# SOMMAIRE GENERAL

INTRODUCTION GENERALE				
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE & CONTEXTE DE L'ETUDE	9			
1. INTRODUCTION	13			
2. LES PHENOMENES DE DISSIPATION EN CONDITIONS STATIQUES	15			
2.1. Les mécanismes de dégradation				
2.2. Les phénomènes de sorption				
3. LES PHENOMENES DE LIXIVIATION	27			
3.1. Les transferts hydriques				
3.2 Les transferts d'herbicides				
4. LES CARACTERISTIQUES DU MILIEU TROPICAL	45			
4.1. Les sols tropicaux				
4.2. La dissipation des herbicides				
4.3. Transfert hydrique et lixiviation des herbicides				
5. CONTEXTE DE L'ETUDE	51			
5.1. Présentation générale de l'Ile et du projet d'irrigation				
5.2. Données climatique de la zone « antenne 4 »				
5.3. Les sols				
5.4. La lutte phytosanitaire : les herbicides de la canne à sucre				
CHAPITRE II : ETUDE EXPERIMENTALE	69			
1. INTRODUCTION	73			
2. DISSIPATION (EN CONDITION STATIQUE) DE CINQ HERBICIDES				
DANS DEUX TYPES DE SOLS	75			
2.1. Les sols				
2.2. Résultats et discussion				

2.3. Conclusion partielle et calcul de l'indice de mobilité GUS	
3. FONCTIONNEMENT HYDRODYNAMIQUE DU MILIEU ET	
SUIVI DES TRANSFERTS IN SITU	91
3.1. Caracterisation pédologique	
3.2. Caractérisation hydrodynamique	
3.3. Suivi des transferts d'eau et d'herbicides en condition naturelles	
4. CONCLUSION	121
CHAPITRE III : ETUDE DES RISQUES DE LIXIVIATION DES HERBICIDES MODELISATION DES PHENOMENES	125
1. INTRODUCTION	129
2.DESCRIPTION ET PARAMETRAGE DES MODELES UTILISES	131
2.1. Présentation des modèles utilisés	
2.2. Paramétrage des modèles	
2.3. Simulation et évaluation des résultats	
3. EVALUATION DES RISQUES	159
3.1. Evaluation des risques à l'aide du facteur « AF »	
3.2. Evaluation des risques à l'aide du modèle MARTHE	
4. CONCLUSION	179
CONCLUSION GENERALE	181
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	187

# INTRODUCTION GENERALE

Située par 55°30' E et 21°05' S, La Réunion est une île volcanique qui présente des spécificités hydrologiques locales originales. Soumise à un climat tropical humide et détentrice de records mondiaux en matière de pluviométrie, elle bénéficie annuellement d'un volume de pluies suffisant pour couvrir ses besoins. Cependant, la répartition de cette ressource est marquée par d'importants déséquilibres, notamment entre la «côte au vent » et la «côte sous le vent » (ouest) et entre les hauts et les bas. Ces derniers ont conduit les collectivités à aménager d'importants ouvrages de transfert des eaux de surface, principalement destinés pour l'irrigation de la canne à sucre. Le projet en cours, le transfert Est-Ouest, dotera progressivement la «côte sous le vent » (Ouest) de 65 Mm<sup>3</sup> d'eau superficielle par an et permettra l'extension à 7000 ha des surfaces irrigables de l'Ouest en vue de générer un supplément de production de canne à sucre pouvant atteindre 350 000 t/an.

Cette mise en culture s'accompagne d'une utilisation importante d'intrants agricoles (fertilisants et pesticides). Devant la crainte que l'accroissement de ces apports d'eau ne véhiculent une partie des pesticides (essentiellement des herbicides sous canne à sucre) vers les aquifères, il convient d'acquérir des connaissances permettant d'identifier les principaux processus déterminant leurs transferts vers les milieux aquatiques naturels, qui sont sur la zone parmi les plus riches et vulnérables de l'Ile. Dans ce cadre, le Département de La Réunion a confié au Laboratoire de Chimie de l'Eau et de l'Environnement (LCEE) de Poitiers et au Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD) de La Réunion une étude portant, d'une part, sur la caractérisation des facteurs contribuant aux phénomènes de dissipation des produits phytosanitaires herbicides à l'échelle du système sol / eau, et d'autre part, sur l'étude des risques de transferts de ces polluants dans la zone de «l'Antenne 4 », premier périmètre mis en eau depuis 1999.

Dans le contrôle des transferts d'herbicides jusqu'à la nappe, le sol joue un rôle essentiel dans la réduction des flux susceptibles de migrer et de dégrader la qualité des eaux. Après application, le nombre et la complexité des mécanismes mis en jeu, leur forte interdépendance, l'hétérogénéité retrouvée dans les sols et la non-linéarité des processus dans un milieu triphasique (eau-air-solide) naturel, rendent les mécanismes difficilement identifiables et quantifiables séparément. Le degré de contribution de chacun d'eux dépend des propriétés physico-chimiques de l'herbicide et du sol, des conditions climatiques et des pratiques agricoles. La dissipation des herbicides dans les sols tropicaux est bien moins étudiée et connue que sous conditions tempérées. Caractérisé généralement par des températures élevées et des variations saisonnières peu importantes, le climat tropical tend à augmenter les vitesses de volatilisation, de photolyse, de dégradation chimique et microbiologique. Une diminution du temps de demi-vie (DT50) par un facteur d'environ deux pour une augmentation de température de 10° C a été mentionnée (FOCUS, 1997 ; RACKE *et al.*, 1997). Par ailleurs, les minéralogies particulières et les teneurs élevées en argiles des sols peuvent entraîner, dans certaines conditions, la formation de structures en agrégats, à fortes porosités et conduisant à des transferts hydriques beaucoup plus rapides et importants que dans les sols tempérés (HODNET and TOMASELLA, 2002). La distribution pluviométrique, souvent irrégulière et de forte intensité, conduirait alors à des processus de drainage hydrique et donc de lixiviation d'herbicides importants.

L'exploitation des modèles numériques semble l'outil le plus pertinent pour la description et la prévision des processus impliqués. Les simulations reposent en général sur l'application de la « mécanique des milieux continus » aux sols, ce qui implique d'être en mesure de définir à l'échelle macroscopique un volume élémentaire représentatif du sol que l'on peut caractériser par un ensemble de variables d'état (teneur en eau, pression de l'eau, concentration en solutés ...) qui doivent être homogènes et mesurables. Leurs variations dans le temps et l'espace doivent pouvoir être décrites par des fonctions mathématiques. L'approche mécaniste, la plus utilisée, s'appuie sur les équations de *RICHARDS* et de convection/dispersion pour décrire respectivement l'écoulement d'eau et le transport de solutés.

Les travaux présentés dans ce mémoire concernent l'étude des transferts d'eau et de cinq herbicides fréquemment utilisés sous canne à sucre, dans deux types de sols caractérisant l'Antenne 4. L'objectif est d'identifier leur mobilité, leur persistence et d'estimer les risques de transfert dans les sols. Pour cela, la détermination de la contribution des différents mécanismes de perte, indispensable dans l'utilisation de modèles numériques, a été menée en laboratoire et *in situ*.

Dans un premier chapitre sont présentés (i) une étude bibliographique relative aux phénomènes de dissipation des herbicides dans les sols, (ii) le contexte général de l'étude et les herbicides étudiés.

Le deuxième chapitre concerne l'étude expérimentale constituée de deux parties distinctes : (i) l'étude de la dissipation en condition statique des herbicides (atrazine, diuron, alachlore, 2,4-D et triclopyr) dans les deux sols, (ii) l'étude du fonctionnement hydrodynamique des deux sols et le suivi des tranferts d'eau et de deux herbicides (atrazine et diuron) *in situ*, sur les deux parcelles sélectionnées.

Ces différents paramètres, ainsi que le suivi en conditions naturelles de l'évolution des deux herbicides appliqués suivant des conditions normales, ont permis, dans le troisième chapitre, de caler le modèle MARTHE pour la simulation des transferts hydriques et d'herbicides. Enfin, une étude fréquentielle des précipitations et des bilans hydriques sur les treizes dernières années a permis d'évaluer, par modélisation ( indice AF et modèle MARTHE ), les risques de transferts d'herbicides sur une saison cannière en fonction de *scenarii* d'épandage et d'irrigation définis à l'aide du modèle SIMULIRRIG.

Ces travaux ont été réalisés à l'initiative du Département de la Réunion et avec l'aide de leur contribution financière à laquelle s'est ajoutée une bourse de doctorat attribuée par le Conseil Régional de la Réunion.

# CHAPITRE I

# Synthèse bibliographique

(Dissipation des herbicides dans les sols)

# & Contexte de l'étude



# SOMMAIRE CHAPITRE I

	Pages		
1. INTRODUCTION	13		
2. LES PHENOMENES DE DISSIPATION EN CONDITIONS STATIQUES	15		
2.1. Les mécanismes de dégradation	16		
2.1.1. Les dégradations biotiques	16		
2.1.2. Les dégradations abiotiques	18		
2.2. Les phénomènes de sorption	19		
2.2.1. Le complexe adsorbant et les liaisons de surface	21		
2.2.1.1 Le complexe adsorbant			
2.2.1.2. Les mécanismes d'adsorption			
2.2.1.3. L'influence de la matière organique dissoute (MOD)			
2.2.2. Le coefficient d'adsorption Koc	24		
2.2.3. Les phénomènes de désorption			
3. LES PHENOMENES DE LIXIVIATION	27		
3.1. Les transferts hydriques	27		
3.1.1. L'eau dans le sol : l'aspect énergétique	28		
3.1.2. Les transferts hydriques	30		
3.1.2.1. Description de l'écoulement en milieu saturé			
3.1.2.2. Description en milieu non saturé: équation de RICHARDS			
3.1.2.3. Quantification du flux à partir du bilan hydrique			
3.1.3. Caractérisation hydrodynamique des sols	33		
3.1.3.1. Les propriétés de rétention en eau			
3.1.3.2. La conductivité hydraulique			
3.2. Les transferts d'herbicides	41		
3.2.1. Expression des flux	41		
3.2.1.1. Flux de convection			
3.2.1.2. Flux de diffusion			
3.2.1.3. Flux de dispersion mécanique			
3.2.2. Equation du transport en milieu saturé	42		
3.2.3. Equation de convection-dispersion en milieu non saturé	43		
3.2.4. Hypothèses fondées sur des processus de non équilibre	44		

4. LES CARACTERISTIQUES DU MILIEU TROPICAL	45
4.1. Les sols tropicaux	45
4.2. La dissipation des herbicides	45
4.2.1. Influence de la température	47
4.2.2. Influence de la teneur en eau	47
4.3. Transfert hydrique et lixiviation des herbicides	48
5. CONTEXTE DE L'ETUDE	51
5.1. Présentation générale de l'Ile et du projet d'irrigation	51
5.2. Données climatiques de la zone « antenne 4 »	53
5.3. Les sols	55
5.3.1. Les types de sol	55
5.3.2. La pédogenèse des sols et la formation des minéraux secondaires	56
5.3.3. Sols sélectionnés pour l'étude	56
5.3.3.1. Un sol brun à caractère andique	
5.3.3.2. Un sol brun à caractère vertique	
5.4. La lutte phytosanitaire : les herbicides de la canne à sucre	57
5.4.1. Les herbicides de pré-levée	58
5.4.2. Les herbicides de post-levée	59
5.4.3. Les molécules étudiées	59
5.4.3.1. L'atrazine	
5.4.3.2. L'alachlore	
5.4.3.3. Le diuron	
5.4.3.4. Le 2,4-D	
5.4.3.5. Le triclopyr	

# 1. INTRODUCTION

Le sol joue un rôle essentiel dans la réduction des flux de polluants susceptibles de migrer et de dégrader la qualité des eaux souterraines, notamment dans le cas des herbicides où trois processus fondamentaux contribuent à leur dissipation après leur application (Figure I.1.) (GREBIL *et al.*, 2001) :

- L'entraînement du produit, et éventuellement de ses métabolites, hors du point d'application (par différents modes de transfert comme la volatilisation, l'infiltration, le ruissellement, l'absorption par la plante);
- la dégradation, qui assure la transformation de la molécule initiale d'une manière plus ou moins prononcée et pouvant aller jusqu'à sa minéralisation (elle fait intervenir des réactions chimiques ou biochimiques);
- l'adsorption qui résulte des interactions avec les constituants du sol pour former des résidus éventuellement "non extractibles" (elle dépend principalement des propriétés physico-chimiques des sols et des herbicides).



Bilan et transfert hydriqueDissipation et transfert d'herbicidesFigure I.1. : Principaux processus contribuant à la dissipation des herbicides dans les sols

La contribution de chacun de ces processus fondamentaux dépend des propriétés physicochimiques de l'herbicide (pKa, solubilité dans l'eau, constante d'adsorption, de volatilisation et de dégradation...), des caractéristiques chimiques (pH, teneurs et types de matière organique et d'argiles...), biologiques (type et teneur en biomasse...) et physiques (texture, propriétés de rétention et de conduction en eau...) des sols, des conditions environnementales (température, humidité, pluviométrie...) et des pratiques agricoles (type de formulation, doses et fréquences d'application, historique des parcelles...) (BAER and CALVET, 1999).

Contrairement aux sols des régions tempérées, la dissipation dans les sols tropicaux a été peu étudiée (RACKE *et al.*, 1997).

Ce premier chapitre résume, dans un premier temps, les données de base indispensables à l'interprétation de nos résultats. Elles concernent les données bibliographiques relatives aux phénomènes de dissipation en conditions statiques, aux phénomènes de lixiviation et à l'impact des conditions tropicales. Dans un second temps, une brève présentation du contexte général et une description de la zone d'étude sont exposées.

# 2. LES PHENOMENES DE DISSIPATION EN CONDITIONS STATIQUES

Hormis les phénomènes liés aux transferts hydriques et à la lixiviation des herbicides, deux processus fondamentaux contribuent à la dissipation des polluants dans les sols, et notamment des herbicides :

- l'adsorption, par différentes interactions ou liaisons avec les constituants du sol,

- la dégradation, qui assure leur transformation d'une manière plus ou moins prononcée, pouvant aller jusqu'à leur minéralisation par l'intermédiaire de réactions abiotiques (de type hydrolyse, photolyse, ...) et biotiques (biodégradation).

La cinétique de dégradation d'un herbicide dans un sol dépend de sa concentration en phase dissoute et donc des phénomènes d'adsorption qu'il subit (WEBER, 1988 ; RICHTER *et al.*, 1992). La sorption limite généralement sa dégradation en réduisant sa proportion dans la phase liquide. Il se retrouve ainsi moins accessible aux micro-organismes qui agissent exclusivement ou préférentiellement en solution (VEEH *et al.*, 1996 ; LEI GUO *et al.*, 2000). Bien que moins considérée, la dégradation des herbicides adsorbés n'est pas négligeable.

En général, la dissipation mesurée dans la solution est considérée comme l'addition de la dégradation pure et de l'adsorption irréversible. La plupart des formulations s'appuient sur la cinétique chimique en phase homogène, qui s'exprime généralement par l'équation :

$$v = \frac{\partial C}{\partial t} = -kC^n \tag{1}$$

avec : v, vitesse de la réaction

C, concentration dans la solution k,constante cinétique n, ordre de la réaction

L'avantage pratique essentiel de ce modèle « puissance » réside dans sa capacité d'ajustement à beaucoup de cinétiques de dissipation d'herbicides dans les sols dont la plupart ont un caractère monophasique prononcé. L'approximation du premier ordre (n=1), fondée sur l'hypothèse de phénomènes dégradants non limitants, suffit à décrire une grande majorité des situations (LEI GUO *et al.*, 2000). La persistance d'un herbicide dans le sol est alors estimée à partir du temps de demi-vie (DT50), exprimé en jours, qui représente le temps nécessaire à la disparition de 50% de la quantité initiale du produit.

En présence d'un facteur limitant, la loi de vitesse hyperbolique de type Michaelis, traduisant une saturation de l'activité dégradante, est donnée par l'équation :

$$v = \frac{\partial C}{\partial t} = -k \frac{C}{K_m + C}$$
(2)

avec : k, constante vitesse maximale de transformation

K<sub>m</sub>, paramètre de Michaelis Menten

Cependant, l'évolution des herbicides dans les sols est dépendante des conditions du milieu (propriétés physico-chimiques et biologiques des sols ...), des herbicides (propriétés physico-chimiques, ...) et des conditions climatiques (température, humidité, ...).

# 2.1. Les mécanismes de dégradation

## 2.1.1. Les dégradations biotiques

Les dégradations biotiques sont souvent considérées comme les principales réactions responsables de la dissipation des herbicides dans les sols. La raison principale de la persistance d'un herbicide dans l'environnement est l'inaptitude des micro-organismes à le dégrader rapidement (HAN and NEW, 1994 ; VEEH *et al.*, 1996 ; VOOS and GROFFMAN, 1997a et 1997b) et les éventuelles minéralisations sont surtout attribuées à la biodégradation. La structure moléculaire de l'herbicide est la propriété décisive déterminant la vitesse de minéralisation (SCHEUNERT, 1992). Par exemple, un des substituants moléculaires les plus connus pour inhiber la biodégradation est la liaison carbone - halogène. Ainsi, les pesticides halogénés ont généralement une persistance prolongée dans les sols et sont dits récalcitrants.

Les transformations biotiques sont fonction des organismes vivants présents dans le sol. La rhizosphère de la plante, qui se trouve principalement localisée dans la couche supérieure du sol, supporte généralement une plus grande densité de micro-organismes du fait de la plus grande disponibilité en oxygène et en nutriments. La densité microbienne est aussi influencée par la teneur en matière organique du sol. En effet, alors qu'elle ne représente que 15% de la surface colonisable dans le sol, la matière organique peut être colonisée par 60% des bactéries du sol alors que les particules minérales le sont de façon plus minime.

Seul un petit nombre de micro-organismes est susceptible d'utiliser l'herbicide comme source de carbone (germes dits «métabolisants »). La plupart d'entre eux ne dispose pas du système enzymatique permettant de biodégrader le composé de façon immédiate ; ils exigent une autre source de carbone pour leur fournir l'énergie nécessaire, au moins initialement (germes dits « cométabolisants », qui sont très majoritaires). Toutefois, on observe généralement une adaptation de leur système enzymatique après un temps de latence variable (HAN and NEW, 1994, DUCHAUFOUR, 1995). Les réactions métaboliques peuvent alors avoir lieu sur les chaînes latérales ou les noyaux aromatiques et le chemin réactionnel résulte alors, par exemple pour l'atrazine, en des réactions de déalkylation, d'hydrolyse et de déhalogénation (WOLF and MARTIN, 1975 ; DURAND and BARCELO, 1992 ; SCHEUNERT, 1992 ; MILLS and THURMAN, 1994 ; HOUOT *et al*, 1998).

Le type et la vitesse de réaction sont affectés par la quantité d'oxygène présente. Dans les sols submergés par l'eau, ou dans des poches en anaérobie localisée, les taux d'oxygène et les vitesses de diffusion sont trop faibles pour les micro-organismes en aérobie, mais la biodégradation peut quand même avoir lieu en anaérobiose où les réactions de réduction prévalent généralement. La déhalogénation est la plus importante d'un point de vue écotoxicologique. De façon similaire, l'hydrolyse biotique peut conduire à des réactions de déhalogénation.

Une équation d'ordre 2, quantifiant la croissance des populations microbiennes et fondée sur la cinétique de Monod peut être utilisée pour modéliser les dégradations biotiques. Elle exprime la cinétique de dégradation en fonction de la concentration en substrat par l'équation :

$$\frac{\partial [C]}{\partial t} = -k [B].[C]$$
(3)

avec : k, constante de vitesse

[B], concentration de la population (biomasse)

[C], concentration en substrat (herbicide)

## 2.1.2. Les dégradations abiotiques

Les transformations abiotiques comprennent principalement des réactions d'oxydo-réduction, d'hydrolyse et de photolyse. Elles sont initiées par la présence d'oxygène, de photons, de radicaux libres, d'oxygène singulet, d'oxydes métalliques dans le sol, etc. Des réactions de réduction, notamment en zones anaérobies, peuvent conduire à une réaction abiotique d'élimination des atomes de chlore présents dans la structure des pesticides.

L'hydrolyse chimique des herbicides est souvent la réaction abiotique la plus importante et peut-être un processus de dissipation significatif dans les sols, comme par exemple pour l'atrazine en milieu acide (ARMSTRONG *et al.*, 1967 ; KAUFMAN and BLAKE, 1970 ; WOLF and MARTIN *et al*, 1975 ; CHAPMAN and COLE, 1982 ; HOWARDS, 1991 ; BARRIUSO *et al.*, 1992b). Elle est généralement de type nucléophile, catalysée par les ions hydroxydes ou par l'eau. Un site électrophile (atome C de l'herbicide par exemple) est alors le site d'attaque initial, la réaction conduisant premièrement au remplacement d'un atome d'hydrogène ou d'un groupement par un groupement hydroxyle (substitution nucléophile) (ZAMY, 2004). L'hydrolyse peut avoir lieu dans l'eau des pores (catalyse homogène) ou à la surface des minéraux (catalyse hétérogène). La cinétique de ces processus chimiques dépend du pH du milieu, de la température, de la présence et du type d'argile et d'acide humique, etc., l'influence de chaque paramètre étant extrêmement complexe et difficilement quantifiable (GWO CHENLI and FELBECK, 1972 ; KHAN, 1978 ; HANCE, 1979 ; KELLS *et al.*, 1980 ; FERNANDEZ-QUINTANILLA, 1981 ; PLUST *et al.*, 1981 ; RAJU *et al.*, 1993).

Dans les systèmes aqueux purs et homogènes, les cinétiques sont principalement fonction de la structure du composé (polarité, fonctions chimiques) et des paramètres physico-chimiques classiques (température, pH). La vitesse d'hydrolyse augmente d'un facteur deux environ pour une augmentation de 10°C (RACKE *et al.*, 1997).

L'hydrolyse est généralement décrite par une cinétique d'ordre un, suivant l'équation :

$$\frac{\partial[C]}{\partial t} = -k_{\rm H} [C] \tag{4}$$

et DT 50 qui permet de définir le temps de demi vie : DT 50 =  $\frac{\ln 2}{k_{_{\rm H}}}$ 

Cette expression est en fait une simplification et  $k_H$  est une constante apparente de 1<sup>er</sup> ordre (appelée souvent constante d'hydrolyse), incluant les contributions des hydrolyses acides, basiques et neutres (LYMANN *et al.*, 1982) :

$$K_{\rm H} = k_{\rm A}[{\rm H}^+] + k_{\rm N} + k_{\rm B}[{\rm OH}^-] + \Sigma k_{\rm HAi} [{\rm HAi}] + \Sigma k_{\rm Bj} [{\rm Bj}]$$
(5)

Le 1<sup>er</sup> terme représente la catalyse acide par les ions H<sup>+</sup>.

Le 2<sup>ème</sup> terme correspond à l'hydrolyse neutre, il peut être décrit en terme de constante de 2<sup>ème</sup> ordre.

Le 3<sup>ème</sup> terme représente la catalyse basique par les ions OH<sup>-</sup>.

Les deux derniers termes de l'équation (5) reflètent la possibilité de catalyse acide/basique par des couples autres que  $H^+/OH^-$ . Ces processus peuvent avoir une contribution significative sur certaines valeurs de  $k_H$ , mais sont peu évalués en raison des difficultés expérimentales dans l'estimation des processus catalysés. Il est en effet délicat de caractériser et d'estimer l'importance spécifique des différents types de processus et les concentrations des espèces catalyseurs (acides [HA<sub>i</sub>] ou basiques [B<sub>i</sub>]) présentes dans les sols.

En raison de la nature complexe du sol et de la multiplicité des mécanismes possibles, les principes généraux manquent et les derniers termes de l'équation (5) ne sont pas souvent considérés. L'équation fréquemment utilisée est donc du  $1^{er}$  ordre, les valeurs de  $k_H$  dépendent souvent du pH.

## 2.2. Les phénomènes de sorption

Ces phénomènes régissent l'accumulation, la redistribution et la lixiviation des herbicides dans les sols (RAO and DAVIDSON, 1978; MARCHAND, 1989; BARRIUSO and CALVET, 1991; REDDY *et al.*, 1991). Ils conditionnent leur devenir en réduisant leur disponibilité vis-à-vis des diverses voies de dégradation (WEBER and MILLER, 1989). Ils

contrôlent leur disponibilité dans la solution du sol mais également leur activité en termes de bio-contrôle des mauvaises herbes (WALKER and BROWN, 1985).

Globalement, deux catégories de constituants sont impliquées dans les mécanismes de liaison de surface avec les herbicides :

- *les matières organiques du sol* (notamment les acides humiques) qui présentent des fonctions hydrophiles, lipophiles et hydrophobes, particulièrement importantes dans l'adsorption des herbicides non ioniques,
- la fraction minérale du sol comprenant :

(i) les argiles minérales qui sont plus favorables à l'adsorption de pesticides sous forme cationique. L'adsorption se fait plus facilement sur des argiles expansibles, car elles possèdent des cations hydratés impliquant une meilleure capacité d'échange.

(ii) les oxydes ou les oxydes hydratés (fer, aluminium...) qui, selon le pH du sol, sont neutres, positivement ou négativement chargés.

(iii) les complexes argiles / oxydes hydratés /matières organiques.

La teneur et la nature de la matière organique du sol jouent généralement le rôle principal et peuvent impliquer plusieurs mécanismes simultanément. Le type d'interaction dépend des propriétés moléculaires de l'herbicide (polarité, hydrophobicité, ...) et des caractéristiques des substances humiques (structure, densité, distribution, accessibilité des différents groupes fonctionnels, ...) (BARRIUSO *et al*, 1991 ; BOLLAG *et al*, 1992 ; BENOIT *et al.*, 1996). Ainsi, la matière organique naturelle est considérée comme une composante déterminante dans les processus de sorption, tout en pouvant également interagir avec les herbicides comme catalyseur dans les phénomènes de dégradation, notamment en hydrolyse ou photolyse.

La sorption des herbicides sur les matériaux organiques « frais », tels que les résidus de plantes, bien que généralement d'importance mineure par rapport à la matière organique plus humifiée, est beaucoup plus importante sur la lignine que sur les constituants cellulosiques ou protéïniques (PICCOLO *et al.*, 1992 ; BENOIT *et al.*, 1996 ; HOUOT *et al.*, 1998 ; BENOIT and PRESTON, 2000 ; CLAY *et al.*, 2000).

La composition minéralogique du sol, sa teneur en argiles (BARRIUSO and CALVET, 1991), son point de charge nulle (pzc), sa capacité d'échange cationique (CEC), son pH, sont des

propriétés qui peuvent aussi jouer un rôle important, spécialement pour les herbicides ionisés et pour un sol à faible teneur en matière organique (RAO and DAVIDSON, 1978).

La CEC d'un sol représente la combinaison des CEC des fractions minérales et organiques, et dépend de la quantité et du type d'argile mais aussi de la quantité et du degré de décomposition de la matière organique (PETER and WEBER, 1985; SPURLOCK and BIGGAR, 1994; BEKBOLET *et al.*, 1997). La « CEC minérale » est due aux argiles (tableau I.1.) alors que la CEC organique est due principalement à la dissociation des groupes carboxyles et phénoliques des matières organiques.

# 2.2.1. Le complexe adsorbant et les liaisons de surface

# 2.2.1.1. Le complexe adsorbant

L'appellation de « complexe adsorbant » inclut l'ensemble des «colloïdes » au sens large : composés humiques et minéraux. En raison du nombre de groupements fonctionnels plus ou moins dissociés suivant le pH, les composés humiques ont une capacité d'échange généralement beaucoup plus élevée que les argiles (tableau I.1.).

