiment is run, interrupting the flow before solute restitution. 400 soil samples are dug out of the lysimeter and yield images of concentration and water content distributions, which are compared to elution curves. High spatial variability is observed and suggests the occurrence of preferential flow, which can be overlooked when using small sized columns.

#### Key Words :

Soil, lysimeter, tracer, nitrate, pesticide, cation exchange, experiments, mathematical simulation.



## THESE DE DOCTORAT

*Titre de l'ouvrage :*

### TRANSFERTS DE SOLUTES DANS UN LYSIMETRE EN CONDITIONS CONTROLEES : EXPERIENCES ET SIMULATIONS

*Nom de l'auteur :*

Robert SCHOEN

*Etablissement :*

Université Joseph Fourier - Grenoble I

### RESUME

Les études du transfert de solutés dans les sols réalisées en laboratoire (colonnes de sol) ne sont pas totalement représentatives des conditions de terrain (variabilité spatiale, structuration du sol...). D'un autre côté, les études de terrain à grande échelle permettent difficilement de quantifier les flux et les mécanismes. Une approche intermédiaire est proposée, avec un lysimètre ( $1,7 \text{ m}^3$ ) de sol peu remanié, sur lequel on contrôle les conditions aux limites imposées.

On utilise un flux hydrique constant de l'ordre de  $1 \text{ mm/h}$ . Des solutés sont introduits sous forme de créneaux de concentration. Les espèces utilisées sont :  $^2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , I, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, comme traceurs, et atrazine, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, comme espèces interactives et/ou réactives.

L'analyse des courbes d'éluion obtenues permet l'identification des mécanismes prépondérants et le chiffrage des paramètres pertinents. Les outils utilisés pour cela sont les modèles fondés sur la convection-dispersion (CD et MIM), le modèle convectif à fonction de transfert lognormale (CLT), et le modèle couplé transport-chimie IMPACT.

Les résultats montrent qu'une partie de l'eau ne participe pas à l'écoulement. Ainsi, les hypothèses classiquement admises dans le modèle CD sont dans ce cas invalidées. L'exclusion anionique provoque une sortie précoce des traceurs anioniques par rapport aux traceurs isotopiques. L'ammonium apporté est majoritairement nitrifié. Le potassium subit des échanges cationiques avec le calcium et le magnésium. Dans nos conditions d'essai, la restitution de l'atrazine à la sortie du monolithe est importante et sa dégradation faible.

La dernière expérience est réalisée en interrompant l'alimentation en eau avant l'apparition des solutés à la sortie. Le prélèvement de 400 échantillons de sol au sein du lysimètre donne une image des distributions de teneur en eau et de concentration, qu'on peut comparer aux courbes d'éluion. L'interprétation révèle une forte variabilité spatiale et tend à suggérer l'occurrence d'écoulements préférentiels que l'utilisation de colonnes de petite taille peut occulter.

### MOTS CLES

Sol, lysimètre, traceur, nitrates, pesticide, échange cationique, expérimentation, simulation mathématique.