Parmi les argiles généralement de charge négatives « permanentes », les argiles gonflantes (montmorillonites, vermiculites) offrent le maximum de charges disposées aussi bien sur les faces externes qu'internes des feuillets. Les illites, au contraire, voient leur capacité d'échange réduite par la présence des ions K<sup>+</sup> fixés et non échangeables entre les faces internes des feuillets. Enfin, la capacité d'échange de la kaolinite, limitée aux charges des zones de rupture latérale des feuillets, est très faible et de type «variable ». Les allophanes, par contre, ont une capacité d'échange élevée, mais composée essentiellement de charges « variables » (DUCHAUFOUR, 1995). Le tableau I.1. présente quelques valeurs de CEC en milliéquivalents par 100 gramme de composé « ligand ».

Composé du complexe	CEC		
Composés humiques	200 à 500		
Argiles			
- montmorillonites	100		
- vermiculites	100 à 150		
- illites	20 à 50		
- kaolinite	5 à 10		
Allophanes	100		

Tableau I.1. Quelques valeurs de CEC en milliéquivalents pour 100 grammes

#### 2.2.1.2. Les mécanismes d'adsorption

L'adsorption initiale est généralement rapide (quelques heures) mais une période plus longue peut être nécessaire pour atteindre l'équilibre (jusqu'à quelques jours). La sorption rapide a lieu sur les sites les plus accessibles, par liaisons physiques et chimiques, alors que la sorption lente, probablement d'origine physique correspondrait à la diffusion de l'herbicide dans la matière organique (BASKARAN and KENNEDY, 1999). L'adsorption dépend de la concentration en herbicides, et donc de la teneur en eau du sol (JAMET and ROCHE, 1990) et les fortes humidités du sol peuvent favoriser la sorption sur le long terme (GAILLARDON, 1996).

#### - Les liaisons hydrophobes

L'adsorption des herbicides non ioniques sur les sols est souvent considérée comme une véritable «partition » dans la phase organique. Leur adsorption par la fraction minérale et/ou polaire est moins importante (CHIOU *et al*, 1983 ; GREEN and KARICKHOFF, 1990 ; RUTHERFORD *et al.*, 1992).

La sorption hydrophobe est considérée comme un mécanisme dépendant principalement du caractère lipophile de l'herbicide et des sites actifs hydrophobes des macromolécules de substances humiques. Cette interaction peut être caractérisée par le coefficient de distribution de l'herbicide entre l'eau et le n-octanol, l'influence de ce dernier étant alors assimilée à celle des substances humiques (SENESI, 1992).

$$K_{\rm ow} = \frac{[C]oct}{[C]aq}$$
(6)

avec :  $K_{ow}$ , coefficient octanol-eau (mol.L<sup>-1</sup> octanol / mol.L<sup>-1</sup> eau)

Les valeurs de  $K_{ow}$  sont généralement proportionnelles à la solubilité de l'herbicide dans l'eau. Des corrélations avec les coefficients de partage solide/liquide  $K_{oc}$  (cf. ci-dessous) ont été proposées (LYMANN *et al.*, 1982 ; MARCHAND, 1989). Elles sont considérées comme étant une première approximation utile pour la prédiction du comportement des herbicides non ioniques (CHIOU *et al.*, 1983, CHIOU, 1990), les plus faibles d'entre elles étant observées pour les herbicides les plus hydrophiles.

#### - Les liaisons physico-chimiques

Les liaisons de forte énergie (chimisorption), regroupent :

- *(i) les liaisons « hydrogène »,* dues à la présence de nombreux groupes fonctionnels contenant des atomes d'oxygène et des groupes hydroxyles,
- (ii) les liaisons covalentes, issues de réactions de catalyse chimique, photochimique ou enzymatique, conduisent à l'incorporation stable, souvent irréversible, de l'herbicide dans les substances humiques (SENESI, 1992).

Les liaisons de faibles énergies (physisorption) comprennent :

- *(i) les liaisons de Van Der Waals* qui agissent à courte distance, par attractions (directes ou induites) dipolaires, éventuellement en addition des forces de liaison plus fortes,
- (ii) les échanges de ligand, dont les mécanismes d'adsorption impliquent le remplacement par l'herbicide des molécules d'eau d'hydratation ou de ligands associés à la matière organique du sol.

Les interactions électrostatiques regroupent :

 - (i) les liaisons ioniques qui s'appliquent seulement aux herbicides ionisables impliquent les groupes minéraux et/ou organiques (fonctions carboxyle, hydroxyle, phénolique ionisées des substances humiques),

- *(ii) les transferts de charges* liés à la présence dans les substances humiques de fonctions, soit déficitaires, soit excédentaires en électrons, entraînent la possible formation de complexes (SENESI, 1992).

#### 2.2.1.3. L'influence de la matière organique dissoute (MOD)

Les teneurs en matières humiques dissoutes dans l'eau, particulièrement les acides fulviques, jouent également un rôle important, en raison de leur capacité de complexation plus ou moins forte avec un grand nombre d'herbicides. Les caractéristiques de ces interactions sont similaires à celles trouvées avec la matière organique du sol, mais sont plus limitées car les substances humiques dissoutes sont en général de nature plus polaire et de plus petites tailles que les matières organiques des sols. Par des phénomènes d'adsorption physique, mais aussi par des liaisons chimiques plus fortes, ces complexations peuvent avoir pour effet d'augmenter la solubilité apparente dans l'eau des herbicides peu ou pas solubles (L'HOPITAULT et POMMERY, 1982; KILE and CHIOU, 1989; CHIOU, 1990) et parallèlement de diminuer leur adsorption sur les particules du sol. Les matières organiques dissoutes d'agent accélérant la mobilité des herbicides dans les sols (BARRIUSO *et al.* 1992a; BASKARAN *et al.*, 1994).

## 2.2.2 Le coefficient d'adsorption Koc

La capacité d'adsorption d'un herbicide dissous sur un substrat solide est représentée par son coefficient de partage entre ces deux phases. Les isothermes d'adsorption peuvent être de trois types (Figure I.2.).



Figure I.2. Les trois types d'isotherme d'adsorption, d'après GILES et al., 1960

L'isotherme de type C (linéaire) permet d'obtenir, par la pente, une constante d'adsorption appelée « coefficient de partage sol/eau »  $K_d$ . L'isotherme de sorption de type L est la plus fréquemment observée lors de l'adsorption des herbicides par les sols, qui sont un mélange hétérogène d'adsorbants. Ce type d'isotherme reflète la sorption de l'herbicide par plusieurs surfaces. L'isotherme de type S est caractéristique de sols essentiellement argileux. L'équation de Freundlich est la plus appropriée pour décrire les isothermes de type S et L. Elle s'exprime par l'équation :

$$C_{Se} = K_f C_{Le}^{1/n} \qquad \text{ou} \qquad \log C_{Se} = \frac{1}{n} \log C_{Le} + \log K_f$$
(7)

avec :  $C_{Se}$ , concentration en phase adsorbée à l'équilibre (µg adsorbé / g sol)  $C_{Le}$ , concentration en phase dissoute à l'équilibre (mg / l solution) 0,7 < 1/n < 1,1

La détermination des coefficients  $K_f$  et 1/n est généralement effectuée à l'aide de cinq (au minimum) concentrations initiales différentes.

Dans ce système d'unités, la constante de Freundlich  $K_f$  représente la quantité de pesticide adsorbé pour une concentration d'équilibre de 1 mg/l et n quantifie l'intensité de l'adsorption qui reflète l'influence de la concentration de pesticide dans l'eau sur l'adsorption (CHIOU, 1990). Dans le cas où n = 1, l'unité de  $K_f$  équivaut à une masse de pesticides adsorbée par unité massique de sol divisée par une concentration de pesticides en solution. La dimension résultante est un volume de solution par unité massique de sol. L'unité « cm<sup>3</sup>/g » est fréquemment utilisée dans ce domaine d'application.

De nombreux travaux sur les herbicides montrent que la teneur en carbone organique est souvent le paramètre le mieux corrélé à la capacité d'adsorption (RAO and DAVIDSON, 1978; LYMANN *et al.*, 1982 ; WEBER and MILLER, 1989 ; BARRIUSO and CALVET, 1991). Un coefficient de 1,724 (%MO = %CO \* 1,724) est souvent utilisé comme facteur de conversion entre le Carbone Organique (CO) et la Matière Organique (MO).

Les processus d'adsorption sont donc communément définis par le coefficient de distribution  $K_{oc}$  qui correspond au rapport de la quantité adsorbée  $K_{f}$  par unité de carbone organique (en poids) dans le sol :

$$K_{\infty} = \frac{K_{f}}{\% CO} *100$$
(8)

 $K_{oc}$  est généralement exprimé en cm<sup>3</sup>/g, comme  $K_f$  (pour n=1), puisque le % de carbone organique est une valeur adimensionnelle.

Toutefois, la corrélation ( $K_f$  / %CO) semble être généralisable seulement pour les molécules non ioniques (CHIOU, 1990 ; BARRIUSO and CALVET, 1991), dont l'adsorption résulte principalement des interactions avec les sites hydrophobes (non polaires) de la matière organique. Pour les solutés ionisables, les isothermes de sorption dépendent en plus du pH de la solution, de la composition minéralogique et de sa charge. Les herbicides acides sont généralement anioniques à pH naturel et s'adsorbent moins intensément.

# 2.2.3 Les phénomènes de désorption

Une des questions majeures reste la capacité de réversibilité des processus d'adsorption. Les composés adsorbés peuvent-ils être considérés comme définitivement inactifs en restant, par exemple, incorporés aux polymères humiques, ou alors sont-ils momentanément inactifs en représentant alors une source de contamination par relargage (SENESI, 1992) ?

Ces phénomènes de désorption, bien que fondamentaux, ont été bien moins étudiés que les phénomènes d'adsorption. Extrêmement variables et complexes, ils dépendent, comme l'adsorption, du sol, de ses teneurs en matière organique et en fractions minérales et évidemment des pesticides concernés (GAILLARDON, 1997; BASKARAN and KENNEDY, 1999).

# 3. LES PHENOMENES DE LIXIVIATION

Le transfert des herbicides dans les sols est principalement gouverné par l'écoulement d'eau. Il est donc indispensable de définir et de caractériser les paramètres hydriques et hydrodynamiques des sols.

# 3.1. Les transferts hydriques

Le sol est un système hétérogène tri-phasique (phases solide, liquide et gazeuse). Les constituants élémentaires sont des particules solides dont la distribution en différentes classes granulométriques (argile, limon, sable, gravier) définit la texture du sol et sert de base à une classification des sols (Figure I.3.).

Argile	Limon		Sal	ble	Gravier
		Fin		Grossier	
0,00	2 (	0,02	0	,2 2	?0 mm

*Figure I.3. : Texture des sols suivant les diamètres des particules (Classification de la Société Internationale de Science du Sol)* 

L'analyse granulométrique a pour but de quantifier la texture des sols. La manière dont sont associés ces différents constituants élémentaires définit la structure du sol. La conséquence la plus générale de l'organisation structurale d'un horizon de sol est l'existence d'une fraction du volume de sol non occupée par la matrice solide mais par l'air ou l'eau : l'espace poral.

L'eau est toujours présente dans le milieu poreux en plus ou moins grande quantité. Elle est décrite en fonction de son degré de liaison avec les agrégats. Classiquement trois grandes formes ou états de l'eau dans le milieu poreux sont distinguées : (i) l'eau adsorbée ou eau de constitution qui fait partie de la composition chimique de la matrice solide et qui n'est pas mobilisable, (ii) l'eau de rétention pour laquelle l'action de la pesanteur est insuffisante pour vaincre les forces capillaires, et donc permettre un mouvement par gravité, et (iii) l'eau libre ou de gravité qui est mobilisable sous l'effet de la pesanteur (LEHMANN, 1996).

La phase gazeuse est généralement un mélange d'air et de vapeur d'eau, dont la quantité présente varie en fonction des échanges avec l'extérieur, de la condensation et de la vaporisation dans le milieu poreux.

Généralement, l'écoulement sous forme liquide de l'eau est le mode dominant dans les sols non saturés, la contribution de la diffusion de vapeur au mouvement global pouvant être négligée, sauf en milieu aride ou semi-aride.

## 3.1.1. L'eau dans le sol : l'aspect énergétique

La description des transferts hydriques dans les sols est fondée sur des hypothèses simplificatrices dans l'analyse des mouvements de l'eau dans les pores. Elles permettent d'obtenir des expressions et valeurs numériques décrivant un transport global (HILLEL, 1988). Elles considèrent par exemple des milieux poreux, isotropres, homogènes et isothermes, des phases liquides et solides indéformables et incompressibles, des écoulements laminaires, sans effets de bord ou écoulement préférentiels, etc.

Dans le sol, l'eau est soumise à plusieurs champs de forces et son potentiel est principalement relié à la gravité, à l'attraction par la matrice solide, et à la présence d'ions en solution. La circulation de l'eau est généralement admise comme étant suffisamment lente pour négliger son énergie cinétique et ne considérer que son énergie potentielle comme phénomène déterminant. L'énergie potentielle totale (ou potentiel hydrique total)  $h_t$ , exprimée par unité de poids, est la charge hydraulique H.

Le potentiel hydrique total se décompose en :  $h_t = h_g + h_o + h_m$ .

-  $h_g$  est le potentiel gravitaire, qui dépend de la hauteur relative entre un point déterminé du sol et un niveau de référence (z = 0). Il est indépendant de la composition chimique et de la pression de l'eau.

-  $h_o$  est le potentiel osmotique, qui correspond à la partie d'énergie potentielle de l'eau en présence d'électrolytes dans la phase liquide par rapport à l'eau pure. Lorsque la solution du sol est peu concentrée,  $h_o$  est négligeable par rapport aux autres composantes de  $h_t$ .

-  $h_m$  (ou h) est le potentiel de pression (ou potentiel matriciel), généralement négatif, qui résulte des forces capillaires et des forces d'adsorption sur les parties solides et qui diminue la pression de l'eau  $P_w$  par rapport à la pression de l'eau libre  $P_o$ .

En général,  $h_o$  est négligé et  $h_t$  considéré comme la résultante des deux niveaux d'énergie : le potentiel gravitaire ( $h_g$ ) et le potentiel matriciel ( $h_m$ ). En conditions naturelles, le sol est le plus fréquemment non saturé. La plus grande partie de l'eau échappe à la gravité et c'est alors le potentiel matriciel qui détermine principalement la circulation de l'eau dans le sol.

Le terme de succion matricielle est souvent employé pour qualifier le potentiel matriciel. C'est un moyen détourné pour éliminer le signe négatif qui caractérise la pression de l'eau dans le sol. Cette succion prend les dimensions d'une pression ou d'une charge hydraulique (BASTET, 1999).

La succion matricielle ( $P_o$ - $P_w$ ) est inversement proportionnelle à la taille des pores, (assimilée à des tubes cylindriques). Elle est donnée par la loi de *LAPLACE* :

$$P_{o} - P_{w} = (2 \cdot \gamma) / r$$
(9)  
avec : r, rayon de courbure du ménisque, assimilé à celui du capillaire (L)

 $\gamma$ , tension à l'interface liquide-vapeur (M.T<sup>-2</sup>), pour l'eau à 20°,  $\gamma = 72.10^{-3}$ Nm<sup>-1</sup>

L'énergie à appliquer pour enlever l'eau d'une gamme de pores (à partir d'un rayon r) est évaluée par une équivalence à la hauteur h de la colonne d'eau, soit :

$$h_{m} = h = (P_{o} - P_{w}) / (\rho_{w} \cdot g)$$
avec :  $\rho_{w}$ , masse volumique de l'eau (ML<sup>-3</sup>)
g, accélération de la pesanteur (LT<sup>-2</sup>)
(10)

Le logarithme décimal de cette hauteur d'eau équivalente (en cm) est appelé pF (« potentiel of free energy »). La force de succion du sol pour l'eau s'exprime, soit en bar (ou kPa), soit par le pF =  $\log_{10} h_m$  (1bar = 100 kPa = 1000 cm d'eau = pF 3).

Rapport-gratuit.com Le numero 1 mondial du mémoires

#### 3.1.2. Les transferts hydriques

La configuration réelle du sol implique des vitesses et des mouvements de fluide trop compliqués pour être décrits dans leurs détails microscopiques. Ils sont associés à un terme de vecteur de vitesse d'écoulement macroscopique, le sol étant traité comme un milieu uniforme et l'écoulement comme réparti sur toute la section.

## 3.1.2.1. Description de l'écoulement en milieu saturé

En milieu saturé, la loi de DARCY s'exprime par l'équation :

$$q = Ks. \frac{\Delta H}{e}$$
 loi de DARCY (11)  
avec : K<sub>s</sub>, conductivité hydraulique en milieu saturé (LT<sup>-1</sup>)  
q, flux hydrique ou débit spécifique (LT<sup>-1</sup>)  
e, épaisseur du sol (L)

Pour un écoulement mono-directionnel vertical, nous pouvons écrire :

$$q = -K_{s} \frac{\partial H}{\partial z}$$
(12)

#### 3.1.2.2. Description en milieu non saturé : Equation d'écoulement de RICHARDS

La circulation de l'eau est beaucoup plus lente et complexe dans ce cas, du fait de la présence d'air qui modifie les processus d'écoulement. Ceci donne alors lieu à des variations du potentiel matriciel et de la teneur en eau, impliquant des relations complexes entre les paramètres hydrodynamiques, conductivités hydrauliques et propriétés de rétention en eau.

Les principes généraux d'écoulement en milieu saturé, et notamment l'équation de *DARCY*, sont aussi appliqués, avec cependant l'état hydrique caractérisé par la teneur en eau ( $\theta$ ) et le potentiel matriciel (h), qui deviennent déterminants.

L'équation utilisée dans l'approche mécaniste est celle de *RICHARDS*, obtenue en associant l'équation de *DARCY* généralisée (q = - K( $\theta$ ) grad H ) à celle de continuité (ou conservation de la masse).

Pour un écoulement mono-directionnel vertical, elle s'écrit :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( K(\theta) \frac{\partial h}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} K(\theta)$$
(13)

ou

$$C(\theta)\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}(K(\theta), \frac{\partial h}{\partial z}) - \frac{\partial}{\partial z}K(\theta)$$
(14)  
avec 
$$C(\theta) = \frac{d\theta}{dh}$$
(L<sup>-1</sup>)

La capacité capillaire  $C(\theta)$  traduit la capacité d'un sol a libérer ou emmagasiner de l'eau sous une variation de la pression dh. La présence des fonctionnelles  $K(\theta)$  et  $C(\theta)$  et leurs variations avec la pression ou la teneur en l'eau du sol, confère à l'équation de *RICHARDS* (Equ. 14) un caractère fortement non linéaire.

Ces formules ne tiennent pas compte des phénomènes d'hystérésis qui restent une des principales sources de difficulté pour la résolution de cette équation.

#### 3.1.2.3. Quantification des flux à partir du bilan hydrique

En considérant un élément de volume de sol de section unitaire ( $\Delta V = \Delta z$ ) où la teneur en eau varie de  $\Delta \theta$  pendant un intervalle de temps  $\Delta t$ , l'équation de conservation de masse (ou équation de continuité) s'écrit, entre deux profondeurs  $z_1$  et  $z_2$ , et en absence de termes sources ou puits :

$$q_{z1} = q_{z2} - \frac{\Delta S}{\Delta t}$$
(15)

avec :  $\Delta S$ , variation du stock d'eau (L) dans la tranche de sol comprise entre  $z_1$  et  $z_2$ 

Ainsi, le bilan d'eau sur le profil de sol compris entre la surface  $(z_1=0)$  et une cote z quelconque, mais supérieure à la profondeur d'enracinement (Figure I.4.) s'écrit :





#### Figure I.4. : Bilan hydrique

#### Le drainage

Le drainage D peut être déterminé à partir de la loi de *DARCY*, en intégrant cette relation sur un intervalle de temps  $\Delta t$ . En orientant l'axe des z positivement vers le haut, D est négatif si le mouvement de l'eau s'oriente vers le bas. Une remontée d'eau par capillarité dans le profil se traduit par une valeur positive de D.

# La pluie et l'irrigation

P est la pluie et l'irrigation tombant sur sol couvert ou non. En effet, les plantes au développement foliaire important comme la canne à sucre peuvent intercepter une quantité non négligeable de pluie qui s'évapore alors sans avoir atteint le sol.

# L'ETR calculée à partir de l'évapotranspiration potentielle

Une partie de l'eau qui pénètre dans le sol est évaporée dans l'atmosphère soit directement soit par l'intermédiaire des plantes : l'ensemble de ces pertes constitue l'évapotranspiration. On distingue :

 l'évapotranspiration potentielle (ETP) qui est le pouvoir évaporant de l'atmosphère sur un sol avec couvert végétal quand les conditions d'humidité du sol ne sont pas limitantes pour la consommation de la plante. On la calcule à l'aide de formules empiriques (comme celles de *TURC* ou de *THORNTHWAITE*) ou à base physique (comme celle de *PENMAN-MONTEIH*). L'évapotranspiration réelle (ETR) qui correspond à la perte en eau d'un sol quand l'eau vient à manquer. Elle est fonction de la plante, de l'ETP et de la quantité d'eau présente dans le sol.

# 3.1.3. Caractérisation hydrodynamique des sols

L'approche mécaniste permettant de prévoir les flux hydriques (et le transport subséquent des solutés) dans les sols nécessite la connaissance des propriétés de rétention en eau et de conduction hydraulique en milieu non saturé. La lourdeur des expérimentations *in situ* et les difficultés à obtenir ces paramètres limitent souvent leurs réalisations. De plus les variabilités souvent importantes observées *in situ* posent alors le problème de leur représentativité à plus grande échelle, comme celle du bassin versant.

Afin d'éviter ces difficultés, une alternative fréquente consiste à utiliser des fonctions de pédo-transfert (FPT), qui permettent d'estimer ces propriétés hydrodynamiques à partir de corrélations avec d'autres paramètres du sol plus facilement accessibles.

Ce sont généralement des modèles empiriques fondées sur des équations linéaires relativement simples et dont la forme analytique résulte d'un processus d'optimisation du nombre et de la nature des paramètres des sols pris en compte en termes de variances, sans qu'aucune hypothèse mécaniste ne soit posée. Un grand nombre de FPT, avec différents concepts ou données d'entrée, a été développé.

Alors que des différences considérables peuvent exister entre les FPT en termes de données d'entrée, toutes les équations utilisent au moins la composition élémentaire du milieu (granulométrie/texture) (VEREECKEN *et al.*, 1989; BRUAND et BASTET, 2002). L'augmentation du nombre de paramètres pris en compte dans les données d'entrée améliore généralement les prévisions (SCHAAP *et al.*, 1998 a, b).

Cependant, la performance des FPT dépend fortement des données utilisées pour leur calage et aucune d'entre elles n'est réellement généralisable. En effet, elles ne nécessitent pas toutes les mêmes données d'entrée, ne prédisent pas toutes les mêmes paramètres et sont définies et calées à partir de différentes données (hydrauliques et basiques) du sol, souvent déterminées par des protocoles expérimentaux différents.

Elles ne produisent donc que des paramètres hydrodynamiques moyens, généralement pour chaque classe de texture, sans tenir compte de plusieurs autres caractéristiques, telles que des minéralogies ou structures particulières du sol, pouvant se retrouver dans certaines conditions climatiques et situations géographiques (TOMASELLA and HODNET, 1997 ; HODNET and TOMASELLA, 2002).

Enfin, les FPT sont utilisées pour estimer des paramètres de terrain, alors qu'elles se basent souvent sur des données déterminées en laboratoire et sur des échantillons de sols remaniés.

## 3.1.3.1. Les propriétés de rétention en eau

Si une pression inférieure à la pression atmosphérique est appliquée à l'eau, l'écoulement de l'eau ne se produit qu'à partir d'une valeur de pression pour laquelle le pore le plus grand se vide. Cette pression critique est appelée « pression d'entrée d'air ». Au fur et à mesure que cette pression décroît (ou augmente en valeur absolue), la quantité d'eau drainée devient plus importante et un nombre de pores de plus en plus petits se vident et la quantité d'eau dans le sol diminue.

Les propriétés de rétention en eau consistent donc à établir les relations entre les quantités d'eau contenue dans le sol et les potentiels matriciels. Elles se traduisent par une courbe caractéristique appelée courbe de rétention en eau dont la forme peut être très différente d'un sol à l'autre (BASTET, 1999).

Les FPT peuvent être regroupées en deux ensembles, selon que l'on estime ponctuellement ou de façon continue la teneur en eau ( $\theta$ ) retenue en fonction du potentiel (h).

Dans le premier cas, les FPT permettent d'estimer la teneur en eau en fonction des caractéristiques du sol à des valeurs particulières de potentiel. De nombreuses FPT de ce type ont été proposées et elles concernent souvent les teneurs en eau aux valeurs de potentiels à la capacité au champ ( $\theta_{FC}$ ) et au point de flétrissement ( $\theta_f$ ).

Dans le second cas, les FPT permettent d'estimer les paramètres d'ajustement d'expressions analytiques décrivant de façon continue les courbes de rétentions en eau h( $\theta$ ) (VEREECKEN *et al.* 1989 ; BRUAND et BASTET, 2002).

Plusieurs expressions ont été proposées mais la plupart d'entre elles sont mathématiquement trop compliquées pour être utilisées facilement, notamment dans les équations estimant les conductivités hydrauliques. Les deux les plus utilisées, du fait de leur relative simplicité, sont celles de VAN GENUCHTEN (1980) et BROOKS and COREY (1964). La majorité des études ont porté sur la première.

#### L'équation de VAN GENUCHTEN (VG)

Même si plusieurs paramètres de ce modèle ont une signification physique, le formalisme proposé ne repose sur aucune base physique. Il s'agit d'une expression analytique, dérivable sur tout le domaine de teneur en eau et suffisamment flexible pour rendre compte de la gamme de variation de courbes de rétention en eau enregistrée dans différents sols (BRUAND et BASTET, 2002). Les fortes variations des paramètres du modèle indiquent qu'il peut y avoir un nombre important de courbes différentes pour une même classe texturale.

Soit « Se » le degré de saturation effective ou la teneur en eau réduite ( $0 \le 1$ )

$$Se = \frac{\theta - \theta_{r}}{\theta_{S} - \theta_{r}} = \frac{1}{1 + (\alpha |h|)^{n})^{m}} \qquad \text{pour } h < 0 \tag{16}$$

avec:  $\theta$ , teneur volumique en eau (L<sup>3</sup>L<sup>-3</sup>)  $\theta_s$  et  $\theta_r$ , teneurs en eau à saturation et résiduelle respectivement (L<sup>3</sup>L<sup>-3</sup>) h, potentiel matriciel (L)  $\alpha$ , paramètre d'ajustement de l'équation (L<sup>-1</sup>), n (-) et m (-), deux paramètres d'ajustement de l'équation Plusieurs formes de ce modèle existent (VEREECKEN et al., 1989)

- Modèle 1 : Se =  $(1 + (\alpha |h|)^n)^{-m}$  équation de VG
- Modèle 2 : Se =  $(1 + (\alpha |h|)^n)^{-1+1/n}$  équation de MUALEM (1976)
- Modèle 3 : Se =  $(1 + (\alpha |\mathbf{h}|)^n)^{-1+2/n}$  équation de BURDINE (1953)
- Modèle 4 : Se =  $(1 + (\alpha |h|)^n)^{-1}$  équation de BRUTSAERT (1966)

Parmi ces équations, la plus utilisée est celle de *MUALEM*, qui utilise quatre paramètres ( $\theta_s$ ,  $\theta_r$ ,  $\alpha$ , n), m étant égal à 1-1/n (HODNET et TOMASELLA, 2002).

- $\theta_r$  est la teneur en eau résiduelle : elle correspond à la valeur pour laquelle, le flux d'eau liquide devient voisin de 0 parce que les films d'hydratation sont trop fortement adsorbés sur le solide. Elle dépend de la surface spécifique, et est corrélée positivement à la teneur en argile.
- $\theta_s$  est la teneur en eau à saturation : contrairement à  $\theta_r$ , il s'agit d'une variable qui peut être mesurée expérimentalement.
- Le paramètre α est un facteur d'échelle. De faibles valeurs de α indiquent un faible changement de la teneur en eau pour une diminution de h, ce qui est le cas généralement dans les sols fins. De fortes valeurs de α indiquent un changement soudain et important de la teneur en eau, avec des pores se vidant sous de petites dépressions, généralement le cas des sols plus sableux et structurés.
- Le paramètre n est un facteur de forme de la courbe. De fortes valeurs de n indiquent une courbe de forte pente, avec une rapide diminution de la teneur en eau pour une diminution de h. Si la valeur de n est faible, le changement de la teneur en eau est plus graduel.
#### L'équation de BROOKS et COREY (BC)

Un modèle également utilisé est celui de BROOKS and COREY (1964). Les classes de texture sont les propriétés du sol les plus sensibles affectant les paramètres de cette équation (VEREECKEN *et al.*, 1989), qui s'écrit :

$$Se = \frac{\theta - \theta_{r}}{\theta_{S} - \theta_{r}} = (\frac{h_{a}}{h})^{\lambda} = (\alpha |h|)^{-\lambda} \quad \text{pour } \alpha h < 1 \quad (17)$$
  
Se = 1 
$$\text{pour } \alpha h > 1$$

avec : h<sub>a</sub>, potentiel matriciel d'entrée d'air (L)

 $\lambda$ , paramètre caractéristique de la distribution de la tailles des pores (-)

 $\alpha = 1/h_a$ , paramètre dont l'inverse correspond à la pression d'entré d'air (L<sup>-1</sup>)

## 3.1.3.2. La conductivité hydraulique

Les FPT peuvent être regroupées en deux ensembles selon qu'il s'agit de définir (i) la conductivité hydraulique à saturation (K<sub>s</sub>) ou (ii) les paramètres d'un modèle de courbe décrivant les variations de K en fonction de h ou de  $\theta$  en milieu non saturé (TOMASELLA, and HODNET, 1997).

#### La conductivité hydraulique à saturation : K<sub>s</sub>

Les FPT intègrent généralement les notions de la composition élémentaire (granulométrie, densité apparente, teneur en matière organique, ...) ainsi que de la porosité. Les variations de K<sub>s</sub> sont reliées principalement aux pores de grandes dimensions (pores d'origine biologique, pores résultants de l'assemblage d'éléments structuraux, ...), bien plus qu'à ceux de la matrice (micropores résultant de l'assemblage des particules élémentaires) (FRANZEIMEIER, 1991). Le concept de « porosité efficace »  $\phi_e$  permet de prendre en compte ce paramètre, en considérant l'équation :

$$K_{S} = b \phi_{e}^{a}$$
(18)

avec : a et b, paramètres empiriques

 $\phi_{e}$ , porosité efficace = porosité totale-teneur en eau à la capacité au champ

Les paramètres a et b, sont variables selon les sols étudiés. Ils indiquent que, malgré une proportion élevée des variations de K<sub>s</sub> pouvant être expliquée par  $\phi_e$ , l'architecture porale de l'espace (connectivité, tortuosité) est également à l'origine de ces variations (BRUAND et BASTET, 2002).

#### *La conductivité hydraulique en milieu non saturé :* $K(\theta)$ *ou K(h)*

Plusieurs tentatives ont été entreprises pour formuler des relations mathématiques simples capables de décrire K( $\theta$ ) (VEREECKEN *et al.*, 1990). Le modèle de MUALEM (1976) est le plus utilisé. Son expression mathématique est la suivante :

$$K(\theta) = K_{s}. K_{r}$$

$$Kr = Se^{L}.(\frac{f(Se)}{f(1)})^{2}$$

$$avec \quad f(Se) = \int_{0}^{Se} \frac{1}{h(x)} dx$$
(19)

avec : K<sub>r</sub>, conductivité hydraulique relative K<sub>s</sub>, conductivité hydraulique à saturation L, paramètre de connection porale estimé à 0,5 pour les sols

Les équations de  $K(\theta)$  considèrent  $K_S$  comme un paramètre bien défini. Cependant, alors que les propriétés texturales des sols, généralement moins variables, ont un effet dominant sur  $K(\theta)$  dans les sols plus secs, la conductivité hydraulique proche et à saturation est conditionnée essentiellement par les propriétés structurales des sols pouvant être caractérisées par des variabilités plus importantes sur le terrain.

Seules les deux équations les plus utilisées pour modéliser les conductivités hydrauliques en milieu non saturé sont présentées ci-dessous. Elles consistent à utiliser l'expression de K<sub>r</sub> en y introduisant les équations de VG ou de BC pour les propriétés de rétention. Plusieurs études montrent qu'il est délicat de trouver une équivalence entre ces deux modèles (LEHMANN, 1996).

(i) En substituant l'équation de la courbe de rétention de VG-MUALEM (m = 1-1/n), dans l'expression de K<sub>r</sub>, l'intégration conduit à l'expression suivante pour  $K(\theta)$ :

$$K(\theta) = Ks.(Se)^{L} (1 - (1 - (Se)^{1/m})^{m})^{2}$$
(20)

Les tableaux I.2. et I.3. présentent, pour deux analyses différentes sur les douze principaux types de sols de la classification du Département Nord-Américain de l'agriculture, les paramètres moyens de l'équation de MUALEM-VG caractérisant les propriétés de rétention en eau et de conduction hydraulique.

			Paramètres de rétention						Paramètres de conduction			
		Ν	$\rho_{s}$	$\theta_{\mathbf{r}}$	$\theta_{s}$	α	n	Ν	$\rho_{s}$	Ks		
			g/cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>	/cm <sup>3</sup>	cm <sup>-1</sup>			g/cm <sup>3</sup>	cm/j		
Sable :	Sand	308	1,53	0,053	0,375	0,035	3,162	253	1,53	645,65		
	Loamy sand	205	1,52	0,049	0,390	0,035	1,738	167	1,53	104,71		
	Loam	249	1,37	0,061	0,399	0,011	1,479	113	1,42	12,02		
Limon :	Sandy loam	481	1,46	0,039	0,387	0,027	1,445	314	1,55	38,02		
	Silt loam	332	1,28	0,065	0,439	0,005	1,660	135	1,42	18,20		
	Sandy clay loam	181	1,57	0,063	0,384	0,021	1,318	135	1,59	13,18		
	Silty clay loam	89	1,32	0,09	0,482	0,008	1,514	40	1,36	11,22		
	Clay loam	150	1,42	0,079	0,442	0,016	1,413	62	1,44	8,13		
	Silt	6	1,33	0,05	0,489	0,007	1,660	3	1,39	43,65		
	Clay	92	1,39	0,098	0,459	0,015	1,259	60	1,4	14,79		
	Sandy clay	12	1,59	0,117	0,385	0,033	1,202	10	1,6	11,48		
Argile :	Silty clay	29	1,36	0,111	0,481	0,016	1,318	14	1,33	9,55		

Tableau I.2. : Valeurs moyennes des paramètres de l'équation de VG- MUALEM,pour douze classes de sols d'après SCHAAP et LEIJ (1998)

*N* : nombre d'échantillons

Tableau I.3. : Valeurs moyennes des paramètres de l'équation de VG- MUALEM,pour douze classes de sols d'après CARSEL and PARRISH (1988)

		Ks	$\theta_{s}$	$\theta_{\mathbf{r}}$	α	n
		cm/j	cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	cm <sup>-1</sup>	
Sable :	Sand	712,8	0,43	0,045	0,145	2,68
	Loamy sand	350,2	0,41	0,057	0,124	2,28
	Sandy loam	106,1	0,41	0,065	0,075	1,89
Limon :	Loam	24,96	0,43	0,078	0,036	1,56
	Silt	6	0,46	0,034	0,016	1,37
	Silt loam	10,8	0,45	0,067	0,02	1,41
	Sandy clay loam	31,44	0,39	0,1	0,059	1,48
	Clay loam	6,24	0,41	0,095	0,019	1,31
	Silty clay loam	1,68	0,43	0,089	0,01	1,23
	Sandt clay	2,88	0,38	0,1	0,027	1,23
	Silty clay	0,48	0,36	0,07	0,005	1,09
Argile :	Clay	4,8	0,38	-0,068	0,008	1,09

LE NUMERO I MONDIAL DU MÉMOIRES

(ii) En substituant l'équation de la courbe de rétention de BC dans l'expression de K<sub>r</sub>, nous pouvons écrire :

$$K(\theta) = Ks Se^{(L+2+(2/\lambda))}$$
(21)

RAWLS *et al* (1982) a établi les paramètres de ce modèle pour les classes granulométriques des sols décrits par le Département Nord-Américain de l'agriculture (tableau I.4.).

Tableau I.4. : Valeurs moyennes des paramètres du modèle M-BC pour douze classes de sols d'après RAWLS et al (1982)

		Ks	$\theta_{s}$	$\theta_{\mathbf{r}}$	α	λ
		cm/j	cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	cm <sup>-1</sup>	(-)
Sable :	Sand	504	0,417	0,02	0,138	0,592
	Loamy sand	146,6	0,401	0,035	0,115	0,474
	Sandy loam	62,16	0,412	0,041	0,068	0,322
Limon :	Loam	16,32	0,434	0,027	0,09	0,22
	Silt loam	31,68	0,486	0,015	0,048	0,211
	Sandy clay loam	10,32	0,33	0,068	0,036	0,25
	Clay loam	5,52	0,39	0,075	0,039	0,194
	Silty clay loam	3,6	0,432	0,04	0,031	0,151
	Sandt clay	2,88	0,321	0,109	0,034	0,168
	Silty clay	2,16	0,423	0,056	0,029	0,127
Argile :	Clay	1,44	0,385	0,09	0,027	0,131

## 3.2. Les transferts d'herbicides

Dans les sols structurés, les transferts d'herbicides sont souvent caractérisés par des phénomènes non linéaires, liés aux processus d'interactions entre les trois phases présentes dans un sol. On ne prend souvent en compte que les interactions à l'interface solide-liquide (approximation pas forcément justifiée dans notre contexte où les températures sont élevées et où les phénomènes de volatilisation ne sont peut-être non négligeables), qui sont régies par trois phénomènes principaux :

- l'écoulement de l'eau, en conditions saturée et non saturée, véhicule l'herbicide dissous et dépend des propriétés hydrodynamiques du sol ;
- les lois d'équilibre des herbicides entre le solide et l'eau permettent d'avoir accès aux quantités de soluté réellement ou potentiellement lixiviables et sont liées essentiellement aux propriétés physiques des sols et à la nature des surfaces solides (pour un herbicide donné);
- les lois cinétiques de dégradation des herbicides permettent d'avoir accès aux temps de séjour et sont essentiellement liées aux propriétés microbiologiques et chimiques des sols (pour un herbicide donné).

## 3.2.1. Expression des flux

Les herbicides se déplacent à travers le sol principalement sous l'effet de la convection et de la dispersion mécanique, à laquelle s'ajoute la diffusion moléculaire. L'effet combiné de la dispersion et de la diffusion moléculaire est généralement décrit par le terme de la dispersion hydrodynamique, ou coefficient hydrodynamique  $D_h$  (DUWIG, 1998). Le transport des herbicides dans un milieu poreux s'exprime par l'addition des trois principaux flux suivants : convection, diffusion et dispersion mécanique.

### 3.2.1.1. Flux de convection

Le flux de convection s'exprime selon l'équation :

 $J_c = q \cdot C_L \tag{22}$ 

avec : q, flux hydrique dans le sol  $(LT^{-1})$ 

 $C_L$ , concentration de l'herbicide dans la phase liquide (ML<sup>-3</sup>)

#### 3.2.1.2. Flux de diffusion

Le flux de diffusion s'exprime selon l'équation :

$$J_{diff} = -D \operatorname{grad} C_{L}$$
<sup>(23)</sup>

D est le coefficient de diffusion moléculaire dans le milieu poreux. Il dépend du coefficient de diffusion moléculaire dans la phase liquide ( $D_0$ ), de la tortuosité du milieu et des interactions du soluté avec la phase solide.

#### 3.2.1.3. Flux de dispersion mécanique

Le flux de dispersion s'exprime selon l'équation :

$$J_{dm} = -D_m \operatorname{grad} C_L \tag{24}$$

La dispersion mécanique est due à la variation de la vitesse du fluide dans les pores. Dans le cas d'un écoulement laminaire, la valeur de la vitesse est une fonction parabolique de la distance par rapport à l'axe du pore. Elle est également variable d'un pore à l'autre en raison des différences de géométrie et d'orientation.

#### 3.2.2. Equation du transport en milieu saturé

En considérant le flux total  $J_t = J_c + J_{diff} + J_{dm}$ , l'équation de conservation de la masse conduit à (CALVET et GRAFFIN, 1974) :

$$\frac{\partial CL}{\partial t} = -\operatorname{div} J_{t} + \operatorname{Fps} = \operatorname{div} \{ (D + Dm) \operatorname{grad} C_{L} - v.C_{L} \} + \operatorname{Fsp}$$
(25)

avec :  $F_{sp}$ , fonction source ou puits (réaction chimique, biologique, ...) v, vitesse de pore (q /  $\phi_e$ )

En admettant que D et  $D_m$  soient indépendants de la concentration, pour un déplacement mono-directionnel vertical, nous pouvons écrire :

$$\frac{\partial C_{L}}{\partial t} = D_{h} \frac{\partial^{2} C_{L}}{\partial z^{2}} - v \frac{\partial C_{L}}{\partial z} + F_{sp}$$
(26)

ou  $D_h$  = coefficient de dispersion hydrodynamique = D+D<sub>m</sub>

## 3.2.3. Equation de convection-dispersion en milieu non saturé

Comme en milieu saturé, les modèles mécanistes déterministes de transport de solutés sont représentés par des équations aux dérivées partielles. Ils sont fondés sur les lois de conservation de la masse et du flux (DUWIG, 1998).

$$\frac{\partial M}{\partial t} = -\frac{\partial J_{t}}{\partial z} + F_{sp}$$
(27)

avec : M, quantité totale de soluté / volume de sol  $(ML^{-3})$ 

 $F_{SP}$ , terme source ou puits correspondant à la dissipation (ML<sup>-3</sup>T<sup>-1</sup>)

Jt, flux massique de soluté (ML<sup>-2</sup>T<sup>-1</sup>), donné par l'équation :

$$J_{t} = q.C_{L} - D_{h}.\theta.\frac{\partial C_{L}}{\partial z}$$
(28)

avec : q, flux d'eau donné par la loi de Darcy  $(LT^{-1})$ 

 $D_h$ , coefficient de dispersion hydrodynamique (L<sup>2</sup>T<sup>-1</sup>)

 $C_L$ , concentration dissoute en soluté (ML<sup>-3</sup>).

Les phénomènes de dispersion hydrodynamique dépendent de plusieurs facteurs comme la vitesse de déplacement de l'eau et la distribution de la taille des pores du sol. Pour des flux d'eau suffisamment rapides, la diffusion moléculaire est considérée comme faible devant la dispersion mécanique et le coefficient de dispersion est alors approximativement proportionnel à la vitesse de l'eau dans les pores.

$$D_{h} = \sigma v^{n} + D_{e} \tag{29}$$

avec :  $\sigma$ , dispersivité (L)

v, vitesse de l'eau dans les pores définie par q /  $\theta$  (LT<sup>-1</sup>)

n, constante souvent fixée à 1

 $D_e$ , coefficient de diffusion effective ( $L^2T^{-1}$ ), estimé à l'aide de l'équation :

 $D_e = (D_o a e^{b\theta}) / \theta$ 

avec  $D_o$ , coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau pure ( $\approx 1.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) a et b, constantes empiriques caractérisant la tortuosité des pores dans le sol. Les phénomènes d'adsorption des herbicides dans les sols contrôlent étroitement leur mouvement et peuvent induire un effet retard sur le transfert par rapport à celui de l'eau. La quantité totale de soluté dans le sol M est supposée être répartie en deux phases, la concentration de la partie adsorbée  $C_S$  et la concentration de la solution du sol  $C_L$  qui sont dépendantes et souvent reliées par l'isotherme de *FREUNDLICH* 

$$M = \rho_{S} C_{S} + \theta C_{L}$$
(30)  
avec : C<sub>S</sub>, concentration de soluté adsorbé (MM<sup>-1</sup>)

 $\rho_{S}$ , masse volumique du sol sec (ML<sup>-3</sup>)

 $\theta$ , teneur en eau volumique (L<sup>3</sup>L<sup>-3</sup>)

En combinant les équations 27, 28, 29 et 30, on obtient l'équation classique de convectiondispersion :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta.C_{\rm L}) + \rho_{\rm S}\frac{\partial C_{\rm S}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\theta.D_{\rm h}.\frac{\partial C_{\rm L}}{\partial z}\right] - \frac{\partial(q.C_{\rm L})}{\partial z} + F_{\rm SP}$$
(31)

## 3.2.4. Hypothèses fondées sur des processus de non équilibre

De nombreuses données expérimentales n'ont pu être reproduites correctement par des modèles mathématiques, fondés sur les équations de *RICHARDS* et de convection/dispersion, qui traitent les sols comme des milieux homogènes (NORMAND *et al.*, 2002).

Des équations de « *non équilibre physique* » sont maintenant utilisées. Elles se basent sur une approche macroscopique consistant à définir schématiquement dans le sol des domaines superposés caractéristiques des différents systèmes de pores (la matrice poreuse, les macropores, ...) et induisant le concept de phases hydriques mobiles et immobiles.

Des équations de « *non équilibre chimique* » peuvent être également utilisées dans le but d'améliorer la prédiction des courbes d'élution de solutés interactifs. Elles reposent sur l'introduction, dans l'équation de convection-dispersion, d'une cinétique d'adsorption à la place d'une description par un processus instantané.

Ces deux approches n'ont cependant pas été utilisées dans le cadre de ce travail. De trop nombreux paramètres sont encore non ou mal définis.

## 4. LES CARACTERISTIQUES DU MILIEU TROPICAL

## 4.1. Les sols tropicaux

Les sols tropicaux présentent, d'une manière générale, des caractéristiques spécifiques qui les différencient de ceux des régions tempérées.

L'altération des roches qui conduit à la formation des sols est généralement plus complète et plus rapide du fait de la température élevée. L'indice d'altération est environ trois fois plus élevé en milieu tropical qu'en climat tempéré. Ceci explique souvent, tout en restant évidemment fonction de la durée d'altération, l'absence presque totale de résidus de minéraux primaires (susceptibles de libérer des éléments nutritifs) et la présence d'argiles à un seul feuillet et de produits d'altération non cristallisés, amorphes. D'après BERTRAND et GIGOU (2000), la majeure partie de ces sols est marquée par la dominance de colloïdes à faible activité, dominés par l'argile de type kaolinite à faible CEC.

Le cas des sols tropicaux développés sur roches de volcans récents, comme ceux de la Réunion, est différent. En effet, ils sont encore très jeunes en comparaison des sols tropicaux développés sur vieux socle ayant des milliers d'années de pédogénèse. Les sols les plus jeunes et moins évolués, développés le plus souvent sur des matériaux cendreux, font partie de la classe des andosols. Ils contiennent des minéraux primaires et des gels de silicate d'alumine (allophane et imogolite) aux caractéristiques très particulières (forte hydratation, charges variables, etc). La matière organique, riche en molécules de faible poids moléculaire (acides fulviques), est fortement liée à ces allophanes. Ensuite avec l'âge et selon les conditions du milieu, les andosols évoluent vers des sols bruns en zone plus sèche ou vers des sols ferrallitisés en région humide, avec la néoformation d'argile de type kaolinite hydratée.

## 4.2. La dissipation des herbicides

De nombreux facteurs agissent sur les coefficients de partage et sur les cinétiques de dissipation tant au niveau de leur intensité que de leur rapidité, notamment le type de sols, la teneur en eau et la température. Les valeurs de  $K_{oc}$  ou de DT50 utilisées lors d'études des

risques doivent donc être déterminées dans des conditions qui diffèreront le moins possible de celles de la zone d'étude considérée.

Peu d'études relatives à ces phénomènes ont été effectuées en milieu tropical, et aucune à La Réunion. Globalement, sous conditions naturelles c'est à dire sans irrigation supplémentaire, l'effet positif des hautes températures sera contrebalancé par l'effet négatif d'une plus faible humidité dans les mécanismes de dissipation. D'après RACKE *et al.* (1997), les propriétés des sols ont peu d'impact sur la dissipation et le facteur prédominant est principalement les conditions particulières du contexte climatique.

Compte tenu des fortes températures moyennes annuelles, les vitesses de volatilisation et de dégradation (chimique et microbiologique) sont plus élevées. De même, pour les phénomènes de photolyse dont l'intensité de la lumière solaire et la distribution spectrale des radiations solaires sont les principaux facteurs déterminants, le contexte tropical est plus favorable à une dissipation globale. Concernant l'effet de la pluviométrie caractéristique de certaines zones tropicales, l'alternance de périodes inondées et sèches peut favoriser, de façon concomittante, les activités des micro-organismes en anaérobie et aérobie. L'alternance de ces cycles d'oxydation et de réduction peut produire des environnements favorables à une plus forte dégradation générale (RACKE *et al.*, 1997).

Peu d'études permettent de comparer les coefficients d'adsorption entre les sols tropicaux et les sols tempérés. Malgré des conditions climatiques particulières, les sols tropicaux ne constituent pas *à priori* une gamme spécifique de sol en termes de propriétés adsorbantes. Comme en milieu tempéré, la formation des sols tropicaux dépend d'un nombre important de facteurs comme l'âge, le matériel géologique en place, l'environnement général, la végétation en place, le relief, les conditions climatiques. Ils sont très variés et peuvent être caractérisés par les mêmes propriétés, texturales, structurales et physico-chimiques que les sols tempérés (RACKE *et al.*, 1997).

Cependant, ils sont souvent caractérisés par des teneurs en argiles plus fortes et variées qu'en milieu tempéré, souvent à charges variables. Associées à des conditions climatiques particulières, ces minéralogies peuvent conduire à des structures en agrégats et à fortes porosités (HODNET and TOMASELLA, 2002). Elles pourraient alors agir directement au niveau de la « surface accessible » dans les phénomènes d'adsorption.

## 4.2.1. Influence de la température

L'adsorption étant une réaction exothermique, elle diminue avec l'augmentation de la température (BILLAUT, 1989). Par ailleurs, l'assèchement prolongé d'un sol peut avoir un impact sur sa capacité d'adsorption, en altérant ses propriétés physiques et chimiques en raison de l'augmentation de la solubilité de la matière organique de l'augmentation de la taille des agrégats, de l'augmentation de la cristallisation des oxydes de fer et d'aluminium, par augmentation du pH (BASKARAN *et al.*, 1994).

La dégradation chimique augmente classiquement avec une augmentation de la température, alors que pour les dégradations biologiques, elle agit au niveau de la biomasse, de sa composition et de son niveau d'activité.

L'influence de la température sur les dégradations est généralement exprimée par la relation d'Arrhénius qui prévoit une augmentation des cinétiques de réaction avec la température (BAER and CLAVET, 1999).

$$\begin{array}{l} \displaystyle \frac{E_{a}}{RT} \end{array} \tag{32} \\ \text{avec} \quad k, \ \text{constante cinétique de vitesse} \\ & \text{A, constante d'Arrhénius (en liaison avec la fréquence et l'efficacité des chocs dans la théorie des collisions)} \\ & \text{R, constante des gaz parfaits} = 8,314 \ \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \\ & E_{a}, \ \text{énergie d'activation (J mol}^{-1}) \end{array}$$

## 4.2.2. Influence de la teneur en eau

L'influence généralement positive de l'humidité du sol sur la vitesse de biominéralisation est due à deux principales raisons : (i) la quantité de pesticides dissous dans la solution du sol est plus biodisponible pour les micro-organismes et (ii) l'humidité contrôle le taux et la diffusion de l'oxygène du sol permettant la croissance des micro-organismes (VEEH *et al.*, 1996).

La teneur en eau est un facteur important puisqu'elle agit directement sur la concentration en herbicide dissous (GREEN and OBIEN, 1969 ; GREEN and KARICKHOFF, 1990). Pour ce qui concerne la croissance des micro-organismes, plus la teneur en eau est faible, plus on

observe une augmentation de la durée de leur phase latente de croissance, une diminution de leur activité et de la taille des communautés microbiennes. Pour des faibles teneurs en eau dans les sols, il a été montré une forte diminution de l'activité métabolique microbienne (ZIMDAHL and CLARK, 1982) et de la dégradation des herbicides (HANCE and Mc-KONE, 1970; BURNSIDE *et al.*, 1971; WALKER and BROWN, 1985).

Cependant, les relations utilisées pour décrire l'influence de la teneur en eau restent empiriques et aucune étude n'a permis de déterminer une équation généralisable (SOULAS, 2002).

## 4.3. Transfert hydrique et lixiviation des herbicides

Les sols tropicaux sont d'une manière générale beaucoup plus argileux. Alors que, par référence aux sols tempérés, ils devraient être de faible perméabilité, la plupart d'entre eux ont une faible masse volumique, sont fortement perméables et présentent une forte réserve en eau utile (RU).

Les processus de forte altération et de fort drainage rencontrés dans les sols tropicaux (pertes de Ca, Mg, Na, K, ..., accumulation de Fe, Al) peuvent créer des minéralogies et structures particulières, moins présentes dans les sols tempérés et ayant une influence et un rôle déterminants dans les propriétés hydrauliques. Aussi, les relations empiriques (FPT) d'estimation des paramètres hydrodynamiques pour les sols tempérés apparaissent souvent inadéquates pour décrire certains types de sols tropicaux (HODNET and TOMASELLA 2002).

Une étude comparative des principales caractéristiques et des paramètres de l'équation de VG a été réalisée par HODNET and TOMASELLA (2002) qui ont constitué une base de données de sols tropicaux à partir d'une sélection de 771 horizons issus de 245 profils de sol échantillonnés dans 22 pays différents. Les paramètres de l'équation de VG obtenus par ces auteurs sont présentés dans le tableau I.5.

	Propriétés de rétention							
	Ν	$\rho_{S}$ g/cm <sup>3</sup>	θr cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	θs cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	α cm <sup>-1</sup>	n (-)		
Sand	23	1,42	0,034	0,426	0,038	2,391		
Loamy sand	35	1,3	0,072	0,448	0,067	1,887		
Sandy loam	104	1,27	0,099	0,461	0,042	1,588		
Loam	64	1,1	0,163	0,531	0,033	1,446		
Silt loam	23	0,96	0,198	0,578	0,017	1,556		
Sandy clay loam	96	1,43	0,148	0,418	0,057	1,489		
Clay loam	67	1,27	0,227	0,495	0,051	1,428		
Silty clay loam	35	1,04	0,243	0,579	0,027	1,466		
Sandy clay	22	1,37	0,201	0,439	0,05	1,388		
Silty clay	30	1,03	0,269	0,578	0,03	1,481		
Clay	273	1,13	0,27	0,545	0,046	1,461		

Tableau I.5. : Valeurs moyennes des paramètres du modèle VG-M pour douze classes de sols tropicaux d'après HODNET and TOMASELLA (2002)

La comparaison des différentes bases de données du tableau I.2. (SCHAAP and LEIJ,1998, notée ensuite S,L), du tableau I.3. (CARSEL and PARRISH, 1988, notée ensuite C,P) et du tableau I.5. (HODNET and TOMASELLA, 2002, noté ensuite H,T) montrent certaines différences notables entre les sols.

La différence la plus marquée est le pourcentage d'échantillons dans les classes argileuses : 35,4% dans les sols tropicaux (H,T) contre 4,3% et 7,1% dans (S,L) et (C,P).

La comparaison des masses volumiques ( $\rho_s$ ) entre (S,L) et (H,T) montre que la moyenne, pour toutes les classes texturales, est plus faible dans les sols tropicaux. Elle conduit à des valeurs de porosité et de  $\theta_s$  plus fortes. Si les pores sont plus larges et plus importants, ils vont drainer plus facilement, et conduire logiquement à des valeurs de  $\alpha$  et de K<sub>s</sub> plus fortes.

La valeur moyenne de  $\alpha$  dans les classes argileuses est plus forte dans (H,T). Cependant, la moyenne arithmétique des valeurs de  $\alpha$  masque le fait que les classes argileuses tropicales contiennent 28% d'horizons avec des  $\alpha < 0,01$  et 46% avec des  $\alpha > 0,04$ . Dans les horizons kaolinitiques, 11% présentent des valeurs de  $\alpha < 0,01$  et 49% des valeurs de  $\alpha$  entre 0,02 et 0,06. A l'inverse, les sols montmorillonitiques présentent à 75% des valeurs de  $\alpha < 0,01$  et à 9% des valeurs de  $\alpha$  entre 0,02 et 0,06 (H,T). Les plus fortes valeurs de  $\alpha$  observées dans les

sols à argiles kaolinitiques indiqueraient la formation de structures particulières drainantes. Le type d'argile minéral semble donc un paramètre important dans la définition de la valeur de  $\alpha$ .

La valeur moyenne de n dans les classes argileuses est légèrement plus forte dans la base (H,T). Quelle que soit la base de données, la diminution de n dans les classes sableuses est clairement à relier avec une diminution de la teneur en sable. Pour les autres classes la valeur de n varie peu avec les classes de texture.

 $\theta_s$  est un paramètre physique, fortement dépendant de la densité apparente Les valeurs de densité apparente plus faibles dans la base (H,T) sont logiquement corrélées aux plus fortes valeurs de  $\theta_s$  pour toutes les classes texturales.

A part le cas des sols sableux, les valeurs de  $\theta_r$  sont plus fortes dans la base (H,T).  $\theta_r$  augmente généralement avec les teneurs en argile.

Les ferrasols, qui ont souvent une structure en agrégats, ont une gamme de pores larges conduisant à de fortes valeurs de  $\alpha$ , K<sub>S</sub> et de  $\theta_S$ , mais aussi à une large proportion de pores très fins qui restent remplis d'eau à des potentiels très faibles et conduisent à des valeurs de  $\theta_r$  fortes.

## 5. CONTEXTE DE L'ETUDE

## 5.1. Présentation générale de l'Ile et du projet d'irrigation

L'Ile de La Réunion est une île tropicale située dans l'Océan Indien à 800 km à l'est de Madagascar légèrement au Nord du tropique du Capricorne. D'une superficie de 2512 km<sup>2</sup>, c'est la troisième île composant l'archipel des Mascareignes avec Maurice et Rodrigues. Elle présente une forme générale ovoïde (petit axe 45 km, grand axe 72 km), très montagneuse, et culmine à 3069 m au Piton des Neiges. Son relief, accidenté, est formé de ravines, de cirques, de hauts plateaux et de plaines littorales.



Figure I.5. : Situation géographique de L'Ile de La Réunion

Caractérisée par un climat tropical humide de régime océanique, l'été austral, de décembre à avril, est la saison des pluies et des cyclones (saison chaude et humide), tandis que l'hiver, de juin à octobre, est plus froid et sec. Les isothermes moyennes annuelles sont en général peu élevées dues à une forte influence océanique, et seules quelques régions présentent des moyennes supérieures à 24°. Compte tenu du gradient d'altitude, la température annuelle oscille entre 20°C et 29°C sur le littoral, et entre 9 et 18°C à la Plaine des Cafres (alt. 1560

m). On observe une variabilité de 1 à 2° entre la façade sous le vent et au vent ainsi qu'une décroissance de 0,6 à  $0,7^{\circ}C/100$  m avec l'altitude.

Les précipitations sont caractérisées par de fortes variabilités dans l'espace, au cours d'une même année et d'une année sur l'autre en raison des conditions climatiques et des reliefs de l'Ile. Exposée aux alizés, vents d'Est dominants tout le long de l'année, la côte Est est soumise à des pluies abondantes (jusqu'à 10 m/an) alors que le littoral Ouest, protégé par les reliefs de l'île, est très peu arrosé (< 1 m/an). En saison humide et chaude, la confrontation des masses d'air de l'anticyclone de l'Océan Indien, tempérées et humides, et de l'anticyclone d'Arabie, chaudes et sèches, provoquent des perturbations tropicales qui engendrent, de façon aléatoire, des cyclones, des dépressions et plus localement des orages convectifs.

Concernant la ressource globale en eau, la Réunion bénéficie annuellement d'un volume de pluies suffisant pour couvrir ses besoins : entre 3 et 5 milliards de m<sup>3</sup> pour environ 120 et 70 millions de m<sup>3</sup> consommés en eau potable et agricole. Cependant, le déséquilibre est prononcé dans la répartition de cette ressource entre l'Est et les hauts excédentaires, et la façade Sud-Ouest largement déficitaire. A cela s'ajoute de fortes variations pluviométriques annuelles.

Ces inégalités naturelles ont déjà conduit les collectivités locales à aménager d'importants ouvrages de transfert des eaux de surface, comme ceux des affluents de la rivière St-Etienne, qui sont destinés essentiellement à l'irrigation de la canne à sucre (périmètres des Bras de Cilaos et de la Plaine). Comme déjà précisé en introduction générale de ce mémoire, le projet en cours, le transfert est-ouest, consiste à transférer environ 65 millions m<sup>3</sup> d'eau/an. Capté dans les affluents des Rivières Du Mât (cirque de Salazie) et Des Galets (cirque de Mafate), l'eau est transférée par galeries souterraines et recueillie dans le réservoir de tête « Mon Repos » (alt. 275 m), d'une capacité de 50 000 m<sup>3</sup>. La desserte en eau est ensuite assurée gravitairement pour les terres situées à moins de 275 m d'altitude, et par pompage pour celles situées à une altitude supérieure, et ce jusqu'à 660 m.

L'eau ainsi transférée sera essentiellement destinée à l'agriculture. Les performances attendues de l'ouvrage permettront l'extension à 7000 ha des surfaces irrigables de l'Ouest en faveur de la canne à sucre (environ 80% des surfaces irrigables), pour un supplément de production pouvant atteindre 350 000 tonnes de canne à sucre, soit environ 40 000 tonnes de sucre. Toutefois, cette mise en irrigation se traduira également par un apport d'eau

supplémentaire d'origine externe au bassin versant mais également par une utilisation nouvelle de produits liés à l'agriculture (fertilisants et produits phytosanitaires).

Sur les 8 antennes prévues, l'antenne 4 est le premier périmètre mis en eau depuis juillet 1999. D'une superficie totale d'environ 1800 ha, il est compris entre la Ravine St-Gilles au nord et la Ravine Trois Bassins au sud, entre la côte et la ligne 660 m (extensible à 800m). Compte tenu des surfaces non cultivables, l'ensemble des étages d'irrigation représentera à terme, une superficie irriguée d'environ 1360 ha.



Figure I.6. : Le projet du transfert Est – Ouest

## 5.2. Données climatiques de la zone « antenne 4 »

Située sur la côte sous le vent (ouest), l'antenne 4 se trouve dans la région la plus sèche et la plus chaude de l'Ile. Elle souffre d'un manque chronique en eau d'irrigation que vient en partie combler le projet de transfert. La pluviométrie distingue deux saisons généralement contrastées, de novembre à avril avec de fortes précipitations, et la saison sèche, de mai à octobre, avec des précipitations inférieures à 50 mm/mois sur le littoral. Les corrélations entre les précipitations annuelles et l'altitude montrent un effet « plateau » dominant, avec une augmentation d'environ 80 mm/100m.

La pluviosité est faible avec un total moyen annuel de 600 millimètres environ (tableau I.6.) (CHOPART et MEZINO, 2002). La pluviosité est très nettement inférieure à la demande évaporative (ETP) moyenne calculée sur des postes proches (Lycée de St Paul, alt. 186 m et de Mascarin, alt. 550 m) suivant la formule de Penman-Monteith et en faisant la moyenne des deux postes (tableau I.6., figure I.7.). Ce déficit par rapport à l'ETP concerne chacun des mois de l'année, mais il est le plus marqué en septembre, octobre et novembre.

Ces conditions climatiques font qu'une agriculture rentable, en particulier cannière ne peut se concevoir qu'en présence d'irrigation de complément. Néanmoins, la variabilité interannuelle, estimée ici par l'écart-type, est grande. Malgré ce climat considéré comme sec, il peut donc y avoir des périodes d'excès d'eau favorisant des drainages importants en particulier en culture irriguée qui va maintenir un niveau d'humidité dans le sol relativement élevé.



Figure I.7. : Poste pluviométrique de la Saline : fluctuation des valeurs mensuelles de hauteurs de pluies mesurées et des ETP estimées à partir des mesures sur les postes météo proches de Mascarin (alt. 550m.) et du Lycée de St Paul (186m).

Tableau I.6. : Cumuls mensuels moyens (mm) des précipitations du poste de La Saline (altitude : 463 m) et estimations de l'ETP (mm) à partir des deux postes du Lycée de St Paul (alt. : 186m) et de Mascarin (alt. : 550 m).

Mois	ЕТР	Pluviométrie	Ecart type pluviométrie
Janvier	193.8	121.8	89.0
Février	177.0	137.9	108.4
Mars	184.1	103.3	66.9
Avril	155.2	36.9	29.6
Mai	134.5	28.2	20.5
Juin	118.2	13.5	12.5
Juillet	128.5	6.1	4.8
Août	148.9	13.2	10.2
Septembre	165.9	13.3	12.9
Octobre	190.5	19.9	15.0
Novembre	194.9	21.0	11.0
Décembre	190.2	94.4	56.9
Total année	1981	610	164.6

## 5.3. Les sols

#### 5.3.1. Les types de sols

Bien que l'Antenne 4 n'ait qu'une dizaine de kilomètres de largeur environ, elle est caractérisée par une diversité de sols : sols bruns andiques en partie haute, puis sols bruns en partie basse. Cet étagement en fonction de l'altitude est particulièrement net. La pédogénèse des sols est la résultante de plusieurs facteurs, comme le gradient pluviométrique, la topographie locale et l'existence ou non d'un matelas de pyroclastique cendro-tuffeuse récent. Sur la partie haute du bassin versant de la zone d'étude, à partir de 800 m, des andosols se sont développés sur les cendres récentes.

Les sols bruns andiques qui dominent dans la partie haute de la zone d'étude, correspondent à l'extension avale de ces cendres. Ils se caractérisent par la présence simultanée de minéraux amorphes mal cristallisés (allophanes, imogolite...) et d'argiles encore mal cristallisées et hydratées de la famille des kaolinites (halloysite). Dans la zone basse à plus longue saison sèche et à végétation xérophile, la couverture pyroclastique récente a été éliminée par l'érosion et les andosols se transforment en sols bruns. Ces derniers se développent préférentiellement sur les coulées basaltiques. Les sols bruns vertiques se développent sur des matériaux de colluvionnement de bas de pente et de cuvettes en conditions de drainage externe faible. Ils se caractérisent par la présence d'« argiles gonflantes » de la famille des smectites (montmorillonite).

## 5.3.2. La pédogénèse des sols et la formation des minéraux secondaires

L'altération des roches volcaniques est caractérisée par la formation de gels alumino-siliceux que l'on désigne généralement sous le terme de « substances amorphes », dont deux fractions, l'allophane et l'imoggolite, ont pu être séparées. Le phénomène de formation et de maintien de ces substances amorphes dépend ensuite de l'alternance des conditions d'hydratation et de déshydratation qui favorise la cristallogénèse des argiles. L'augmentation des précipitations et du drainage conduit à une plus forte lixiviation des bases, et à la formation de minéraux cristallisés alors qu'une hydratation permanente du sol favorise le maintien des produits amorphes.

Plus le drainage est important, plus la silice et les bases sont évacuées lors de l'altération, plus les argiles qui se forment sont pauvres en silice et plus les sols sont acides (CABIDOCHE *et al.*, 2001). C'est ainsi que l'on trouve sur l'Ouest de la Réunion des sols riches en minéraux secondaires, de propriétés très différentes selon leurs natures, sous la dépendance de la pluviométrie et de l'âge des sols, conformément aux données du tableau I.7.

	Sols jeunes $(10^3 - 10^4 \text{ ans})$
	Minéraux primaires sableux
Pluviométrie < ETP	Sol vertique à smectite
(1.5 à 1.8 m/an)	
ETP < Pluviométrie < 2 ETP	Sol brun à halloysite
Pluviométrie > 2 ETP	Andosol à allophane

Tableau I.7. : Logique de distribution des sols d'après RAUNET (1991)

Dans la zone d'étude, les minéraux cristallisés phylliteux sont un mélange de métahalloysite, d'halloysite, de smectite et probablement d'interstratifiés (RAUNET, 1991).

## 5.3.3. Les sols sélectionnés pour l'étude

Deux types de sols ont été sélectionnés pour l'étude, notamment pour les essais de laboratoire.

#### 5.3.3.1. Un sol brun à caractère andique (SBA):

Les sols bruns à caractère andique se sont formés sur matériaux superficiels qui sont la plupart du temps composés de pyroclastiques remaniés par des processus de glissement, avec estompage de bosses (front et bordure de coulées) et remplissage des creux. Leur aire d'extension est comprise entre les cotes 350/450 m et 550/750 m.

## 5.3.3.2. Un sol brun à caractère vertique (SB) :

Les sols bruns se retrouvent principalement sur les zones dégagées par l'érosion de leur couverture pyroclastique récente, les mugéarites altérées qui s'observent en dessous de 450 m d'altitude. Les sols à caractères vertiques se sont développés dans des zones à faible drainage, sur des replats et dans des cuvettes remplies de matériau de colluvionnements issus de l'érosion des pentes. Le caractère vertique du sol est plus ou moins marqué selon l'emplacement et l'épaisseur du sol. Dans notre cas, les propriétés vertiques sont observables en profondeur, avec l'existence d'un horizon argileux massif à structure columnaire.

## 5.4. La lutte phytosanitaire : les herbicides de la canne à sucre

Sous canne à sucre à La Réunion, la lutte phytosanitaire peut se résumer à un désherbage chimique, une ou plusieurs fois par an après la récolte, étalée dans le temps du mois d'août au mois de décembre. Les substances herbicides qui peuvent alors être utilisées sont extrêmement nombreuses (LE BOURGEOIS *et al.* 1999) et les pratiques agricoles (substances utilisées, doses, cadences...) sont peu répertoriées. Une lutte insecticide à la replantation, tous les 5 à 7 ans, est aussi réalisée contre le ver blanc, parasite présent depuis le début des années 80 dans l'Ouest de l'île, mais des programmes de lutte biologique limitent de plus en plus l'utilisation des matières actives insecticides (lindane, chlorpyriphos ethyl, etroprophos).

Les conditions agro-climatiques et écologiques spécifiques et particulières de l'Ile, font que les pratiques phytosanitaires sont différentes de celles conduites en métropole pour lesquelles les normes de sécurité alimentaires et environnementales ont été établies. Le complexe parasitaire présent pour une culture donnée est différent de celui rencontré en métropole et sa pression est généralement plus importante en durée et en intensité.

Les mauvaises herbes représentent une contrainte majeure pour l'agriculture en régions tropicales où la chaleur et l'abondance des pluies favorisent leur croissance rapide au détriment des cultures. Si les pertes de récoltes dues aux mauvaises herbes sont estimées à 5 % en région tempérée, elles représentent en moyenne 25 % dans les régions tropicales (LE BOURGEOIS, *et al.* 1999). Les fréquences et les doses de traitement sont donc plus importantes qu'en zone tempérée.

A la Réunion, l'utilisation des herbicides est cependant soumise à la même réglementation qu'en métropole et doit correspondre à des doses/ha déterminées. Les doses préconisées dans l'Ile ainsi que les propriétés des différents produits commerciaux sont données par le Guide Phytosanitaire, (DAF, 2000). En raison du manque d'études et de connaissances relatives aux comportements des substances phytosanitaires dans les environnements tropicaux en général, et sous canne à sucre en particulier, les doses sont souvent établies à partir de celles préconisées en milieux tempérés, sous grandes cultures (blé, colza, etc...).

## 5.4.1. Les herbicides de pré-levée

Ils sont appliqués sur le sol avant l'apparition des mauvaises herbes. D'une manière générale, et à l'inverse des herbicides de post-levée, comme ils sont absorbés par la plante en solution aqueuse, il est bon que leur application se fasse sur sol humide ou qu'elle soit suivie d'une petite pluie.

On différencie les herbicides à pénétration racinaire et action foliaire (diuron, simazine, bromacile, terbuthylazine...), des herbicides de germination (métolachlore, métazachlore, alachlore, chlorprophame, trifluarine, éthofumésate...), des herbicides mixtes (sulfonyrées, atrazine, linuron, hexazinone...)

Ces herbicides sont généralement persistants, sans action sur les vivaces à l'exception de quelques uns (hexazinone, terbuthylazine...).

## 5.4.2. Les herbicides de post-levée

On retrouve les herbicides de contact et les herbicides systémiques à pénétration foliaire. Les herbicides de contact ne sont pratiquement pas transportés à l'intérieur de la plante et brûlent

les parties aériennes des végétaux là où ils ont été déposés. Cette brûlure peut être rapide, et permet un travail du sol quelques jours après le traitement. Ils sont généralement peu persistants, sans action durable sur les vivaces et sans action suffisante sur les mauvaises herbes trop développées.

Les herbicides systémiques à pénétration foliaire sont appliqués en post-levée des mauvaises herbes, et pénètrent par les parties aériennes herbacées (feuilles, jeunes tiges, bourgeons). Ils s'emploient principalement pour lutter contre les espèces vivaces bien développées et ayant des organes de propagation (rhizomes, bulbes, stolons, tubercules, …). Afin d'éviter le lessivage par la pluie avant la pénétration du produit, il ne faut absolument pas traiter quand il y a risque de précipitation.

Les phytohormones (produits de la famille des aryloxyacides de type 2,4D, MCPP, 2,4DB, MCPB...), les produits à base de glyphosate, sulfosate, alloxydime sodium, aminotriazole, asulame, dicamba, piclorame, séthoxydime, triclopyr...) sont des représentants connus de ce groupe.

L'efficacité de ces herbicides systémiques n'apparaît que deux à trois semaines après le traitement.

## 5.4.3. Les molécules étudiées

Les herbicides les plus utilisés dans l'Ile de La Réunion ont été identifiés en examinant les registres d'importation des douanes (rubrique 38.08). En considérant les valeurs de DT50 et  $K_{oc}$  indiquées dans le tableau I.8. (DABENNE *et al*, 1995), les indices de mobilité GUS (GUSTAFSON, 1991) ont été calculés et la méthode SIRIS appliquée telle que définie par la procédure CORPEN (1995).

Ces données ont permis de sélectionner cinq herbicides, trois de pré-levée (diuron, atrazine, alachlore) et deux de post-levée (triclopyr et 2,4-D) représentant cinq familles chimiques différentes, parmi les plus lixiviants. Leurs principales caractéristiques sont synthétisées dans le tableau I.8. et les paragraphes suivants, qui présentent une brêve synthèse bibliographique essentiellement issue de travaux en milieu ou conditions tempérés, car peu de données sont disponibles en milieu tropical.

59

Le numero 1 mondial du mémoires

	Paramètres de dissipation et indices d'exposition				Para	Paramètres physico-chimique			Paramètres toxicologique				
	Dose	Koc	DT 50	ESO ESU	GUS	Log Kow	S	Pvap	He	рКа	DL50	DSE	DJA
2,4-D	1.74	20	10	67 66	2.69	2.81	890	1.1 10-3	2.7 10-4	1.6 à 3.3	375	1	0.3
Atrazine	2.6	100	60	47 58	3.55	2.75	33	4 10-5	2.6 10-4	1.68	3080	150ppm	0.0005
Alachlore	6	170	15	32 51	2.3	2.8	240	1.9 10-3	2.1 10-3	*	1200	200 ppm	0.0005
Diuron	1.8	480	90	47 58	2.54	2.77	42	9.2 10-6	5.1 10-5	*	3400	125 ppm	0.002
Triclopyr	0.96	20	46	80 74	4.48	0.48	440	1.68 10-4	1.01 10-4	2.3	713	10	-

#### Tableau I.8. : Propriétés des herbicides sélectionnés (DABENNE et al., 1995)

dose recommandee en Kg/ha (DAF, 2000) Dose :

constante d'adsorption en  $cm3.g^{-1}$  $K_{oc}$ :

temps de demie vie en jours DT50:

indice d'exposition de la méthode SIRIS ESO, ESU :

GUS: indice d'exposition de Gustafson

constante octanol / eau Log Kow :

*S* : solubilité dans l'eau en mg/l (à 25°c)

pression de vapeur saturante en Pa (20°) Pvap :

constante de Henry  $Pa.m^3.mol^{-1}$ *He* :

DL50: Dose Létale 50% en mg/kg

Dose Sans Effet, en mg/kg, suivant protocoles particuliers DSE :

Dose Journalière Admissible en mg/kg/j, suivant protocoles particuliers DJA:

Famille chimique : s-triazine Formule brute : C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>5</sub> Masse molaire : 215,7 g/mol Société : Novartis



2-chloro-4-(ethyl-amino)-6-(isopropylamino)-s-triazine

La molécule agit en bloquant la photosynthèse, principalement par absorption racinaire.

La basicité de l'atrazine est très faible ( $pK_a$  1,68 et  $pK_b$  = 12,32) et sa solubilité est relativement faible. Compte tenu de sa constante de Henry, la volatilisation de l'atrazine est faible (ARMSTRONG *et al*, 1967 ; HOWARDS, 1991).

Les valeurs de constantes d'adsorption ( $K_{oc}$ ) et de dissipation (DT50) issues de quatre bases de données sont présentées dans le tableau I.9.

	K <sub>oc</sub> (en cm <sup>3</sup> /g)	DT50 (j)
<b>DABENNE</b> <i>et al.</i> (1995)	38-174 (100)	18-120 jours (60)
WEBER (1994)	100	60
DAF (1995)	39-220 (90)	13-114 (43)
BASE-AGRITOX	38-270	18-119

Tableau I.9. : Valeurs de K<sub>oc</sub> et de DT50 pour l'atrazine

La rétention sur les sols est modérée et principalement fonction du pH du milieu (GWO CHEN LI and FELBECK, 1972 ; WEBER, 1990). La teneur en matière organique, son degré d'humification (KELLS *et al.*, 1980 ; PICCOLO *et al.*, 1992 ; HOUOT *et al.*, 1998 ; BENOIT and PRESTON, 2000 ; CLAY *et al.*, 2000), et à un moindre niveau la CEC (ARMSTRONG *et al.*, 1967 ; BLUMHORST *et al.*, 1990 ; BARRUISO and CALVET, 1991), sont les principaux paramètres corrélés à l'adsorption de l'atrazine en conditions normales, c'est à dire à des pH > 2 et conduisant à une forme non ionique du produit.

La dissipation est modérée et suit deux principaux chemins réactionnels : l'hydrolyse, essentiellement chimique, et la déalkylation microbienne. Toutefois, l'atrazine semble plus résistant aux attaques microbiennes, et subit souvent plus rapidement l'hydrolyse, qui apparaît être la réaction majeure dans les sols. La minéralisation de l'atrazine est faible, et la présence

de métabolites importante (GWO-CHEN LI and FELBECK, 1972; WOLF and MARTIN 1975; FERNANDEZ-QUINTANILLA, 1981; AGERTVED *et al.* 1992; MILLS and THURMAN, 1994; WILLEMS *et al.*, 1996; ABDELHAFID *et al.*, 2000a, 2000b).

Les principaux métabolites retrouvés sont l'hydroxyatrazine (HA), le désethylatrazine (DEA), le désisopropylatrazine (DIA) et le désethyl-désisopropylatrazine (DEDIA). Ces métabolites sont légèrement moins hydrophobes et donc plus sensibles au lessivage. On peut donc les détecter à des profondeurs un peu plus importantes (ARMSTRONG *et al.*, 1967; KAUFMAN and BLAKE, 1970; FERNANDEZ-QUINTANILLA, 1981; COOK, 1987; HOWARDS, 1991; BARRIUSO *et al.*, 1992a, 1992b; DURAND and BARCELO, 1992; GAYNOR *et al.*, 1992; RAJU *et al.*, 1993; MILLS and THURMAN, 1994; FUNARI *et al.*, 1998; MONTIEL et DUGUET, 2000)

## 5.4.3.2. L'alachlore

Famille chimique : chloro acétanilide Formule brute :  $C_{14}H_{20}CINO_2$ Masse molaire : 269.8 g/mol Société : Monsanto (1966)



2-chloro-2',6'-diethyl-N-(methoxyméthyl) acetanilide

Cette molécule est absorbée par la jeune tige ou la coléoptile qui agit en inhibant la synthèse des protéines, lipides et gibbérellines et en bloquant l'élongation racinaire.

L'alachlore présente une forte solubilité dans l'eau et une constante de Henry relativement élevée. Sa volatilisation peut être importante (HOWARDS, 1991) et il doit donc être incorporé au sol lors de son application, surtout en absence de pluies.

Les valeurs de constantes d'adsorption (K<sub>oc</sub>) et de dissipation (DT50) issues de quatre bases de données sont présentées dans le tableau I.10.

	K <sub>oc</sub> (en cm <sup>3</sup> /g)	DT50 (j)
<b>DABENNE</b> <i>et al.</i> (1995)	33-742 (170)	14-49 (15)
WEBER (1994)	170	20
DAF (1995)	33-190 (122)	6-49 (11)
BASE-AGRITOX	33-190	4-49

Tableau I.10. : Valeurs de K<sub>oc</sub> et de DT50 pour l'alachlore

Sa rétention sur les sols est modérée à forte, la teneur en matière organique et à un niveau moindre la CEC sont les caractéristiques les plus fortement corrélées à l'adsorption (WU, 1980 ; PETER and WEBER, 1985 ; TORRENTS and JAYASUNDERA, 1997 ; CLAY *et al.*, 2000 ; LIU *et al.*, 2001).

La dissipation est rapide et la dégradation biologique est la voie majeure de destruction dans les sols (ZIMDAHL and CLARK, 1982 ; NOVICK *et al.*, 1986 ; BOLLAG *et al.*, 1986 ; POTHULURI *et al.*, 1990 ; STAMPER and THOVINEN, 1998) où seulement une petite quantité est minéralisée (NOVICK *et al.*, 1986 ; SUN *et al.*, 1990 ; NOVAK *et al.*, 1997 ; STAMPER and THOVINEN, 1998 ; CARTER, 2000).

L'alachlore est rapidement dégradé en des métabolites dérivés d'anilide dont les principaux sont la 2,6-diéthyle-aniline (DEAN), la 2-chloro-2',6'-diéthylacétanilide (2Cl), la 2-hydroxy-2',6'-diéthylacétanilide (2OH) (FAVA *et al.*, 2000), la 2,6 diéthyl-N-(méthoxyméthyle)aniline, le 1-chloroacétyle-2,3-dihydro-7-éthylindole (BOLLAG *et al.*, 1986 ; NOVICK *et al.*, 1986 ; FAVA *et al.*, 2000).

5.4.3.3. Le diuron

Famille chimique : urées substituées. Formule brute : C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O Masse molaire : 233.1 g/mol Société : Du Pont de Nemours (1951)



3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-diméthyl urée

Cette molécule agit en pénétrant essentiellement dans la plante par les racines. Véhiculé par la sève, le diuron s'accumule dans les feuilles où il inhibe la photosynthèse.

Le diuron présente une faible solubilité et une constante de Henry très faible. Du fait de sa faible pression de vapeur et de sa forte adsorption dans le sol, les risques de volatilisation sont faibles (HOWARDS, 1991).

Les valeurs de constantes d'adsorption ( $K_{oc}$ ) et de dissipation (DT50) issues de quatre bases de données sont présentées dans le tableau I.11.

	K <sub>oc</sub> (en cm <sup>3</sup> /g)	DT50 (j)
DABENNE <i>et al.</i> (1995)	29-902 (480)	30-330 (90)
WEBER (1994)	500	90
DAF (1995)	414-569 (479)	20-152 (129)
BASE-AGRITOX	161-902	56-231

Tableau I.11. : Valeurs de K<sub>oc</sub> et de DT50 pour le diuron

Sa rétention sur les sols est modérée à forte et rapide (DAO and LAVY, 1987 ; BASKARAN and KENNEDY, 1999) et principalement fonction de la teneur en carbone organique du sol (MADHUN *et al*, 1986 ; PATRIA, 1992 ; MUELER *et al.*, 1999 ; GONZALES-PRASAD *et al.*, 2000).

Le diuron est relativement persistant dans les sols et sa dégradation biologique est la voie majeure de destruction (CULLINGTON and WALKER, 1998), mais seulement une petite quantité est minéralisée (Mc CORMICK and HILTBOLD, 1966; MADHUN and FREED, 1987; JOHNSTON and CAMPER, 1991).

Les phénylurées suivent deux principales voies de biodégradation (CULLINGTON and WALKER, 1999 ; MUELER *et al.*, 1999 ; MONTIEL et DUGUET, 2000), soit une hydrolyse de l'urée, soit une mono ou di-déalkylation au niveau du groupement urée et une élimination du groupement carbonyle, ce qui conduit à une aniline.

Les métabolites majeurs de sa dégradation microbienne sont la 3,4 dichloroaniline, la 3-(3,4dichlorophényle-urée et la 3-(3,4-dichlorophényle)-1-méthylurée et résultent des déméthylations du groupe N méthyle. Les remplacements des atomes de chlore par un groupe amino ou hydroyle ont aussi été observés.

## 5.4.3.4. <u>Le 2,4-D</u>

Famille chimique : aryloxyacide. Formule brute : C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Masse molaire : 221 g/mol Société : Amchem Product and Imperial Chemical Industries



acide 2,4-dichlorophénoxyacétique

Herbicide systémique absorbé par les racines (sel) ou les feuilles (esters), il agit comme inhibiteur de croissance.

Le 2,4-D présente une forte acidité (pKa = 3) et il est en général présent dans l'eau sous sa forme anionique (base conjuguée). Comme l'ionisation est évidemment dépendante du pH, la valeur du Koc et la solubilité le sont également. Le 2,4-D présente une forte solubilité (890 mg/L à pH 6, 500 mg/L à pH=5). Sa volatilisation est faible.

Les valeurs de constantes d'adsorption ( $K_{oc}$ ) et de dissipation (DT50) issues de quatre bases de données sont présentées dans le tableau I.12 .

	K <sub>oc</sub> (en cm <sup>3</sup> /g)	DT50 (j)
DABENNE <i>et al.</i> (1995)	18-109 (20)	2-15 (10)
WEBER (1994)	20	10
DAF (1995)	18-20 (20)	2-16 (10)
BASE-AGRITOX	18-109	1,5-16

Tableau I.12. : Valeurs de K<sub>oc</sub> et de DT50 pour le 2,4-D

Les herbicides acides, sont normalement moins retenus sur les colloïdes et plus mobiles dans le sol car plus hydrophiles que les précédents. Toutefois, ils peuvent être formulés sous forme d'esters ou de sels insolubles, mais dans les sols, les formulations esters sont rapidement hydrolysées en forme acide. La rétention du 2,4-D sur les sols est modérée et l'adsorption est essentiellement fonction du pH de la solution et de sa concentration.

Le 2,4-D est rapidement dégradé par les microorganismes du sol. Par hydroxylation et décarboxylation, la rupture de la chaîne latérale acide puis l'ouverture du cycle (HAN and NEW, 1994; WILLEMS *et al.*, 1996 ; BENOIT *et al.*, 1999) peuvent conduire à des légères minéralisations. Le principal métabolite est le 2,4 dichlorophénol.

#### 5.4.3.5. Le triclopyr

Famille chimique : dérivé de l'acide pyridioloxyacétique

Formule brute : C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>

Masse molaire : 265,5 g/mol

Société : Dow Elanco



acide [(3,5,6-trichloro-2-pyridinyl)oxy] acétique

Très peu de données bibliographiques sont disponibles sur cet herbicide. La molécule est absorbée principalement par les feuilles, mais aussi par voie racinaire. Le trichlopyr présente une acidité forte (pKa = 2,68) et une forte solubilité dans l'eau. Sa volatilisation est faible.

Les valeurs de constantes d'adsorption ( $K_{oc}$ ) et de dissipation (DT50) issues de quatre bases de données sont présentées dans le tableau I.13.

	K <sub>oc</sub> (en cm <sup>3</sup> /g)	DT50 (j)
<b>DABENNE</b> <i>et al.</i> (1995)	1,5-160 (20)	30-46 (46)
WEBER (1994)	20	46
DAF (1995)	41-59 (48)	18-84
BASE-AGRITOX	20-59	30-90

Tableau I.13. : Valeurs de K<sub>oc</sub> et de DT50 pour le trichlopyr

Sa rétention sur les sol est modérée et sa dissipation est rapide. Il est rapidement dégradé par les microorganismes du sol qui conduisent à des minéralisations modérées. Les principaux métabolites sont le 3,5,6-trichloro-pyridinol-2 et la 3,5,6-trichloro-méthoxypyridine; (STEPHENSON *et al.*, 1990).

# CHAPITRE II

# Etude expérimentale

(Caractérisation des paramètres de dissipation de cinq herbicides

dans deux types de sols :

expérimentations en réacteurs statiques et au champ)



## SOMMAIRE CHAPITRE II

	Pages
1. INTRODUCTION	73
2. DISSIPATION (EN CONDITION STATIQUE) DE CINQ HERBICIDES	
DANS DEUX TYPES DE SOL	75
2.1. Matériels et méthodes	75
2.1.1. Les sols étudiés	75
2.1.2. Les molécules étudiées	76
2.1.3. Etude des phénomènes de sorption	76
2.1.4. Etude des phénomènes de dégradation	77
2.1.4.1. L'hydrolyse	
2.1.4.2. Les phénomènes de dissipation	
2.1.5. Les protocoles analytiques	79
2.2. Résultats et discussion	80
2.2.1. Les phénomènes de sorption	80
2.2.1.1. Approche cinétique à 37°C	
2.2.1.2. Reproductibilité	
2.2.1.3. Constante d'adsorption à 37°C	
2.2.1.4. Effet de la température	
2.2.2. Les phénomènes de dégradation	84
2.2.2.1. L'hydrolyse abiotique	
2.2.2.2. Les phénomènes de dissipation	
2.3. Conclusion partielle et calcul de l'indice de mobilité GUS	88
3. FONCTIONNEMENT HYDRODYNAMIQUE DU MILIEU ET SUIVI	
DES TRANSFERTS IN SITU	91
3.1. Caracterisation pédologique	92
3.1.1. Caractéristiques physico-chimiques des sols	95
3.1.2. Caractéristique du complexe argileux	96
3.1.3. Synthèse, propriétés agronomiques	96
3.1.3.1. Sol Brun à carcatère Andique (SBA)	
3.1.3.2. Sol Brun à caractère Vertique (SB)	
3.2. Caractérisation hydrodynamique	98

3.2.1. Matériels et méthodes	98
3.2.1.1. Propriétés de rétention sur sol remanié	
3.2.1.2. Conductivité hydraulique à saturation sur colonnes de sol rem	anié
3.2.1.3.Drainage interne <i>in situ</i>	
3.2.1.4. Infiltrométrie multidisques	
3.2.2. Résultats et discussion	104
3.2.2.1. Caractérisation hydrique sur sol remanié	
3.2.2.2. Colonnes de sol remanié à saturation	
3.2.2.3. Drainage interne in situ	
3.2.2.4. Infiltrométrie multidisques in situ	
3.2.3. Conclusion sur la caractérisation hydrodynamique	114
3.3. Suivi des transferts d'eau et d'herbicides en conditions naturelles	116
3.3.1. Matériels et méthodes	116
3.3.1.1. Les transferts hydriques	
3.3.1.2. Les transferts de solutés	
3.3.2. Résultats et discussion	118
3.3.2.1. Suivi des solutés dans l'horizon de surface (0-20 cm)	
3.3.2.2. Suivi des solutés dans le profil	
4. CONCLUSION	121
# 1. INTRODUCTION

L'objectif de cette partie du travail a été de déterminer les principaux paramètres caractérisant les phénomènes dissipation et de lixiviation de cinq herbicides dans deux sols de l'antenne 4. Ils sont par ailleurs indispensables pour ensuite évaluer les risques de transferts sur cette zone à partir de l'indice de vulnérabilité AF (Attenuation Factor) et du modèle mécaniste MARTHE (chapitre III).

Les deux parcelles expérimentales sont situées au milieu de zones de culture de canne à sucre présentant des sols différents. Le sol brun à caractère vertique (SB) est situé sur un replat de bas de versant. Anciennement sous jachère de savane sèche, il est mis en irrigation depuis 1999 sous culture de canne à sucre. Le sol brun à caractère andique (SBA) est quant à lui situé sur un versant à relief ondulé. Anciennement cultivé en canne à sucre en pluvial, il est mis en irrigation depuis 1999 et est cultivé avec des cultures maraîchères en rotation avec la canne à sucre.



*Figure II.1. : Situation géographique des deux parcelles expérimentales, délimitation de l'Antenne 4 et des parcelles mises en irrigation dans le cadre du transfert des eaux.* 

Ces parcelles ont été caractérisées, équipées et suivies de façon identique.

Les expérimentations ont été effectuées au laboratoire et in situ.

Ce chapitre comprend deux parties distinctes, dont les méthodes, les résultats et les discussions sont présentés indépendamment :

- en laboratoire, en réacteurs statiques, pour déterminer les constantes d'adsorption et de dissipation des cinq herbicides (atrazine, diuron, alachlore, triclopyr, 2,4-D) dans les deux sols (sols bruns à caractère andique et vertique) ;

- *in situ*, à l'échelle de la parcelle, pour déterminer d'une part les principaux paramètres hydrodynamiques des deux sols (notamment les courbes de rétention et de conduction hydraulique), et d'autre part, pour suivre les transferts d'eau et de deux herbicides (atrazine et diuron) dans les profils des deux sols sous culture de canne à sucre.

# 2. DISSIPATION (EN CONDITION STATIQUE) DE CINQ HERBICIDES DANS DEUX TYPES DE SOLS

# 2.1 Matériels et méthodes

Les phénomènes de sorption ont été évalués à deux températures (25 et 37°C) alors que la dissipation n'a été étudiée qu'à 37°C. Les expérimentations ont été réalisées en réacteurs statiques, suivant des protocoles standards.

# 2.1.1. Les sols étudiés

Les sols ont été prélevés en mars 2001 sur la profondeur de 0-25 cm. Les prélèvements ont été réalisés de façon à échantillonner une surface d'environ 1000 m<sup>2</sup>. Ils ont ensuite été séchés à l'air, tamisés (5 mm) et conservés au frais (15°C), de façon étanche et à l'abri de la lumière. Leurs principales caractéristiques chimiques ont été déterminées au laboratoire des sols du CIRAD (Réunion/Montpellier), et sont présentées dans les tableaux II.1a. et II.1b.

Tableau II.1.a. : Principales caractéristiques des deux sols étudiés

	pH eau	pH KCl	MO	C <sub>t</sub> /N	CO	CEC	Sat %	$\theta_{FC}$
Sol Brun Vertique (SB)	6,3	5,2	3,37	9	1,96	26,6	90	0,49
Sol Brun Andique (SBA)	5,1	4,4	2,91	10	1,69	9,83	81	0,52
N · azote total g/kg	CO et C.	carbone of	roaniaue	et total o/	100σ	$MO \cdot ma$	tière ora	niaue(mo

N : azote total g/kgCO et  $C_t$ : carbone organique et total g/100gMO : matière organique(mg/kg) $\theta_{FC:PF}$  1,8 (cm³ cm³)CEC : Capacité d'Echange Cationique mé/100g (extraction cobaltihexamine)Sat % : Saturation en bases de la CEC

Tableau	II.1.b. :	Texture	des deux	sols étudiés
---------	-----------	---------	----------	--------------

	Argile	Limons	Sable
Sol Brun Vertique (SB)	56,7	39,3	4,0
Sol Brun Andique (SBA)	30,7	52,2	17,1

*Texture : (g/100 g de MS),* 

La texture de SB est argileuse et ses principales caractéristiques chimiques montrent des teneurs en MO classiques par rapport à la bibliographie, des teneurs en argile par contre élevées, avec une forte CEC, fortement saturée essentiellement en calcium, supposant la présence d'argile 2/1 et conduisant à un pH élevé.

La texture de SBA est limono-argileuse, et ses principales caractéristiques chimiques montrent des teneurs moyennes en matière organique et en argile inférieures à celles de SB, avec une CEC faible ainsi qu'un taux de saturation moyen conduisant à un pH légèrement acide.

# 2.1.2. Les molécules étudiées

Les cinq herbicides étudiés ont été présentés dans le chapitre précédent, il s'agit de :

- l'atrazine ou 2-chloro-4-(éthyl-amino)-6-(isopropylamino)-s-triazine
- l'alachlore ou 2-chloro-2',6'-diéthyl-N-(methoxyméthyl) acétanilide
- le diuron ou 3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthyl urée
- le 2,4-D ou acide 2,4-dichlorophénoxyacétique
- le trichlopyr ou acide [(3,5,6-trichloro-2-pyridinyl)oxy] acétique

# 2.1.3. Etude des phénomènes de sorption

Alors qu'au champ (dans un sol structuré), l'humidité excède rarement la capacité au champ, les phénomènes de sorption sont généralement caractérisés au laboratoire en réacteurs statiques à l'aide de protocoles mettant œuvre un contact intense entre le sol et l'eau avec un faible rapport sol/eau. Les résultats semblent contrastés sur l'influence de ce rapport sur les coefficients de sorption (WALKER and JURADO-EXPOSITO, 1998; BEULKE *et al.*, 2001).

L'objectif de nos expérimentations a été de mesurer les constantes d'adsorption suivant un protocole standard, avec un rapport sol/eau constant et une concentration initiale ( $C_{L0}$ ) variable (tableau II.2., type I). Cependant, afin de comparer et d'évaluer l'influence de la teneur en eau sur ces constantes, un second protocole a été testé, avec un rapport sol/eau variable et  $C_{L0}$  constante (tableau II.2., type II).

	Rapport ( $V_w / M_s$ ) constant	C <sub>L0</sub> variable
Type I	2.5 = (50 ml / 20 g)	3, 6, 9, 12 et 15 mg/l
		T cste :37°C
	Rapport (V <sub>w</sub> / M <sub>s</sub> ) variable	C <sub>L0</sub> constant
Type II	0,3 = (15ml / 50g), 0,5 = (25ml / 50g), 1 = (25ml / 25g),	5 mg/l
	5 = (50 ml / 10 g), 10 = (50 ml / 5 g)	T cste :37°C

#### Tableau II.2. : Conditions expérimentales des phénomènes de sorption (temps de contact 24 heures)

Les expérimentations ont été réalisées en flacon de verre d'une capacité de 150 ml.

Une étude cinétique (type I) a permis de fixer le temps de réaction à 24 heures (période suffisante pour atteindre un pseudo-équilibre sans influence des phénomènes de dégradation), durant lequel les échantillons ont été homogénéisés (40 tr/min avec un agitateur rotatif FISHER LD-79) à une température de 37° C (armoire thermostatée LOVIBOND 636/637).

Une étude de reproductibilité a été effectuée à 25° C sur les deux sols, avec deux herbicides, (atrazine et 2,4-D).

Les concentrations résiduelles en solution ( $C_{Le}$  en mg/l) et adsorbées ( $C_{Se}$  en  $\mu g/g$ ) ont été déterminées après centrifugation de l'échantillon (30 min, 3000 tr/min), filtration (0,45  $\mu$ m) et analyse par HPLC.

Les isothermes ont été exploitées directement ( $C_{Se} = K_d C_{Le}$ ) et selon Freundlich ( $C_{Se} = K_f C_{Le}^{1/n}$ ). Le coefficient  $K_{oc}$  a été calculé selon  $K_{oc} = K_{d/f} / \%CO$ .

# 2.1.4. Etude des phénomènes de dégradation

# 2.1.4.1. L'hydrolyse

L'hydrolyse abiotique des herbicides dissous dans les sols peut principalement être influencée par le pH du milieu et par la présence de matière organique dissoute.

Les solutions utilisées pour les expérimentations ont été extraites des deux types de sol, à l'eau ultra pure (EUP) milli-Q (rapport 1/1, agitation pendant une semaine, centrifugation et filtration 0,45 µm) et stérilisées à l'autoclave ( $125^{\circ}$  C pendant 30 min). Les valeurs de

Carbone Organique Dissous (COD) obtenues sont respectivement de 8,0 et 6,6 mg/l pour les solutions de SBA et de SB. Des solutions d'herbicide de concentration initiale 5 mg/l ont été ensuite préparées, tamponnées à des pH au plus proche des conditions réelles (pH 4,3 pour SBA , pH 6,7 pour SB) et incubées à 37°C.

Cette concentration initiale est déduite de calculs approximatifs à partir des données de terrain (doses d'épandage, teneur en eau, densité et épaisseur du sol...) qui conduisent à des concentrations en herbicide de l'ordre du mg/l dans les eaux en contact avec les sols.

L'influence réelle des matières organiques dissoutes sur la décomposition des herbicides a été évaluée à partir d'échantillons complémentaires préparés de façon similaire, mais en EUP milli-Q. Dans ce cas, le pH a été contrôlé à 4,3 (tampon acétate : 8,45 g CH<sub>3</sub>COOH /l + 1,2 g NaOH /l) ou 6,7 (tampon phosphate : 226 g H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/l + 1,06 g NaOH /l), permettant de travailler au plus près des conditions de pH des deux sols.

Des prélèvements réguliers en conditions stérilisées ont permis de suivre la concentration résiduelle en herbicide, sur un temps total d'environ 2 mois. Les cinétiques ont été exploitées selon un ordre 1.

# 2.1.4.2. Les phénomènes de dissipation

Des échantillons (un par prélèvement souhaité) de rapport sol/eau 50 g/15 ml, soit 30% d'humidité pondérale, ont été mis en incubation dans des flacons en verre ouverts (au contact de l'oxygène de l'air), de volume 150 ml, à 37°C (armoire thermostatée LOVIBOND 636/637). Le taux d'humidité a été contrôlé par pesée et réajusté une fois par semaine. En procédant de même que dans les expérimentations d'hydrolyse, la concentration initiale  $C_{L0}$  est fixée à 20 mg/L d'herbicide, soit  $C_0 = 6 \mu g/g$  sol.

L'évolution des concentrations résiduelles a été suivie par prélèvements réguliers d'échantillons sur un temps total compris entre une semaine et deux mois selon l'herbicide. La fraction dissoute a été extraite par centrifugation de l'échantillon, 30 minutes après réhumidification au taux initial, la pression exercée pendant 15 min (3400 tr/min, r = 15 cm, 1000g) correspondant à un pF d'environ 3. Le surnageant récupéré a été ensuite filtré (0,45  $\mu$ m) puis analysé.

La fraction adsorbée, mais encore extractible, a été déterminée à partir de deux échantillons de 20 g de sol récupéré après centrifugation. Chaque échantillon a été alors mélangé (40 tr/min, agitateur rotatif FISHER LD-79), soit avec 50 ml de méthanol distillé, soit avec 50 ml d'EUP milli-Q, pendant 16h à 37° C, puis centrifugé, filtré (0,45 µm) et analysé.

Les cinétiques ont été exploitées selon un ordre 1 de façon globale (fractions dissoutes + adsorbées).

Le rendement d'extraction à l'eau ou au méthanol (selon les cas) peut être considéré comme quasi-total, puisque après les premières 24 heures d'incubation, environ 90 % de l'herbicide initialement introduit (pour ceux dont le DT50 est le plus élevé, c.a.d. diuron, atrazine et alachlore) ont été retrouvés dans l'analyse globale (fraction dissoute + fraction désorbée).

# 2.1.5. Les protocoles analytiques

Les herbicides ont été analysés par chromatographie liquide, HPLC/PDA, chaque produit étant considéré à son maximum d'absorption UV (tableau II.3.). Les solutions d'herbicides utilisées dans les expérimentations (CLUZEAU INFO LABO) ont été préparées dans l'eau ultra pure (système milli-Q :  $18m\Omega$ , COT 0,1 mg/L).

	ATRAZINE	DIURON	ALACHLORE	TRICLOPYR	2,4-D
Colonne apolaire	précolonn	e + Colonn	e SUPELCO ABZ	(+ (15cm / 4.6n	ım / 3µm)
Injecteur	]	Passeur	d'échantillon WA	<i>TERS 717</i>	
Volume d'injection	]		80, 40(*) µl		
Pompe	]	Pompe a	à gradient 600 E (	WATERS)	
Détecteur	]	Barrette	diode (PDA 996	WATERS)	
Débit			0.8 ml/min		
Phase mobile	MeOH/	EUP	Aceto./EUP	Aceto. acid /	<i>EUP acid (**)</i>
	50/50 50/50 50/50				
temps de rétention (min)	10,61	20,34	11,28	9,84	8,78
(***) λ <sub>max</sub>	220	216	215	233	233

Tableau II.3. : Conditions d'analyse par HPLC-PDA

(\*) 40 µl pour les expérimentations d'adsorption Type I

(\*\*) Les herbicides acides, 2,4-D (pKa 3) et triclopyr (pKa 2.68), se retrouvent généralement, à pH neutre, sous leurs formes anioniques. Les phases mobiles sont donc acidifiées à pH 2 (0.8 ‰ acide trifluor oacétique) avant analyse pour s'assurer de leurs rétentions maximales (\*\*\*)  $\lambda_{max}$ : longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption



# 2.2. Résultats et discussion

# 2.2.1. Les phénomènes de sorption

#### 2.2.1.1. Approche cinétique à 37° C

A l'aide du protocole de type I, plusieurs études cinétiques préalables d'adsorption ont été effectuées à 37°C avec les 5 herbicides et le sol brun à caractère vertique (SB). Elles ont montré, pour trois concentrations initiales étudiées (3, 6 et 9 mg/l), que l'on peut considérer l'équilibre comme atteint au bout de 6 heures de contact pour tous les herbicides, sauf pour le Diuron pour lequel cette durée est de 3 heures.

Toutefois, malgré ces résultats, un temps de contact de 24 heures a été choisit, notamment pour pouvoir comparer nos valeurs avec celles de la littérature.

#### 2.2.1.2. Reproductibilité

A l'aide du protocole de type I, quelques tests de reproductibilité ont été réalisés sur l'adsorption à 25°C de deux herbicides (2,4-D et atrazine) sur les deux sols. Les tracés des isothermes en type Freundlich conduisent à des droites presque superposées entre les deux expérimentations pour chacun des deux herbicides (figure II.2.).



Figure II.2 : Tests de reproductibilité des isothermes d'adsorption (Freundlich) de l'atrazine et du 2,4-D sur les deux sols étudiés  $ln C_{Se} = f(ln C_{Le})$   $C_{Le} : mg/l$   $C_{Se} : \mu g/g$ 

#### 2.2.1.3. Constantes d'adsorption à 37° C

Chaque herbicide a fait l'objet d'une étude selon les expérimentations de type I et de type II. La figure II.3. présente le tracé des deux types d'isothermes de Freundlich.

Bien que le type II soit plus réaliste vis-à-vis des conditions *in situ*, ce type a été abandonné par la suite pour défaut de reproductibilité (notamment pour le rapport 0,3 ml/g ou le volume de solution récupéré par centrifugation est très faible de l'ordre de quelques ml). Seuls les résultats obtenus selon le type I sont présentés, et par la suite exploités.

Les constantes  $K_d$  (isotherme linéaire) et  $K_f$  et 1/n (isotherme de Freundlich) obtenues, ainsi que les valeurs de  $K_{doc}$  et  $K_{foc}$ , sont présentées dans le tableau II.4.

Tableau II.4. : Coefficients d'adsorption déterminés pour les cinq herbicides et les deux sols étudiés à 37°C

Molécule	Sol			1/n	r <sup>2</sup>	$\frac{\mathbf{K_d}}{(cm^3/g)}$	K <sub>doc</sub>	r <sup>2</sup>
Atrazine	SBA	2,5	148	0,78	0,99	1,6	97	0,97
	SB	3,3	168	0,74	0,98	2,3	117	0,99
Diuron	SBA	12,0	710	0,60	0,95	8,2	486	0,94
	SB	16,8	857	0,70	0,97	13,8	702	0,91
Alachlore	SBA	4,3	254	0,73	0,99	2,7	159	0,96
	SB	6,5	332	0,72	0,85	4,7	240	0,99
Triclopyr	SBA	2,4	142	0,63	0,97	1,1	66	0,94
	SB	0,8	41	0,53	0,89	0,3	14	0,87
2,4-D	SBA	2,1	124	0,69	0,99	1,1	67	0,94
	SB	0,5	25	0,68	0,93	0,2	12	0,89

Les constantes d'adsorption ( $K_d$  et  $K_f$  en cm<sup>3</sup>/g), pour les deux sols, suivent un ordre conforme aux différentes données de la littérature (WEBER, 1994 ; DABENE *et al.*, 1995 ; CORPEN, 1995 ; Base Agritox, 2002) :

Diuron > Alachlore > Atrazine > Triclopyr  $\ge$  2,4-D



Figure II.3. : Isothermes de Freundlich :  $C_{Se} = Kf C_{Le}^{l/n} \dot{a} 37^{\circ}C$ Résultats combinés des isothermes d'adsorption type I et II, et linéarisation des isothermes type I pour les cinq herbicides et les deux sols étudiés  $ln C_{Se} = f(ln C_{Le}) \qquad C_{Le} : mg/l \qquad C_{Se} : \mu g/g$ 

La matière organique joue un rôle fondamental dans l'adsorption des herbicides non ioniques (atrazine, alachlore, diuron), comme mentionné par de nombreux auteurs. Sur SBA, à plus faible teneur en matière organique, ils sont moins adsorbés que sur SB (d'un facteur de 1,4 à 1,7).

Pour les herbicides acides (2,4-D et Triclopyr), le phénomène est nettement inversé (d'un facteur de 4 à 5). En plus de la matière organique, les teneurs en argile, le pH et la CEC influencent significativement la sorption des solutés ionisés comme également mentionné dans la littérature. Sous forme anionique dans l'eau, ces deux herbicides sont par conséquent faiblement adsorbés sur le complexe argileux, plus négatif, et ceci se produit d'autant plus que le pH diminue et que la CEC du sol est élevée, ce qui est la cas pour SB par comparaison à SBA.

# 2.2.1.4. Effet de la température

Les constantes  $K_d$  (isotherme linéaire) et  $K_f$  et 1/n (isotherme de Freundlich) ainsi que les valeurs de  $K_{doc}$  et  $K_{foc}$ , ont été déterminées de la même façon que précédemment, mais à une température de 25°C. Elles sont présentées dans le tableau II.5.

Molécule	Sol	$\frac{\mathbf{K_f}}{(cm^3/g}$ si n=1)	$\frac{\mathbf{K_{foc}}}{(cm^3/g}$ si n=1)	1/n	r <sup>2</sup>	$\frac{\mathbf{K}_{\mathbf{d}}}{(cm^3/g)}$	K <sub>doc</sub>	r <sup>2</sup>
Atrazine	SBA	2,3	136	0,96	0,95	2,2	130	0,95
	SB	4,6	235	0,94	0,97	4,1	209	0,91
Diuron	SBA	19,6	1160	0,87	0,99	19,0	1124	0,97
	SB	31,7	1617	0,59	0,94	42,7	2179	0,93
Alachlore	SBA	3,6	213	0,71	0,98	2,1	124	0,9
	SB	9,9	505	0,65	0,91	7,0	357	0,83
Triclopyr	SBA	1,6	95	0,93	0,98	1,4	83	0,99
10	SB	0,6	31	0,84	0,98	0,4	20	0,95
2,4-D	SBA	2,9	172	0,72	0,99	1,7	101	0,91
<i>,</i>	SB	0.0	16	077	0.00	06	21	0.06

Tableau II.5. : Coefficients d'adsorption déterminés pour les cinq herbicides et les deux sols, à 25°C

L'effet observé de la température est classique : une diminution de la température augmente le pouvoir adsorbant des sols. Cet effet se retrouve en comparant les constantes d'adsorption directe ( $K_d$ ) ou de Freundlich ( $K_f$ , 1/n) dans les tableaux II.4. et II.5. (sauf pour l'alachlore sur SBA).

# 2.2.2. Les phénomènes de dégradation

# 2.2.2.1. L'hydrolyse abiotique

Les résultats obtenus n'ont pas mis en évidence de différence entre les échantillons préparés à partir d'eau pure et ceux préparés avec des eaux extraites des sols. Les matières organiques dissoutes (MOD) des sols n'ont donc aucune influence sur la vitesse d'hydrolyse des herbicides suivant nos protocoles.

Les constantes des cinétiques d'hydrolyse d'ordre 1, ainsi que les coefficients de corrélation des cinétiques exploitables dans le temps sont présentés dans le tableau II.6.

Pour les herbicides acides (triclopyr, 2,4-D), aucune hydrolyse n'est observée quel que soit le pH du milieu. Pour les herbicides non ioniques (diuron, alachlore) une faible hydrolyse est observée et elle est peu influencée par le pH.

Pour l'atrazine, non ionique dans nos conditions expérimentales, une différence importante est observée en fonction du pH. Alors qu'aucune hydrolyse n'est observée à pH 6,7, elle est très rapide à pH acide (DT50=16 j à pH 4,3), en accord avec de nombreux auteurs.

Molécule	pH eau (après contact avec le sol)	$\mathbf{K}_{\mathrm{H}}$ $(\mathbf{j}^{\mathrm{1}})$	DT50 hydrolyse (j)	r <sup>2</sup>
Atrazine	SBA – pH 4,3	4,4 10 <sup>-2</sup>	16	0,99
	SB – pH 6,7	très faible	H.N.	
Diuron	SBA – pH 4,3	1,1 10 <sup>-2</sup>	64	0,89
	SB – pH 6,7	$0,5\ 10^{-2}$	144	0,95
Alachlore	SBA – pH 4,3	0,3 10 <sup>-2</sup>	H.N.	
	SB – pH 6,7	$0,1\ 10^{-2}$	H.N.	
Triclopyr	SBA – pH 4,3	très faible	H.N.	
	SB – pH 6,7	très faible	H.N.	
2,4-D	SBA – pH 4,3	0,2 10-2	H.N.	
	SB – pH 6,7	$0,1\ 10^{-2}$	H.N.	

Tableau II.6. : Constantes cinétiques d'ordre 1 et DT50 d'hydrolyse (abiotique) des 5 herbicides à 37°C et à pH 4,3 et 6,7

H.N. : Hydrolyse négligeable DT50 > 200 jours

#### 2.2.2.2. Les phénomènes de dissipation

La dissipation globale des herbicides correspond, telle que nous l'entendons, à l'addition des phénomènes d'adsorption, de volatilisation, de dégradation chimique et biologique, voire d'oxydation catalysée par les sols. L'ensemble du produit présent dans le système, en phase dissoute et adsorbée mais extractible au MeOH ou à l'eau, est considéré.

Les résultats ont été exploités suivant une cinétique du premier ordre, comme dans la plupart des cas de la littérature. Les courbes et les valeurs des constantes sont présentées dans le tableau II.7. et la figure II.4.

		Dissipation globale					
Molécule	Sol	E	xtraction à l'e	au	Extra	action au mé	thanol
		k	DT50		k	DT50	
		$(j^{-1})$	(j)	$r^2$	$(j^{-1})$	(j <sup>-1</sup> )	$r^2$
Atrazine	SBA	0,14	5,0	0,53	0,08	8,7	0,94
	SB	0,14	4,8	0,63	0,05	13,6	0,97
Diuron	SBA	0,19	3,6	0,19	0,02	31,1	0,89
	SB	0,29	2,4	0,16	0,04	16,0	0,8
Alachlore	SBA	0,37	1,9	0,87	0,10	7,3	0,78
(*)	SB	0,50	1,4	0,75	0,55	1,3	0,71
Triclopyr	SBA	0,50	1,4	0,97	0,87	0,8	0,94
	SB	0,18	3,9	0,74	0,24	2,9	0,94
2,4-D	SBA	1,32	0,5	0,92	1,39	0,5	0,83
	SB	0,51	1,3	0,9	0,52	1,3	0,86

Tableau II.7. : Constantes cinétiques d'ordre 1 et DT50 de dissipation globale à 37°Cdes cinq herbicides dans les deux sols étudiés

(\*) difficultés analytiques et/ou d'expérimentations

Pour les herbicides non ioniques, c'est le méthanol qui est le meilleur désorbant. C'est donc la fraction extractible au méthanol qui a été prise en considération.

Pour les herbicides acides, c'est par contre la fraction extractible à l'eau qui est le meilleur solvant et qui a été dans ce cas utilisée.

L'ordre des DT50 est conforme aux différentes données bibliographiques (WEBER, 1994 ; Base Agritox, 2002 ; DABENE *et al.*, 1995 ; CORPEN, 1995)

SBA Diuron (31,1 j)>Atrazine (8,7)>Alachlore (7,3)>Triclopyr (1,4)>2,4-D (0,5)

SB Diuron (16,1 j)>Atrazine (13,6)>Triclopyr (3,9)>2,4-D (1,3)>Alachlore (1,3)

La dissipation du diuron et de l'alachlore est plus rapide dans SB que dans SBA (d'un facteur 2 et 6 respectivement), en raison des importants phénomènes d'adsorption. Dans les deux sols, la principale voie de dégradation est probablement biologique, étant donnée la faible influence de l'hydrolyse.

La dissipation de l'atrazine est plus rapide dans SBA que dans SB (facteur 1,5), bien que l'adsorption soit plus importante dans SB. Alors que dans SB la principale voie de dégradation est probablement biologique (hydrolyse abiotique négligeable), dans SBA, l'hydrolyse doit contribuer significativement à la dissipation en raison du pH acide.

La dissipation des herbicides acides est plus rapide (facteur environ 2,5) dans SBA que dans SB. Dans les deux sols, étant donnée la faible influence de l'hydrolyse, la principale voie de dégradation est probablement biologique mais la dissipation est plus lente dans SB du fait de la très faible adsorption.



Figure II.4. : Dissipation globale (ordre 1) des cinq herbicides dans les deux sols étudiés à  $37^{\circ}C$ ln C/Co = f(t) t (jours)

# 2.3. Conclusion partielle et calcul de l'indice de mobilité GUS

Les résultats obtenus en adsorption sont conformes à ceux de la bibliographie, pour ce qui concerne le classement relatif des constantes et l'influence des différents paramètres du sol (MO, CEC, teneur en argile, pH). Cependant les valeurs sont significativement supérieures, traduisant des fortes capacité d'adsorption des sols étudiés.

Les matières organiques solubles des sols n'ont aucun impact sur les vitesses d'hydrolyse dans l'eau des cinq herbicides, en condition abiotique. Les constantes (1<sup>er</sup> ordre) d'hydrolyse sont négligeables pour tous les herbicides étudiés à pH 6,7 (pH au contact de SB), ainsi qu'à pH 4,3 (pH au contact de SBA), sauf pour le diuron (DT50 de 64 jours) et l'atrazine (DT50 de 16 jours).

La dissipation globale au contact des sols (addition des phénomènes d'adsorption, de dégradation chimique et biologique, de volatilisation), montre également un ordre relatif obtenu des DT50 conforme aux différentes données bibliographiques, avec également des valeurs absolues nettement supérieures, les fortes températures augmentant les dégradations chimiques et biologiques.

L'indice de mobilité GUS (Groundwater Ubiquity Score) qui est donné par la formule GUS = log DT50\* (4-log Koc)

est fréquemment utilisé pour évaluer le potentiel de lixiviation des pesticides, car très simple. Il n'intègre que les termes de mobilité et de persistance sans tenir compte des conditions pédo-climatiques (GUSTAFSON, 1991).

Les valeurs de DT50 et de  $K_{foc}$ , mesurées en réacteurs statiques à 37°C, ont permis le calcul de cet indice GUS, dont les valeurs (tableau II.8.) montrent des différences dans le comportement des herbicides étudiés, en fonction de leurs propriétés (essentiellement ionisation du produit) et de celles du sol (pH, CEC, teneurs en MO et en argiles minérales).

Herbicides		SOL BRU	N	SOL	BRUN AN	DIQUE
	Ca	aractéristiq	ues	C	aractéristic	ques
	Koc	DT50	GUS	Koc	DT50	GUS
Atrazine	116,7	13,6	2,2	97,1	8,7	1,9
Diuron	701,9	16,0	1,4	486,1	31,1	2,0
Alachlore	240,2	1,3	0,2	159,2	7,3	1,5
Triclopyr	14,3	3,9	1,7	65,6	1,4	0,3
2,4-D	12,4	1,3	0,4	66,8	0,5	-0,6

Tableau II.8. : Tableau récapitulatif des paramètres et des indices d'exposition des cinq herbicides,<br/>pour les deux sols étudiés, à une température de 37°C

Seul l'atrazine dans les deux sols et le diuron dans SBA peuvent être considérés comme à risque (indice GUS > 1,8).

La comparaison des valeurs trouvées (tableau II.8.) et issues de la bibliographie, essentiellement en milieux tempérés (tableau I.8. ; chapitre I) montrent que nos conditions tropicales simulées en laboratoire (sols fortement adsorbants et température élevée) confèrent aux herbicides un degré de risque de lixiviation moins élevé qu'en conditions tempérées et continentales.

Il faut noter toutefois que cet indice ne donne qu'une indication partielle sur la mobilité des herbicides, puisqu'il ne prend pas en compte les phénomènes de transfert dynamique dans les sols.

Rapport-gratuit.com Le numero 1 mondial du mémoires

# 3. FONCTIONNEMENT HYDRODYNAMIQUE DU MILIEU ET SUIVI DES TRANSFERTS IN SITU

Les deux parcelles expérimentales ont été brièvement présentées dans l'introduction de ce chapitre. Elles sont situées au milieu de deux zones différentes de culture de canne à sucre. Elles ont été caractérisées, équipées et suivies de façon identique, selon la figure II.5. suivante :



Figure II.5. : Schéma décrivant les parcelles expérimentales

# 3.1. Caractérisation pédologique

Trois fosses ont été creusées pour la description pédologiques des profils. En complément, des échantillons moyens, constitués de plusieurs prélèvements de sol sur trois tranches de profondeur 0-25 cm, 25-50 cm, 50-80 cm, ont été analysés en février 2002, aux laboratoires d'analyse des sols du CIRAD (Réunion et Montpellier) et par la société E.R.M. de Poitiers.

Les tableaux II.9. et II.10. présentent les fiches descriptives et les caractéristiques physicochimiques des deux parcelles. La parcelle SBA est située à une centaine de mètres de distance de celle échantillonnée un an auparavant pour les expérimentations en réacteurs statiques. Les caractéristiques sont donc légèrement différentes, notamment la granulométrie, où le pourcentage d'argile de la parcelle expérimentale est supérieur à celui des échantillons de sol utilisés pour les essais en réacteur (comparaison des tableaux II.1.b. et II.9.). Tableau II.9. : Description et caractéristiques physico-chimiques de la parcelle SBA

### PARCELLE HAUTE : SBA

**Coordonnées GPS :** 21,6 ° lat. Sud, 55,27° long. Est, 496,32 m d'altitude **Pente** : faible de versant, 4 à 6 % **Morphologie :** relief ondulé **Type de sol :** sol brun à caractère andique, épais **Culture** : en culture de canne à sucre irriguée par aspersion

#### **Description :**

0 - 25 cm :	couleur brun foncé (7,5 YR 3/3), terre humide, structure grumeleuse polyedrique arrondie fine
	à moyenne, texture argilo-limoneuse, environ 10% d'éléments grossiers plus ou moins roulés,
	nombreuses racines de canne, chevelu dense, transition peu nette ;

- 25 55 cm : couleur brun (7,5 YR 4/3), terre humide, structure polyédrique grossière, texture argilolimoneuse, environ 10% d'éléments grossiers, roulés, présence de racines peu denses, transition nette ;
- 55 80 cm : basalte altéré, massif mais friable, couleur grise avec des tâches de fer et manganèse, très peu de racines ;
- 80 cm et plus : dalle de basalte massive

#### 20-50 Profondeurs (cm) 0-20 50-80 Granulométrie Argile 59.7 60,0 67,3 % limon fins 31,7 31,2 27,3 3,7 limons grossiers 5,5 5,3 sables fins 1,3 2,1 2 sable grossiers 0,9 1,5 0,4 matière organique Azote (p mille) 1,6 0.78 0.5 Carbone (%) 1,58 0,47 0,31 matière organique (%) 2,72 0,81 0,53 C/N 10 6 6 pH eau 4,3 6 6,2 5,6 pH KCl 3,8 5,6 complexe adsorbant 2,73 Ca 5,91 6,17 en mé % Mg 1,03 2,71 4,06 0,04 en mé % Κ 0,88 0,02 en mé % 0,32 Na 0,10 0,27 en mé % CEC 7,69 9,45 11,2 en % de la CEC Sat 62 94 94 en % de la CEC K% 11 0 0 Phosphore assimilable ppm 79 7 7 (Olsen Dabin)

#### PRINCIPALES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES

#### PARCELLE BASSE : SB

#### **Coordonnées GPS :** 21,6 ° lat. Sud, 55,26° long. Est, 392,88 m d'altitude

Pente : très faible

Morphologie : replat de terrasse situé dans un bas de fond drainé par une petite ravine

**Type de sol :** sol brun épais , caillouteux, présentant des caractères vertiques en profondeur, formé sur des colluvions de bas de pente sur dalle de basalte,

Culture : mis en culture depuis un an sous canne à sucre irriguée par aspersion, derrière une savane sèche herbacée ;

#### **Description :**

- 0 20cm : horizon travaillé organique de couleur brun foncé (7,5 YR 3/4), terre humide, structure grumeleuse polyédrique arrondie fine à moyenne, texture argilo-limoneuse, 20-30% d'éléments grossiers, de toutes tailles, blocs roulés de différents type de basalte, présence de nombreuses racines de canne avec un chevelu dense, transition progressive peu nette ;
- 20 55cm : horizon de couleur brun foncé, humide, structure polyédrique moyenne, texture argileuse, 30% d'éléments grossiers, de toutes tailles, blocs roulés de différents type de basalte, présence de racines et cordons, transition nette et brutale ;
- 60 80 cm : matrice de couleur brunâtre (10 YR 5/1, à 5/6), avec des tâches de pseudo-gley gris-vert, structure massive, texture très argileuse, peu d'éléments grossiers, très peu de racine, sauf dans quelques fentes. En périodes sèches, apparition d'une structure columnaire marquée (caractéristiques vertiques); transition nette

80 cm et plus : transition d'une faible épaisseur de basalte altéré surmontant la dalle de basalte massive.

#### PRINCIPALES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES

Profondeurs (cm)		0-25	25-50	50-80
Granulométrie	Argile	63,7	64,2	69,6
%	limon fins	27	27,2	21,6
	limons grossiers	4,3	5,4	5
	sables fins	2,7	2	3,1
	sable grossiers	2,3	1,2	0,8
matière organique	azote (p mille)	1,72	1,16	0,53
	carbone %	1,98	1,13	0,51
	matière organique %	3,41	1,94	0,88
	C/N	12	10	10
	pH eau	6,2	6,3	6,7
	pH KCl	5,1	5,2	5,4
complexe adsorbant	Ca	13	13,4	9,57
en mé %	Mg	6,43	6,26	11,3
	ĸ	0,54	0,04	0,01
	Na	0,25	0,5	1,2
	CEC	19,5	19	22,6
en % de la CEC	Sat	>100	>100	98
en % de la CEC	K%	3	0	0
	Phosphore assimilable	246	85	39
	Ppm			

# 3.1.1. Caractéristiques physico-chimiques des sols

La figure II.6. présente l'évolution, en fonction de la profondeur, de trois princiaux paramètres : teneurs en matière organique, en argile ainsi que la CEC.



Figure II.6. : Evolution des principales caractéristiques en fonction de la profondeur dans les deux sols teneurs en matière organique (a) teneur en argile (b) et CEC (c)

Par rapport à la bibliographie, principalement sur les sols en milieux tempérés, les teneurs en matière organique (MO) sont dans la moyenne. Elles sont plus élevées pour SB que pour SBA et diminuent avec la profondeur (en surface SBA : 2,7 % et SB : 3,4 % ; en profondeur SBA : 0,5 % et SB : 0,9 %).

Par contre, les teneurs en argiles sont fortes. Elles sont plus élevées dans SB que dans SBA et augmentent avec la profondeur (en surface SBA : 59,7 % et SB : 63,7 % ; en profondeur SBA : 67,3 % et SB : 69,6 %).

Dépendant principalement des teneurs en argiles et des minéralogies particulières, les CEC sont fortes, deux fois plus dans SB et augmentent avec la profondeur (en surface SBA : 7,8 mé/100g et SB : 19,5 mé/100g ; en profondeur SBA : 11,2 mé/100g et SB : 22,6 mé/100g).

# 3.1.2. Caractéristiques du complexe argileux

La minéralogie des échantillons a été identifiée par diffraction de rayons X (tableau II.11.)

 Tableau II.11. : Tableau récapitulatif des différents minéraux identifiés par diffraction de rayons X sur poudre, dans trois tranches de profondeur des deux sols étudiés

Minéraux identifiés en DRX sur poudres									
Oxydes et oxy-hydroyde de fer						Minéraux silicatés			
Profondeur	Hématite	Magnétite	Maghémite	Goethite	Ilménite	Feldspaths	Quartz	Halloysite	Phase à 10 Å
SB1 0-25	XX	XXX	XX	Х	Х	XX	Х	XXX	-
SB2 25-50	Х	XX	XX	Х	?	Х	?	XX	?
<b>SB3</b> >50	X	Х	Х	Х	Х	?	?	XXX	Х
SBA1 0-20	XX	XXX	XX	Х	Х	XX	XX	XXX	-
SBA2 20-50	X	XX	XXX	Х	Х	?	Х	XXX	?
<b>SBA3</b> >50	X	XX	XXX	XX	Х	?	Х	XX	Х

:XXX : raie de diffraction très intense ; XX : raie de diffraction intense ; X : raie de diffraction de faible intensité ; ? : présence possible mais raie de très faible intensité ou masquée par les raies d'autres minéraux.

Les seuls résultats de la diffraction de rayons X ne permettent pas une analyse quantitative. Toutefois, on peut noter que la fraction minérale argileuse représente une proportion importante du cortège minéral sur les échantillons étudiés. Les évolutions mises en évidence sur le profil SB montrent en outre, une disparition des silicates primaires (quartz et feldspaths) et des oxydes de fer (pour une moindre part) avec la profondeur et un accroissement des espèces phyllosilicatées. L'évolution est du même type sur le profil SBA avec une diminution moindre des oxy-hydroxydes de fer. Il n'y a pas de gibbsite

# 3.1.3. Synthèse, propriétés agronomiques

Les deux sols se ressemblent dans leur morphologie, pour laquelle on note une transition nette entre les horizons de surface, de bonnes structures grumeleuses ou polyédriques, et les horizons inférieurs (vers 60 cm), présentant des structures plus massives qui peuvent montrer des taches rouilles ou des pseudo gley.

La dalle de basalte est observée à partir de 80 cm de profondeur en moyenne pour les deux sites.

#### 3.1.3.1. Sol Brun à caractère Andique (SBA)

Il s'agit d'un sol présentant de bonnes caractéristiques agronomiques, ayant subi cependant une acidification de l'horizon cultivé : perte en calcium et magnésium (saturation de 62 %) entraînant un pH très acide pouvant créer une toxicité aluminique sur certaines cultures. La faible différence de pH eau et pH KCl est un indicateur de présence de produits allophaniques donnant un léger caractère andique à ce sol. Le taux de potassium est correct pour la culture de canne à sucre dans l'horizon cultivé, par contre celui de phosphore est faible. Ces deux éléments sont pratiquement absents des horizons profonds. La MO, bien évoluée (C/N=10), est bien répartie dans le profil. La faible CEC dénote la présence d'argiles 1/1 de type kaolinitique.

#### 3.1.3.2. Sol Brun à caractère Vertique (SB)

Ce sol, très argileux, a de bonnes caractéristiques agronomiques. Il présente une forte CEC (20 mé pour 100 g) dénotant la présence d'argile 2/1 et un taux de saturation élevé en bases calci-magnésiques qui caractérisent des propriétés vertiques. Le taux de saturation de potassium est par contre un peu faible pour la culture de canne à sucre, et la fertilisation en cet élément aurait intérêt à être renforcée. La MO, également bien évoluée (C/N=12), est bien répartie dans le profil.

# 3.2. Caractérisation hydrodynamique

# 3.2.1. Matériels et méthodes

# 3.2.1.1. Propriétés de rétention en eau sur échantillons de sols remaniés

La répartition porale a été caractérisée en laboratoire à partir des relations entre humidité et potentiels (10 valeurs pF entre 1,8 et 4,2) sur trois répétitions d'échantillons de sol remanié et tamisé (à 5 mm), prélevés dans les trois tranches de différentes profondeur (0-25, 25-50, 50-80 cm). Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un extracteur « Pressure membrane extractor CAT 1000 », de Soil Moisture Equipment.

Suivant cette méthode, les échantillons de sol, préalablement disposés sur une plaque poreuse, sont progressivement mis en saturation en eau (en une nuit). L'ensemble est ensuite transféré dans l'extracteur et la pression interne ajustée avec de l'air comprimé. L'ensemble est laissé sous pression pendant 24 heures. Dès que l'enceinte est vidée de l'air sous pression, les teneurs en eau des échantillons sont mesurées dans les échantillons (105°C durant 24 h).

# 3.2.1.2. Conductivité hydraulique à saturation sur colonnes de sol de remanié

Des colonnes (d = 11,7 cm, h = 50 cm, soit une section de 107,5 cm<sup>2</sup>), disposées dans une serre en verre à l'extérieur, ont été remplies de sol tamisé (à 5 mm) et tassé jusqu'à une masse volumique proche de celle mesurée *in situ* ( $\rho_{\rm S}$  = 1,1). La masse de sol tient compte des valeurs d'humidité initiale.

Trois répétitions ont été effectuées sur deux horizons (0-30, 30-60 cm), soit 12 colonnes au total pour les deux sols. Les colonnes ont été préalablement drainées quotidiennement pendant une semaine de façon à reconstituer la consistance naturelle du sol et limiter les hétérogénéïtés les plus grossières.

Les expérimentations consistent à maintenir une lame d'eau de 7 cm constante (alimentées par le haut), pendant une durée variant de 8 à 14 h, durée nécessaire pour atteindre le régime

d'écoulement permanent. La mesure du volume d'eau drainée permet alors de déterminer la conductivité hydraulique à saturation.

#### 3.2.1.3. Drainage interne in situ

#### Principe

Les expérimentations ont été réalisées à quelques dizaines de mètres des parcelles plantées, sur des portions de sol nu. Elles consistent à appliquer un apport d'eau important sur une surface et de suivre ensuite dans le temps sa redistribution dans le profil du sol par mesures des teneurs en eau et des charges hydrauliques. Les profils d'humidité et de charge obtenus aux différentes profondeurs permettent ainsi de déterminer les courbes de rétention en eau et de conduction hydraulique.

# Matériels et méthodes

Dans une fosse de 80 cm de profondeur, une face est préalablement recouverte d'un produit isolant (Top Coat) puis équipée, tous les 10 cm, de sondes TDR placées horizontalement permettant les mesures d'humidité à une profondeur donnée du profil. Ce principe permet une installation peu destructive pour le sol et un mouvement perpendiculaire de l'eau autour des tiges. La fosse a été immédiatement rebouchée, en tassant régulièrement le sol, mais toutefois sans tenir compte de la répartition des différents horizons. A l'intérieur d'une surface délimitée par un anneau central (d = 130 cm, soit S = 5,31 m<sup>2</sup>) contenant les sondes d'humidité, des tensiomètres ont été implantés aux mêmes profondeurs.

Après un mois environ, durée nécessaire pour une restructuration partielle du sol, l'expérimentation a consisté, dans un premier temps, à recouvrir la zone délimitée d'une lame d'eau importante. Des volumes totaux d'environ 240 litres (soit 210 mm) pour SB et 350 litres (soit 310 mm) pour SBA, ont été progressivement appliqués en deux heures. Ils permettent ainsi de maintenir une hauteur de lame d'eau d'environ 10 cm pendant la mise en eau. Parallèlement, une « zone de garde » (d = 200 cm) a été également mise en eau de façon à maintenir au maximum un écoulement vertical et limiter ainsi les dispersions horizontales et

les flux obliques sous l'anneau central.

Le numero 1 mondial du mémoires

Immédiatement après la disparition de la lame d'eau, la zone a été recouverte d'une bâche hermétique et de paillage de canne afin d'éviter au maximum les phénomènes d'évaporation.

Les évolutions de l'humidité et du potentiel dans les profils ont été suivies par des mesures périodiques, rapprochées en début de drainage et plus espacées par la suite

<u>Mesure de la teneur en eau par TDR</u> : Les mesures ont été effectuées à l'aide du système (appareil + sondes) TRASE de SoilMoisture. Le TDR (Time Domain Reflectometry) est constitué de deux éléments principaux reliés entre eux par un câble coaxial : une unité centrale et un guide d'onde formé de trois tiges parallèles de 20 cm de longueur.

L'unité centrale génère des impulsions électromagnétiques, et la conductivité électrique du signal dans le guide d'onde est fortement influencée par les propriétés diélectriques des constituants du sol, et en particulier l'eau, dont la variation, aussi minime soit elle, va provoquer une variation importante de la constante diélectrique du matériau. La détermination de la teneur en eau des sols nécessite la mesure de la vitesse de propagation de l'impulsion électromagnétique le long du guide d'ondes qui est calculée à partir du temps d'aller et retour de l'onde dans le guide de longueur L.

Une relation d'étalonnage permet alors de déduire la teneur volumique en eau. La relation empirique correspond à un polynôme empirique du troisième degré (TOPP *et al.,* 1980), considérée valable dans une large gamme de sols.

Des comparaisons effectuées sur les deux sols entre des teneurs en eau mesurées *in situ* (TDR) et au laboratoire (séchage 105°C/24 h) ont permis de tracer une droite d'étalonnage et de définir un facteur moyen de 1,05 qui a été systématiquement appliqué à toutes nos mesures terrains.

<u>Mesure de la pression de l'eau par tensiométrie</u> : Les mesures de pression de l'eau ont été effectuées à l'aide de tensiomètres (SMS de SDEC), constitués de céramiques poreuses surmontées de tubes fermés par des bouchons auto-cicatrisants à jupes rabattables. La mesure de la dépression est effectuée au moyen d'un capteur de pression électronique à aiguille hypodermique (système SMS 2500S de SDEC).

Ce type de tensiomètre fonctionne pour des pressions comprises entre 0 et - 900 mbar.

Un tensiomètre permet de mesurer la charge hydraulique H (ou énergie potentielle par unité de poids) qui est la somme des valeurs relatives de la pression matricielle  $h_m$  (cm) et de la cote z (cm)

 $H = h_m - z$ , avec l'axe des z orienté positivement vers le bas.

La connaissance de cette charge hydraulique à plusieurs profondeurs permet de calculer les gradients de charges  $\Delta H / \Delta z$ , pour en déduire la direction des écoulements de l'eau dans le sol : l'eau s'écoule dans le sens des charges décroissantes.

Dans la zone non saturée du sol, la valeur de  $h_m$ , est fonction de la teneur en eau et est inférieure à la pression atmosphérique. On l'exprime généralement en termes de succion  $h_m$  ou de potentiel matriciel de l'eau (en cm).

#### 3.2.1.4. Infiltrométrie multidisques

#### Principe

L'infiltrométrie multidisques ou à succion contrôlée permet de déterminer la conductivité hydraulique  $K(\theta)$  et la sorptivité capillaire  $S(\theta)$  sur des sols non saturés, mais cependant proche de la saturation.

Le système de mesure TRIMS (Triple Ring Infiltrometers) est identique à celui décrit et utilisé par VAUCLIN et CHOPART (1992). Il est constitué (Figure II.7.) :

- d'une embase circulaire (B) munie à sa partie inférieure d'une grille métallique sur laquelle est tendue, par un bracelet en caoutchouc, une membrane en nylon tissé perméable à l'eau (diamètre de pore: 20  $\mu$ m, pression d'entrée d'air : 70 cm d'eau environ). Trois infiltromètres (à diamètres d'embase 25, 8 et 5 cm) ont été utilisés.

- d'un réservoir gradué  $(R_1)$  d'alimentation en eau hermétiquement fermé à son sommet par un bouchon en caoutchouc muni d'un tuyau souple et d'une pince de Mohr permettant son remplissage,

- d'un réservoir gradué ( $R_2$ ) de dépressurisation partiellement rempli d'eau, dans lequel on peut faire coulisser un tube d'aération ( $C_1$ ). Un second tube ( $C_2$ ) met en communication les deux réservoirs. Ce réservoir permet de contrôler les succions pour lesquelles un apport d'eau sera réalisé sur le sol. Le principe est de mesurer le flux d'infiltration en régime permanent, en fonction de la pression imposée

$$q = x \Delta z / \Delta t$$
,

avec  $\Delta z$ , la variation du niveau d'eau dans le réservoir d'alimentation pendant  $\Delta t$ 

x, le rapport des sections entre le réservoir R<sub>1</sub> et l'embase B.



Figure II.7. : Schéma de l'infiltromètre

(*RA* : réservoir d'alimentation en eau ; *VM* : vase de Mariotte ; *D* : disque creux ; *M* : Membrane en nylon ; *A* : tube d'aération du vase de Mariotte ; *B* : tube d'aération du réservoir d'alimentation)

# Expérimentations

Les expérimentations ont été réalisées en plein champ, au niveau des interlignes sous culture de canne à sucre. Pour les horizons plus profonds (30, 60 cm), elles ont été réalisées sur les paliers et au fonds des fosses laissées ouvertes (à l'air) pendant les deux années d'expérimentations.

Un soin particulier a été pris lors de la préparation de la surface du sol et une mince couche de sable a été rajoutée pour masquer les micro-aspérités du terrain et assurer un contact hydraulique horizontal aussi parfait que possible entre la membrane et le sol. Cette couche de sable n'affecte pas le régime permanent d'infiltration puisque sa conductivité hydraulique est beaucoup plus élevée que celle du sol sous-jacent.

Des échantillons de sol ont été prélevés à proximité immédiate de l'emplacement de l'essai pour déterminer la teneur en eau initiale. A la fin de chaque essai et immédiatement après avoir ôté l'infiltromètre de plus grand diamètre, un échantillon de sol a été prélevé dans la zone située à la verticale de l'embase, pour la détermination de la teneur en eau finale.

Les mesures d'infiltrométrie ont été réalisées à trois pressions différentes (-5, -3,5 et -2 mbars), à trois profondeurs (surface, 40 et 60 cm). Pour chaque pression, chaque profondeur et chaque infiltromètre, au moins trois répétitions ont été réalisées.

*Calcul de K*( $\theta$ ) *et S*( $\theta$ )

Le flux d'infiltration q (m.s<sup>-1</sup>) émanant d'une surface circulaire de rayon r, alimentée en eau sous une pression effective h, tend vers un régime permanent dont la valeur est donnée par les expressions suivantes (VAUCLIN et CHOPART, 1992) :

 $q = K(h) + \left(\frac{4.\phi_{m}(h)}{\Pi.r}\right)$ avec hi, pression initiale de l'eau dans le sol D<sub>w</sub>, diffusivité capillaire r, rayon du disque  $\phi_{m}(h)$ , potentiel de flux matriciel (en m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) donné par l'équation

$$\phi_{m}(h) = \int_{h}^{hi} K(h) dh = \int_{\theta}^{\theta i} D_{w}(\theta) d\theta$$

Alors que le premier terme du membre de droite de l'équation représente la contribution gravitaire verticale à l'écoulement sous la surface d'apport, le second rend compte de l'effet de la capillarité.

En admettant une relation exponentielle de la diffusivité capillaire avec la teneur en eau volumique de la forme :

$$D_{W}(\theta) = \frac{\gamma . So^{2}}{(\theta_{0} - \theta_{n})^{2}} \exp[\frac{\beta(\theta - \theta_{n})}{\theta - \theta_{n}}] \qquad \text{avec } 0 < \beta < \infty$$

où les indices n et o correspondent aux conditions initiale et finale de l'essai, le potentiel de flux matriciel s'exprime alors par :

$$\phi_{m} = \frac{bSo^{2}}{\theta_{0} - \theta_{n}}$$
avec So, sorptivité capillaire à la pression h<sub>0</sub> et b = 0,55 pour un sol "réel"

# 3.2.2. Résultats et discussion

#### 3.2.2.1. Caractérisation hydrique sur sols remaniés

#### Calcul de la porosité

La porosité totale  $\phi$  représente le volume des vides, qui se divise deux parties : la capacité en air et la capacité en eau. Elle est donnée par la formule :  $\phi$  (%) = ( $\rho_d - \rho_s$ ) /  $\rho_d$ 

La masse volumique du sol sec ( $\rho_s$ ) est la densité du sol sec, incluant l'ensemble de la fraction solide et des pores. Elle a été déterminée à différentes profondeurs par prélèvements *in situ* d'échantillons de sols en cylindre parfaitement calibrés (100 cm<sup>3</sup>). La masse de sol sec a été déterminée par pesée après séchage à 105° pendant 24h.

La masse volumique des particules solides ( $\rho_d$ ) est la densité de la fraction solide, indépendamment des vides. Elle est souvent considérée à 2,65 g.cm<sup>-3</sup> pour la plupart des sols et de l'ordre de 2,75 g.cm<sup>-3</sup> pour les sols silicatés pauvre en matière organique. Peu de données sont disponibles pour les sols de La Réunion. Des valeurs de 2,81 à 3,02 g.cm<sup>-3</sup> ont cependant été mesurées sur des séquences pédologiques de sols bruns de l'Ouest par PERRET (1992).

Dans le cadre de ces travaux, les  $\rho_d$  n'ont pas été mesurées et les valeurs utilisées sont présentées dans le tableau II.12. On considère qu'elles augmentent avec la profondeur en raison des teneurs en argiles plus élevées.

A partir de ces valeurs, les porosités sont calculées suivant l'équation précédente. Elles sont présentées dans le tableau II.12.

		SB			SBA	
	ρ <sub>d</sub> g/cm <sup>3</sup>	ρ <sub>s</sub> g/cm <sup>3</sup>	ф %	ρ <sub>d</sub> g/cm <sup>3</sup>	ρ <sub>s</sub> g/cm <sup>3</sup>	ф %
0-25 cm	2,65	1,0845	59	2,65	1,125	57
25-50 cm	2,85	1,1025	61	2,85	1,218	57
50-80 cm	3	1,194	60	3	1,292	57

Tableau II.12. : Valeurs de porosité totale (φ) aux différentes profondeurs pour les deux sols étudiés

La porosité totale  $\phi$  se subdivise, en fonction de la taille des pores, en porosité fine qui retient l'eau par de fortes pressions, et en porosité grossière qui est occupée par de l'air, hormis à forte humidité. Ces valeurs de pression peuvent être reliées à des rayons de pores équivalents, données par la loi de *LAPLACE*. Ils permettent alors de définir différentes classes de pores, présentées dans le tableau II.13.

Tableau II.13. : Equivalence entre le pF, le rayon de pores équivalent, la pression h et le type de porosité, d'après DUWIG (1998)

pF	1,5	2	2,5	3	3,5	4,2
r (µm)	47,5	15	4,7	1,5	0,5	0,1
h (cm)	31,6	100	316	1000	3162	15849
porosité	macro porosité grossière		ro porosité fine	mésoporosité		microporosité

#### Courbes de rétention en eau

Les courbes de rétention aux différentes profondeurs sont présentées dans la figure II.8.





Par rapport à la bibliographie sur les sols de mêmes classes texturales, les teneurs en eau retrouvées sont élevées. Les deux sols ont des comportements proches, bien que la rétention en eau est supérieure dans SBA, à toutes les profondeurs. Une différence est notable entre les horizons de surface (0-20 cm) ayant une moindre capacité de rétention et les horizons de profondeurs (20-40 cm et 40-60 cm) qui ont des capacités de rétention similaires pour les deux tranches de profondeur, beaucoup plus fortes que la tranche de surface.

#### Diagrammes de porosité

**SBA** 

Les diagrammes de porosité (figure II.9.) présentent, pour chaque horizon, la répartition volumique des différentes formes de porosité : volume des substances solides, capacités en air, en eau utile et en eau liée. Ils ont été tracés à partir des états de l'eau à la capacité au champ ( $\theta_{FC}$  à pF = 1,8) et au point de flétrissement ( $\theta_f$  à pF = 4,2) en considérant :

- que la capacité au champ est l'expression en volume de l'eau utile plus de l'eau liée
- que le point de flétrissement est l'expression en volume de l'eau liée
- que la capacité en air correspond à la porosité totale moins le volume en eau.

La capacité au champ ( $\theta_{FC}$ ) n'a pas de référence fixe et varie en fonction des sols. La bibliographie mentionne souvent des valeurs de pF =3 pour des terres argileuses, de pF = 2,5 pour des terres limoneuses, de pF = 2 pour des terres sableuses, ou de pF = 1 pour des terres organiques.

Pour les sols de La Réunion une valeur de pF = 1.8 est souvent mentionnée ; elle a donc été utilisée pour le tracé des diagrammes des porosité.



SB

Figure II.9. : Diagramme de porosité, mesuré en laboratoire (méthode de Richards) dans les deux sols étudiés dans trois tranches de profondeur 0-20 (3), 20-40 (2), 40-60 (1)

Les diagrammes montrent pour les deux sols, que les fortes porosités associées à des teneurs en eau élevées, conduisent de fortes possibilités de stockage d'eau utile. Les horizons de surface, à structures grumeleuses, présentent des conditions d'aération permettant une bonne respiration des racines et des organismes vivants. Par contre, les horizons de profondeur présentent des structures plus massives et sensibles à l'hydromorphie, comme le prouvent les traces de réduction observées dans le profil Calcul de la réserve en eau utile

En considérant les valeurs d'humidités aux deux potentiels ( $\theta_{FC}$  et  $\theta_f$ ), la réserve en eau utile calculée est présentée dans le tableau II.14.

Tableau II.14. : Teneur en eau volumique  $(cm^3 / cm^3)$  à la capacité au champ  $(\theta_{FC})$  au point de *flétrissement*  $(\theta_f)$  et calcul de la réserve en eau utile (RU) (en mm) dans les deux sols étudiés

		SBA		SB		
	$\theta_{FC}$	$\theta_{\mathbf{f}}$	RU	θ <sub>FC</sub>	$\theta_{\mathbf{f}}$	RU
	cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	mm	cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	mm
0-20	0,45	0,26	38,6	0,44	0,27	32,8
20-40	0,55	0,31	48,4	0,51	0,31	40,4
40-60	0,56	0,31	50,1	0,53	0,31	43,5
Réserve en eau	utile (RU) sur 6	0 cm (en mm):	137,1			116,7

Les valeurs des réserves en eau utile RU sont élevées par rapport aux sols de mêmes classes texturales retrouvés en zone tempérée. Elles sont plus fortes pour SBA que pour SB.

# 3.2.2.2. Colonnes de sols remaniés à saturation

Sur deux horizons, trois répétitions d'expérimentation en colonnes ont permis d'obtenir les valeurs mentionnées dans le tableau II.15.

Tableau II.15. : Conductivité hydraulique à saturation (Ks en mm/h) déterminées surcolonnes de sol pour deux horizons des deux sols étudiés

	Profondeur (cm )	K <sub>S</sub> (mm/h)	Ecart type
SBA	0-30	69,1	15,2
	30 - 60	53,1	7,7
SB	0-30	71,5	12,7
	30 - 60	54,1	9,3

Les valeurs des conductivités hydrauliques à saturation ( $K_s$ ) diminuent avec la profondeur. Elles sont élevées par rapport à la bibliographie pour des sols de mêmes classes texturales (par exemple tableau I.2. à I.4.). Les écarts types montrent des expérimentations relativement reproductibles d'une colonne à l'autre, notamment pour la profondeur 30-60 cm.

Le fait de tamiser les sols détruit une partie de la macroporosité (fissures, canaux de racines mortes, éléments grossiers, ...) alors qu'*in situ* à saturation, c'est elle qui contribue pour

l'essentiel à l'écoulement. Ces grandes cavités n'existant plus dans le sol remanié, les valeurs de conductivité mesurées suivant nos protocoles sont probablement largement sous évaluées.

# 3.2.2.3. Drainage interne in situ

#### Propriétés de rétention en eau et de conduction hydraulique

Le suivi en continu des mesures des pressions et des teneurs en eau aux différentes profondeurs et à différentes dates ont permis de tracer les courbes de rétention  $h(\theta)$  (humidité volumique en fonction des potentiels) et de conduction hydraulique K( $\theta$ ) ((figures II.10.).



Figure II.10. : Drainage interne, in situ Courbes de rétention en eau  $h = f(\theta)$  et de conduction hydraulique  $K = f(\theta)$ aux différentes profondeurs dans les deux sols étudiés
Pour les deux sites, la présence de deux horizons distincts (0-35/40, 35/40-60cm) est nette. En surface, les humidités volumiques varient entre des valeurs de 55 à 40% et les conductivités hydrauliques deviennent fortes (> 10 mm/h) pour des valeurs d'humidité supérieures à environ 50 %. En profondeur, dans les horizons plus argileux, l'humidité volumique varie beaucoup moins entre des valeurs comprises de 63% à 55%. La conductivité hydraulique devient forte (> 10 mm/h) pour des humidité supérieures à environ 60%.

#### Détermination de $\theta_{FC}$ et calcul de la RU

La capacité au champ ( $\theta_{FC}$ ) correspond à l'humidité maximale que peut contenir le sol après drainage de l'eau gravitaire. Contrairement au point de flétrissement qui est bien défini comme l'humidité au pF 4,2, la capacité au champ n'a pas de référence fixe, et varie suivant les sols.

Expérimentalement, la relation entre la vitesse de ressuyage  $d\theta/dt$  et l'humidité  $\theta$  est représentée par deux droites de pentes différentes, mettant en évidence les deux cinétiques distinctes :

- écoulement gravitaire rapide, pour les valeurs d'humidité supérieures à  $\theta_{FC}$
- écoulement capillaire lent pour les valeurs d'humidité inférieures

Les valeurs de  $\theta_{FC}$  pour chaque horizon, correspondent à l'humidité des points d'intersection des deux droites. La figure II.11. présente, par exemple pour les deux sols à 30 cm de profondeur, les droites ainsi tracées.



Figure II.11. : Exemple, pour les deux sols étudiés, à 30 cm de profondeur, des cinétiques distinctes

d'écoulements permettant la détermination des humidités à la capacité au champ ( $\theta_{FC}$ ) LE NUMERO I MONDIAL DU MÉMOIRES Les valeurs des humidités à la capacité au champ ainsi déterminées pour tous les horizons sont présentées dans le tableau II.16. Ces valeurs, déterminées *in situ* sur sols structurés, peuvent donc être légèrement supérieures à celles déterminées sur échantillons de sol remaniés et tamisés (tableau II.12.), où une partie de la macro-porosité est détruite.

En tenant compte des éléments grossiers, la formule permettant d'obtenir la réserve en eau utile (RU) est :

$$RU = e.D_{a.}(\theta_{FC} - \theta_{fl}).(100 - EG)$$

avec : e, épaisseur de l'horizon

Da, densité apparente

 $\theta_{FC}$ , humidité pondérale à la capacité au champ

 $\theta_{f}$ , humidité pondérale au point de flétrissement

EG, teneur volumique en éléments grossiers (estimée à 10% dans les deux sols)

Tableau II.16. : Calcul de la réserve en eau utile (RU en mm) à partir des données de  $\theta_{FC}$  déterminéepar drainage interne pour les deux sols étudiés

profondeur		SBA		SB				
-	$\theta_{FC}$	$\theta_{\mathbf{f}}$	RU	$\theta_{FC}$	$\theta_{\mathbf{f}}$	RU		
cm	cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	mm	cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	mm		
20	0,49	0,26	41,4	0,50	0,27	41,4		
30	0,53	0,31	19,8	0,49	0,31	16,2		
40	0,63	0,31	28,8	0,50	0,31	17,1		
50	0,58	0,30	25,2	0,60	0,31	26,1		
60	0,61	0,30	27,9	0,60	0,31	26,1		
Total su	r 60 cm ei	n mm	143 1			126.9		

 $\theta_{f:}$  humidité (% volumique) au point de flétrissement déterminée en laboratoire au pF 4,2  $\theta_{FC:}$  humidité (% volumique) à la capacité au champ, déterminée in situ

#### Caractérisation des courbes

Les évolutions temporelles de la pression h(t), de la teneur en eau  $\theta(t)$ , du stock hydrique S(t) et du gradient de charge dH/dz (t) aux différentes profondeurs ont été lissées par les expressions analytiques suivantes :

h(t) est de la forme a.log(t)+b

S(t), gradH (t) et  $\theta$ (t) sont de la forme c.t<sup>d</sup>+e

Les paramètres (a, b, c, d, e) sont calculés en minimisant la somme des carrés des différences entre les valeurs mesurées et lissées pendant les premières heures, qui correspondent aux valeurs d'humidité et transferts hydriques les plus importants. A l'opposé, la valeur d'humidité au point de flétrissement  $\theta_f$  est ajoutée aux données.

Les profils hydriques ( $\theta_z$ ) et de potentiels ( $H_z$ ) mesurés aux temps t et t' depuis la disparition de la lame d'eau permettent d'obtenir directement les courbes de rétention en eau h( $\theta$ ). Les flux q(z) passant à travers la section de cote z, sont mesurés par la variation de stock ( $dS_z/dt$ ) dans le volume de sol situé entre la surface et la section de la cote z. Cette valeur q(z) = - K( $\theta$ ).grad H, représente la vitesse de DARCY à travers la cote z à un temps moyen entre les deux mesures = (t + t')/2 et permet d'obtenir K( $\theta$ ).

Les paramètres des équations de Van Genuchten-Mualem ( $\theta$ r,  $\theta$ s,  $\alpha$ , n, K<sub>s</sub>, L étant fixé à 0,5) sont ensuite déterminés par ajustement des courbes aux valeurs expérimentales (figure II.12.) et l'utilisation du logiciel RETention Curve (RETC). Les paramètres déterminés pour les deux sols, aux différentes profondeurs, sont présentés dans le tableau II.17. En raison de certaines valeurs non homogènes dans les profils, soulignées dans le tableau, les horizons correspondants ne seront pas considérés par la suite pour la modélisation.

Tableau II.17. : Paramètres de l'équation de VG-M à différentes profondeurs pour les deux sols

Sol Brun - SB

	θr cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	θs cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	α cm <sup>-1</sup>	n (-)	K <sub>S</sub> mm/h	L (-)
SB - 10	0,257	0,553	0,0269	<u>1,698</u>	13,45	0,5
SB - 20	-	-	-	-	-	-
SB - 30	0,293	0,546	0,0402	1,589	68,75	0,5
SB - 40	0,298	0,553	0,0568	1,8032	55,45	0,5
SB - 50	0,170	0,634	0,0253	1,2034	200,78	0,5
SB - 60	0,194	0.633	0.0239	1,1225	295,89	0,5

#### Sol Brun Andique - SBA

	$\theta r$ $cm^{3}/cm^{3}$	$\theta s$ cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	α cm <sup>-1</sup>	n (-)	K <sub>S</sub> mm/h	L (-)
SDA 10		cm/cm	CIII	0		()
5DA - 10	-	-	-	-	-	-
SBA - 20	0,298	0,504	0,032	1,625	55,8	0,5
SBA - 30	0,297	0,579	0,052	<u>1,867</u>	14,2	0,5
SBA - 40	*	*	*	*	*	*
SBA - 50	0,237	0,589	0,021	1,189	167,4	0,5
SBA - 60	0,236	0,618	0,024	1,202	234,47	0,5

- problèmes expérimentaux in situ (TDR ou Tensio)

\* problème d'ajustement des courbes de VG-M



Figure II.12. : Drainage interne, in situ Comparaison des courbes de rétention en eau et conduction hydraulique (en mm/h) mesurées et «ajustées », dans trois profondeurs(0-35 ; 35-55 ; 55-60) dans les deux sols étudiés

Les paramètres des équations sont différents de ceux observés dans les sols tempérés qui sont fournis par la bibliographie (Tableaux I.2. et I.3. par exemple). Par contre, les valeurs sont plus en accord avec la base de données observées sur sols tropicaux (Tableau I.5.).

Par rapport aux sols de même classe texturale, les teneurs en eau, à saturation ( $\theta_s$ ) et résiduelle ( $\theta_r$ ), sont élevées, tout comme les paramètres  $\alpha$  et n. Ils traduisent des sols structurés, à forte macroporosité conduisant à des conductivités à saturation ( $K_s$ ) également fortes, spécialement en profondeur où les valeurs ainsi obtenues sont extrêmes.

# 3.2.2.4. Infiltrométrie multidisques in situ

Les résultats de conductivité hydraulique obtenus sont présentés dans le tableau II.18.

Les valeurs mesurées peuvent varier du simple au double pour une pression donnée. Du fait de l'hétérogénéité du sol et de la dimension réduite de la zone concernée par l'écoulement, il aurait été nécessaire d'effectuer beaucoup plus de répétitions afin de pouvoir faire un traitement statistique.

Les valeurs de sorptivité sont encore plus variables, puisque leurs calculs prennent en compte en plus la teneur en eau initiale et finale. Elles sont trop peu nombreuses pour une exploitation satisfaisante et ne sont pas présentées.

Dans le cas présent, les moyennes géométriques obtenues pour trois répétitions sont considérées. Ces résultats permettent néanmoins d'obtenir un ordre de grandeur suffisamment précis de la conductivité hydrauliques, pour des pressions proches de la saturation.

			SB			SBA	
Profondeur	Pression (h) mm	Ko mm/h	$\theta_i$ (initiale) $g/cm^3$	$\theta_0$ (finale) g/cm <sup>3</sup>	Ko mm/h	θ <sub>i</sub> (initiale) σ/cm <sup>3</sup>	$\theta_0$ (finale)
surface	-20	93.09	0.25	0.48	70.26	0.35	0.45
	-35	8,27	0,26	0,47	48,58	0,19	0,40
	-50	5,09	0,23	0,44	25,76	0,32	0,41
- 30 cm	-20	49,61	0,35	0,55	73,9	0,33	0,50
	-35	5,57	0,28	0,53	44,45	0,43	0,50
	-50	7,00	0,40	0,49	10,01	0,44	0,49
- 60 cm	-20	21,49	0,27	0,50	27,46	0,35	0,46
	-35	5,645	0,27	0,48	5,80	0,35	0,45

Tableau II.18. :Conductivité hydraulique déterminée par infiltrométrie multidisque, à trois pressions, trois profondeurs pour les deux sols étudiés

Dans le cas de SBA, pour des dépressions de -20 mm, les valeurs de conductivité hydraulique sont d'environ 70 mm/h en surface et 30 mm/h en profondeur. Pour des dépressions plus faibles, -35 mm, elles s'abaissent à 40 mm/h en surface et à 6 mm/h en profondeur, alors qu'à des dépressions de -50 mm, elles atteignent des valeurs < 10 mm/h.

Dans le cas de SB, pour des dépressions de -20 mm, les valeurs de conductivité hydraulique sont plus fortes (environ 90 mm/h en surface et 20 mm/h en profondeur). Pour des dépressions plus faibles, -35 mm, elles chutent fortement avec des valeurs <10 mm/h à toutes les profondeurs.

Malgré la texture des sols à dominante argileuse, les conductivités hydrauliques sont très élevées en surface, et diminuent en profondeur. Elles sont plus élevées dans SB en surface, et inversement en profondeur.

Cependant, les essais en profondeurs ont tous été réalisés sur les palliers des fosses, laissées à l'air libre pendant les deux ans d'expérimentations. L'espace réduit (environ 2 m<sup>2</sup> par fosse) a pu conduire à une altération ou une modification des propriétés physiques de surface du sol, à force d'expérimentations (tassage, égalisation, prise d'échantillons). En surface par contre, elles ont été réalisées en plein champ, jamais au même endroit.

# 3.2.3. Conclusion sur la caractérisation hydrodynamique

Les caractéristiques hydriques et hydrodynamiques des deux sols sont relativement proches. Elles présentent des spécificités particulières par rapport aux sols de mêmes classes texturales, en milieu tempéré (Tableaux I.2. et I.3., chapitre I), mais sont par contre beaucoup plus en accord avec une base de données tropicales (Tableau I.5., chapitre I).

Les deux sols sont argileux, voire très argileux en profondeur ; l'halloysite et les oxyhydroxydes de fer y sont les minéraux prépondérants. Ils se caractérisent en même temps par des structures en agrégats, conduisant à de fortes porosités, plus élevé dans SB que SBA (environ de 57 à 59% sur les profils), et des faibles densités apparentes (environ de 1,1 à 1,3 en surface et profondeur pour les deux sols, plus élevées dans SB). Ainsi, compte tenu de ces fortes macro-porosités et en même temps des fortes capacités de rétention en eau engendrées par les argiles, les teneurs en eau générales mesurées sont élevées, plus fortes *in situ* qu'au laboratoire (sols remaniés), en raison de la destruction d'une partie de la structure (macroporosité). Elles augmentent avec la profondeur pour les deux sols. Par exemple *in situ*, la capacité au champ  $\theta_{FC}$  est d'environ de 50 à 62% en surface et profondeur pour les deux sols, et au point de flétrissement  $\theta_f$  d'environ de 26 à 31%. Les capacités de rétention sont sensiblement plus fortes dans SBA que SB à toutes les profondeurs.

Ces propriétés conduisent à des réserves en eau utile (RU) fortes (environ 140 mm sur 60 cm pour les deux sols), sensiblement plus élevées dans SBA que SB.

Les conductivités hydrauliques à saturation (K<sub>s</sub>), mesurées en colonne de sols remaniés, montrent des valeurs fortes. Elles diminuent avec la profondeur (environ de 70 à 54 mm/h en pour les deux sols). Elles sont plus élevées dans SB que SBA.. Les conductivités hydrauliques mesurées par infiltrométrie, dans des conditions proches de la saturation (h  $_{-2cm}$ ) montrent également des valeurs élevées (environ de 90 à 25 mm/h en surface et profondeur). Elles sont sensiblement plus élevées dans SB en surface. Les valeurs sont en général du même ordre de grandeur que celles retrouvées sur d'autres sols de La Réunion (PERRET, 1992; LANGELLIER, 1992)

Les paramètres des courbes de rétention en eau et de conduction hydraulique, caractérisés par les équations de VG-M, sont déterminés par ajustement des courbes de drainages internes. Ils montrent des teneurs en eau à saturation ( $\theta_s$ ) fortes (environ de 53 à 63% en surface et profondeur pour les deux sols), des conductivités hydrauliques à saturation ( $K_s$ ) élevées (environ de 15 à 300 mm/h en surface et profondeur pour les deux sols). Les valeurs de  $\alpha$  et n sont également élevées : pour  $\alpha$ , environ de 0,04 à 0,02 cm<sup>-1</sup> (en surface et en profondeur pour les deux sols).

# 3.3. Suivi des transferts d'eau et d'herbicides en conditions naturelles

Le suivi a été réalisé sur les deux parcelles, sur une période de trois mois, du 05/02/2003 au 05/05/2003. Les cannes ont été coupées le 20 octobre 2002 pour SBA et le 20 décembre 2002 pour SB. Pendant la saison précédente (2001/02), aucun traitement phytosanitaire n'avait été effectué, ce qui a été confirmé par des analyses réalisées au temps t<sub>0</sub> (03/02/2003), qui ont révélé l'absence d'herbicides dans les profils.

Après application, l'évolution et la répartition de deux herbicides (atrazine et diuron) et d'un soluté non réactif (bromure), utilisé comme traceur hydrique, ont été suivies dans les profils des deux sols ainsi que les variables d'état caractérisant les transferts hydriques (potentiels et teneurs en eau).

Ces expérimentations ont permis d'une part de calculer les constantes de dissipation et les DT50 par des protocoles *in situ*, afin de les comparer aux données obtenues en réacteur statique au laboratoire, et d'autre part, ont servi au calage du modèle MARTHE utilisé par la suite pour évaluer les risques de lixiviation suivant différents *scenarii* représentatifs de la zone (chapitre III).

# 3.3.1. Matériels et méthodes

# 3.3.1.1.Les transferts hydriques

Les profils de teneur en eau ont été suivis dans deux fosses équipées chacune de douze sondes TDR, trois à quatre profondeurs (20, 40, 60, 80 cm). Les profils de pression de l'eau ont été suivis à l'aide de douze tensiomètres, trois à quatre profondeurs (40, 60, 80, 100 cm). Ils ont été installés en février 2002, soit un an avant les applications. Les mesures ont été effectuées en même temps que les prélèvements de sols.

Un pluviomètre à auget basculeur, situé entre les parcelles, a été utilisé pour les deux parcelles. L'irrigation, variable d'une parcelle à l'autre en fonction de l'agriculteur, a été suivie à l'aide de compteurs installés sur les réseaux.

#### 3.3.1.2. Les transferts de solutés

#### Application des solutés

Le 5 février 2003 au matin, les produits ALAZINE (atrazine : 143 g/l), KARMEX-FLO (800 g/l de diuron) et bromure de potassium (KBr) ont été appliqués à l'aide d'un pulvérisateur manuel, en un passage. La concentration en herbicides de la solution pulvérisée était de 4,3 g/l, et celle en bromures de 134 g/l. Les doses appliquées ont été de 2,5 kg/ha pour les herbicides et 100 kg/ha de KBr, soit 67,14 kg/ha de bromure.

Le même traitement a été effectué sur les deux parcelles. Les pulvérisations ont été réalisées sur les interlignes de la canne à sucre.

# Prélèvements d'échantillons de sol

Le suivi a été effectué sur 13 semaines (soit 91 jours), de façon hebdomadaire pendant les 7 premières semaines, puis tous les 3 semaines pour les deux derniers prélèvements. Les prélèvements de sol ont été réalisés par carottage, à l'aide d'une gouge (5 cm de diamètre et 80 cm de profondeur) enfoncée à la masse. Les échantillons ont été divisés en trois tranches de profondeur (0-20, 20-40, 40-60 cm). Trois prélèvements par parcelle ont été effectués, chaque prélèvement étant composé de trois échantillons (soit au total par parcelle : 27 carottages, 3 profils, 9 échantillons).

Les échantillons de sol ont été ensuite séchés à l'air libre pendant deux jours, broyés et tamisés à 5 mm.

#### Extraction et analyses des herbicides et bromures

Les bromures ont été extraits à l'eau distillée, successivement par agitation (20 g + 20 ml pendant 16 heures), centrifugation (4000 trs/min pendant 15 min), puis filtration ( $0,5\mu$ m). L'analyse a été effectuée par électrophorèse capillaire (CIA). Les protocoles sont présentés dans le tableau II.19.

Les herbicides ont été extraits au méthanol, successivement par agitation (20 g + 50 ml pendant 16 heures), centrifugation, concentration sous flux d'azote pendant 4 heures, puis filtration (0,5  $\mu$ m). L'analyse a été effectuée par chromatographie liquide (HPLC/UV). Les protocoles sont présentés dans le tableau II.19.

	HPLC					
	Herbicides					
Colonne apolaire	WATERS Symmetry Shield PP <sub>18</sub> 5 µm (4,6 * 250 mm)					
Injecteur manuel	<b>Injecteur manuel</b> 100 μl (= volume d'injection)					
Pompe	Thermo Separation Product - Spentra System - P 2000					
Détecteur	Thermo Separation Product – Spectra Serie UV 100					
Débit	0,8 ml /min					
Phase mobile	80 eau : 20 MeOH					
$\lambda$ (longueur d'onde)	220 nm					

Tableau	II.19.	: (	Conditions	ď	'analyse	des	bromures	et	des	herbicide	S
					~						

	CIA
	Bromure
Appareillage	WATERS CIA Analyser
	(pompe, capillaire, electrolyte, détecteur UV)
Injecteur manuel	quelques ml
$\lambda$ (longueur d'onde)	254 nm

Les concentrations en solutés ont été rapportées à la masse de sol sec extrait, et les résultats exprimés en  $\mu$ g/g. Le rendement d'extraction au méthanol a été considéré comme étant égal à 100 %.

### 3.3.2. Résultats et discussion

#### 3.3.2.1. Suivi des solutés dans l'horizon de surface 0-20 cm

Le suivi des solutés a été interprété suivant une cinétique d'ordre 1. Toutefois, la dissipation du soluté étant liée à la fois à des phénomènes chimiques, biologiques et d'écoulement, la constante de vitesse déterminée n'est qu'apparente, ainsi que le DT50 correspondant. Ainsi par exemple pour les bromures, les valeurs de  $k_{app}$  et de DT50<sub>app</sub> ne prennent en compte que la dissipation hydraulique. Le tableau II.20. présente ces valeurs.

Ces suivis sont utilisés par la suite pour la validation du modèle MARTHE. Leurs exploitations sont plus détaillées dans le chap III § 2.3.

*Tableau II.20. : Constantes cinétiques apparentes de dissipation (ordre 1) et DT50 apparents mesurés in situ pour les solutés dans la tranche superficielle (0-20 cm) dans les deux sols étudiés* 

		ATRAZINE				DIURON		BROMURES		
Sols	Profond.	k <sub>app</sub> j <sup>-1</sup>	DT50 <sub>app</sub> j	r <sup>2</sup>	k <sub>app</sub> j⁻¹	DT50 <sub>app</sub> j	r <sup>2</sup>	k <sub>app</sub> j <sup>-1</sup>	DT50 <sub>app</sub> j	r <sup>2</sup>
SBA	0-20	0,042	16,7	0,81	0,027	25,7	0,92	0,018	40,8	0,84
SB	0-20	0,066	10,4	0,77	0,026	26,6	0,77	0,043	16,1	0,89

Les coefficients de corrélation montrent que les cinétiques de dissipation sont assez bien décrites par un ordre 1. Les valeurs des DT50 sont conformes aux données bibliographiques et à celles déterminées en réacteur statique.

La dissipation des bromures est beaucoup plus rapide dans SB. Elle peut s'expliquer par les apports d'eau d'irrigation beaucoup plus importants, excessifs d'un point du vue agronomique, et conduisant à des drainages d'eau entraînant des lixiviations de solutés.

De même, la dissipation de l'atrazine est plus rapide dans SB.

Pour le diuron, elle est similaire dans les deux sols. La forte adsorptions de cet herbicide (telle que mise en évidence précédemment en réacteurs statiques) pourrait expliquer que le diuron reste principalement dans les 20 premiers cm du sol.

# 3.3.2.2. Suivi des solutés dans le profil

L'observation des courbes de dissipation *in situ* (figure II.13.) et la réalisation par ailleurs des bilans de masse mettent en évidence, pour les trois solutés, des problèmes expérimentaux. Les méthodes de prélèvement ont dû entraîner des contaminations des échantillons de profondeur. En effet, les herbicides et le bromure sont retrouvés dans les tranches 20-40 cm et 40-60 cm, lors des premiers prélèvements à 1 et 3 jours après application. L'idéal aurait été de prélever une carotte de 60 cm de profondeur afin de la diviser en trois tranches. Cependant, les moyens de prélèvements disponibles et les difficultés expérimentales (sol argileux et caillouteux) pour prélever à une telle profondeur, nous ont conduit à effectuer nos prélèvements successivement, par tranches de 20 cm, en partant à chaque fois du même trou pour les échantillons en profondeur. En procédant ainsi, du sol de surface a très certainement contaminé les échantillons des profondeurs suivantes, lors du retrait de la gouge.

Compte tenu de ces observations, seuls les résultats sur les échantillons de surface (0-20 cm) ont été considérés comme étant fiables et ont été exploités dans la modélisation (chapitre III).



Figure II.13. : Evolution dans le temps des concentrations mesurées en solutés dans les deux sols in situ et trois tranches de profondeurs des deux sols étudiés

Les valeurs représentent les quantités massiques de soluté extraites dans les tranches de 20 cm de sol pour une surface de prélèvement d'un cm<sup>2</sup> (soit des valeurs 20 fois plus faibles en g/cm<sup>3</sup> ou  $\mu$ g/cm<sup>3</sup>).

# 4. CONCLUSION

Tous les résultats obtenus dans ce chapitre sont synthétisés dans les tableaux récapitulatifs qui suivent (Tableaux II.21. à II.23.).

Les constantes d'adsorption et de dissipation des cinq herbicides (atrazine, diuron, alachlore, 2,4-D, trichlopyr) ont été tout d'abord déterminées en réacteur statique au laboratoire. Le classement des valeurs obtenues est conforme à celui de la littérature essentiellement relative aux milieux tempérés. Cependant, les valeurs absolues sont significativement supérieures, traduisant des conditions de forte dégradation et des sols à forte capacité d'adsorption.

L'indice GUS, fréquemment utilisé pour une première évaluation des risques en raison de sa simplicité d'utilisation, ne donne qu'une indication partielle sur la mobilité des herbicides, puisqu'il ne prend pas en compte les phénomènes de transfert dans les sols. Toutefois, les valeurs de cet indice, calculées à partir de nos données, montrent, d'une part, des différences dans le comportement des herbicides, fonction de leurs propriétés et de celles du sol, et d'autre part, que les conditions tropicales simulées en laboratoire confèrent aux herbicides un degré de risque de lixiviation moins élevé qu'en conditions tempérées et continentales (cf tableau I.8.).

Les caractéristiques hydriques et hydrodynamiques des deux sols sont relativement proches, et présentent des spécificités particulières par rapport aux sols de mêmes classes texturales des milieux tempérés. Les deux sols sont argileux, voire très argileux en profondeur ; l'halloysite et les oxy-hydroxydes de fer y sont les minéraux prépondérants. Ils se caractérisent en même temps par des structures en agrégats, à fortes porosités et faibles masse volumique. Les réserves en eau utile sont fortes et les teneurs en eau, à saturation, à la capacité au champ ou au point de flétrissement sont élevées et augmentent avec la profondeur. Les perméabilités ainsi que les valeurs de conductivités hydrauliques, à saturation et proches de la saturation, sont fortes. Les transferts hydriques sont alors très importants en conditions saturées. Les conductivités hydrauliques sont sensiblement différentes selon les méthodes expérimentales utilisées. Pour les essais en colonne de sols remaniés, les valeurs de conductivités hydrauliques à saturation ( $K_s$ ) sont plus constantes avec la profondeur que celles déterminées par infiltrométrie, en conditions non saturées mais proches de la saturation ( $K_{-2cm}$ ). Dans les deux cas, elles diminuent avec la profondeur. Enfin, les valeurs de  $K_s$  de l'équation de Van-Genuchten, déduite de l'ajustement des courbes de drainage interne, augmentent avec la profondeur, ce qui reste difficile à expliquer.

Le suivi de deux herbicides en conditions naturelles *in situ* montre des valeurs de dissipation en accord avec celles obtenues en réacteur statique, mais cependant plus faibles. Les résultats ont montré que les transferts hydriques sont déterminants dans la dissipation globale de l'atrazine alors que le diuron lixivie peu en dessous de 20 cm.

Tableau II.21. : Récapitulatif des paramètres d'adsorption, de dissipation et d'exposition GUS mesurés au laboratoire, sur sols de surface (0-25 cm) remaniés, pour cinq herbicides, dans les deux types de sols étudiés, à une température de 37°C

Herbicides	Ca	SOL BRU	N Jues	SOL BRUN ANDIQUE Caractéristiques				
	K <sub>oc</sub>	DT50	GUS	K <sub>oc</sub>	DT50	GUS		
	cm <sup>3</sup> /g	j		cm <sup>3</sup> /g	j			
Atrazine	116,7	13,6	2,2	97,1	8,7	1,9		
Diuron	701,9	16,0	1,4	486,1	31,1	2,0		
Alachlore	240,2	1,3	0,2	159,2	7,3	1,5		
Triclopyr	14,3	3,9	1,7	65,6	1,4	0,3		
2,4-D	12,4	1,3	0,4	66,8	0,5	-0,6		

Tableau II.22. : Récapitulatif des paramètres physico-chimiques et hydriques mesurés au laboratoire sur échantillons et colonnes (pour K<sub>s</sub>) de sols remaniés dans trois tranches de profondeurs et dans les deux types de sol étudiés. La réserve en eau utile (RU) est calculée sur [0-60cm]

	P	Paramèti	res gén	éraux		Paramè	Conductivité		
		teneu	teneur en						
	profond.	argile	MO	Da	ø	$\theta_{FC}$	$\theta_{\mathbf{f}}$	RU	Ks
	cm	g/100g		g/cm <sup>3</sup>	%	cm <sup>3</sup> /	cm <sup>3</sup>	mm	mm/h
SB	0-35	63,7	3,4	1,08	59	0,44	0,27	116,7	71
	35-55	64,2	1,9	1,1	61	0,51	0,31		
	55-60	69,6	0,9	1,19	60	0,53	0,31		54
SBA	0-35	59,7	2,7	1,12	57	0,45	0,26	137,1	69
	35-55	60	0,8	1,21	57	0,55	0,31		
	55-60	67	0,5	1,29	57	0,56	0,31		53

Tableau II.23. : Récapitulatif des paramètres hydrodynamiques et de lixiviation de deux herbicides (atrazine et diuron) mesurés in situ dans trois tranches de profondeurs et dans les deux types de sols étudiés

		Paramètres	herbicides			Paramèt	tres hydr	iques				
	À parti Suivi <i>in situ</i> Infiltro. Capacité					rtir du drainage interne Paramètres de						
	f 1	A 4	D'	V	au champ		Van Genuchten-Mualem					
	protond.	Atrazine	Diuron	K <sub>(-2 cm)</sub>	$\theta_{FC}$	θs	$\theta_r$	α1	n ()	K <sub>s</sub>		
		"D150	app (J)	IIIII/II	cm <sup>*</sup> /cm <sup>*</sup>	cm /cm		cm	(-)	mm/n		
SB	0-35	10,4	26,7	93,1	0,49	0,546	29,3	0,04	1,589	68,8		
	35-55	-	-	49,6	0,60	63,4	17	0,025	1,203	200,8		
	55-60	-	-	21,5	0,60	63,3	19,4	0,024	1,122	295,9		
SBA	0-35	16,7	25,7	70,3	0,53	0,50	29,8	0,032	1,625	55,8		
	35-55	-	-	73,9	0,58	0,58	23,1	0,021	1,189	167,4		
	55-60	-	-	27,5	0,61	0,62	23,6	0,024	1,202	234,5		

- Problèmes expérimentaux

\* DT50 apparents mesurés sur tranche de sol 0-20 cm

# CHAPITRE III

# Etude des risques de lixiviation des herbicides :

# modélisation des phénomènes

# SOMMAIRE CHAPITRE III

	Pages
1. INTRODUCTION	129
2.DESCRIPTION ET PARAMETRAGE DES MODELES UTILISES	131
2.1. Présentation des modèles utilisés	131
2.1.1. Le modèle MARTHE	131
2.1.1.1. Ecoulement de l'eau	
2.1.1.2. Transport de solutés	
2.1.2. Le modèle SIMULIRRIG	133
2.2. Paramétrage du modèle	134
2.2.1. Le modèle MARTHE	134
2.2.1.1. Maillage (fichiers .top et .sub)	
2.2.1.2. Zones géométriques (fichier .zge)	
2.2.1.3. Limite supérieure, zone de sol (fichier .zpl)	
2.2.1.4. limite inférieure, Index de suintement (fichier .sui)	
2.2.1.5. Conditions initiales avant calcul (fichier .mdi)	
2.2.1.6. Paramètres culturaux (fichier .fcu)	
2.2.1.7. Paramètres généraux (fichier .mar)	
2.2.1.8. Epandage des solutés (fichiers .pas)	
2.2.2. Le modèle SIMULIRRIG	142
2.3. Simulation et évaluation des résultats	143
2.3.1. Exploitation des résultats par MARTHE	143
2.3.2. Validation du modèle, comparaison des valeurs mesurées/simulées	144
2.3.2.1. Evaluation des performances du modèle	
2.3.2.2. Transferts hydriques	
2.3.2.3. Transferts de solutés	
2.3.2.4. Transpiration de la végétation	
2.3.2.5. Comparaison des simulations par SIMULIRRIG et MARTHE	
2.4. Conclusion partielle	157
3. EVALUATION DES RISQUES	159
3.1. Evaluation des risques à l'aide du facteur « AF »	159
3.1.1. Présentation et Concept du facteur « AF »	159

3.1.2. Paramétrage	161
3.1.2.1. Etude fréquentielle du bilan hydrique	161
3.1.2.2. Paramétrage du modèle	
3.1.3. Résultats et discussion	164
3.1.3.1. Facteur de retard (RF)	
3.1.3.2. Facteur d'Atténuation (AF)	
3.1.4. Evaluation des risques par le facteur « AF »	167
3.2. Evaluation des risques à l'aide du modèle MARTHE	168
3.2.1. Méthode suivie	168
3.2.2. Résultats et discussion	169
3.2.2.1. Année pluvieuse 1993	
3.2.2.2. Année médiane 1999	
4. CONCLUSION	179

# 1. INTRODUCTION

Selon VAUCLIN (1993), un modèle peut être considéré comme une image schématique d'une réalité physique complexe. Il est susceptible de se mettre sous la forme  $Y = f(X_i, a_j) + \varepsilon$ , où  $X_i$  et Y sont les vecteurs des variables d'entrée et de sortie,  $a_j$  les paramètres et  $\varepsilon$  l'erreur commise en assimilant l'objet d'étude à son image. Le type de modèle dépend alors de la nature de cette relation, ainsi que du degré de précision avec lequel les processus sont décrits (NORMAND, 1996).

Si la fonction f est fondée sur une certaine connaissance dans la description des processus impliqués, les modèles sont dits conceptuels. On peut distinguer :

- Les modèles mécanistes, pour lesquels les équations reposent sur les lois fondamentales empruntées à la physique, la chimie et la biologie. Elles fournissent les variations spatio-temporelles des variables d'état décrivant le transport, en fonction des condition initiales et aux limites, par l'intermédiaire de paramètres de calage. Les transports hydriques et d'herbicides sont généralement décrits par les équations aux dérivées partielles de *RICHARDS* et de convection/dispersion.
- Les modèles dits empiriques, ou fonctionnels, dans lesquels la description des processus impliqués est globale et les formulations mathématiques simplifiées. Ils exigent généralement peu de données et sont faciles à résoudre.

Quelle que soit la nature de f, la variabilité des paramètres d'entrée permet de distinguer :

- Les modèles stochastiques, dans lesquels les paramètres du sol ou certaines autres données d'entrée sont introduits sous forme de variables aléatoires décrites par des fonctions de densité de probabilité (FDP). Il s'agit le plus souvent de modèles relativement simples, permettant une approche du type « Monte-Carlo ».
- Les modèles déterministes, dans lesquels les paramètres du sol, ou d'autres données d'entrée sont définis de façon univoque, si bien que la réponse du modèle est unique. En toute rigueur, ils ne s'appliquent qu'à des sols uniformes et homogènes dont les paramètres sont caractérisés par des valeurs ou des fonctions uniques. La variabilité des paramètres d'entrée n'est pas prise en compte.



En raison du grand nombre de variables intervenant dans les phénomènes de lixiviation des herbicides dans les sols, de leurs interactions complexes et difficiles à quantifier in situ (SENESI, 1992 ; SCHEUNERT, 1992), la simplification de la réalité physique est indispensable et inévitable dans la description des mécanismes. Par exemple, dans les processus d'écoulement, la présence de chemins d'écoulement préférentiel liés à la structure du sol, à la présence de macropores, à l'activité végétale et animale est souvent simplifiée ou négligée. Elle conduit pourtant, de façon chaotique et imprévisible, à l'augmentation de la perméabilité. Un second exemple est celui du transport par adsorption sur une phase solide mobile (MOD) et du transport en phase gazeuse. Souvent mal connus et mal évalués, ces phénomènes augmentent toutefois la mobilité des herbicides et diminuent par conséquent leurs teneurs dans les sols. D'autres exemples de simplification peuvent être cités au niveau des descriptions des processus de dissipations physico-chimiques et biologiques (souvent caractérisés par des équations simples : cinétique d'ordre 1 ou isotherme d'adsorption de Freundlich, alors que la réalité est beaucoup plus complexe), de la participation de la photolyse directe ou induite à l'interface atmosphère/sol, ou comme l'évaluation de la réalité « du terrain » souvent à partir de des résultats d'expérimentation en laboratoire (constante d'adsorption, de dissipation...).

Ainsi, l'utilisation de modèles pour évaluer et quantifier les transferts d'herbicides reste donc délicate. Ce type de démarche ne peut être envisagée que dans les situations où de nombreuses informations détaillées sont disponibles. Dans le cas contraire, des indices beaucoup plus simples d'utilisation, comme les indices AF (Attenuation Factor) sont fréquemment employés dans l'évaluation des risques et la définition des programmes de surveillance.

Ce chapitre présente l'étude des risques de transferts pour les deux types de sols, étude effectuée par deux approches :

- calcul de l'indice AF (Attenuation Factor) pour les cinq herbicides dans les deux sols,
   à partir de flux hydriques moyens estimés par une étude fréquentielle des précipitations et des bilans hydriques avec le modèle SIMULIRRIG.
- simulations avec le modèle mécaniste MARTHE, des transferts de deux herbicides (atrazine et diuron) dans un sol suivant des *scenarii* types (pluviométrie et pratiques agricoles) réalistes et représentatifs de la zone d'étude.

# 2. DESCRIPTION ET PARAMETRAGE DES MODELES UTILISES

L'étude des risques de transfert d'herbicides a été réalisée à partir de l'utilisation de deux modèles numériques : MARTHE et SIMULIRRIG.

Cette étude repose sur la définition préalable de *scenarii* représentatifs des pratiques agricoles mises en oeuvre sur la zone, et particulièrement des pratiques d'irrigation. Ces dernières sont simulées, à partir d'une base de données pluviométriques, avec SIMULIRRIG, modèle de transferts hydriques de type réservoir et relativement simple d'utilisation.

Le modèle MARTHE, de type mécaniste et beaucoup plus complexe, a été utilisé pour simuler les risques de transfert de deux herbicides sur deux années cannières type : une année pluvieuse et une année médiane.

# 2.1. Présentation des modèles utilisés

# 2.1.1. Le modèle MARTHE

Le modèle MARTHE (Modélisation d'Aquifères par maillage Rectangulaire en régime Transitoire pour le calcul Hydrodynamique des Ecoulements), développé au BRGM, est de type mécaniste déterministe (THIERY, 1990, 1993a, 1993b, 1994a, 1994b, 1995, 2001; KLOPPMANN *et al.*, 2002). C'est un modèle hydrodynamique 3D, non spécifiquement destiné aux simulations de transfert de solutés. Il a évolué d'un modèle d'écoulement en milieu saturé à un modèle couplé zone non saturée-zone saturée (ZNS/ZS), avec un transport de masse multi-composants.

Il incorpore un terme tenant compte des prélèvements racinaires, influençant les transferts hydriques et de solutés.

Il peut inclure des processus de non équilibre physique (plusieurs domaines de porosité) ou chimique (hypothèse de cinétique d'adsorption variable).

Un calage automatique des paramètres de l'hydrodynamique et du transport de masse par rapport à des données mesurées est possible. L'analyse de sensibilité permet le calcul d'un intervalle de confiance sur les paramètres et sur les prévisions du modèle.

#### 2.1.1.1. Ecoulement de l'eau

L'écoulement de l'eau, simulé en régime permanent ou transitoire est décrit par l'équation de *RICHARDS*, valable aussi bien pour la ZNS que pour la ZS. Pour prendre en compte les conditions spécifiques de la ZNS, différentes lois de rétention (homographique, puissance, exponentielle, VG) et de perméabilité (homographique, puissance, exponentielle, VG-M) sont disponibles. Toutefois, les phénomènes d'hystéresis ne sont pas considérés.

Plusieurs conditions aux limites sont disponibles : limites étanches, charges imposées, gradient de charge unitaire (dH/dz = 1  $\Leftrightarrow$  h et  $\theta$  constants), surface de suintement, (sortie irréversible de l'eau du système).

La résolution des équations hydrodynamiques est fondée sur le calcul des bilans dans chaque maille, donnant lieu à une équation entre la charge (ou pression) du centre et les charges des six mailles voisines. Au total, le système de N équations à N inconnues (N étant le nombre de mailles) correspond à une matrice résolue ensuite par itération.

#### 2.1.1.2. Transport de solutés

Le transfert de masse fonctionne en régime permanent ou transitoire, en ZS ou ZNS. Il est intégralement couplé au calcul hydrodynamique.

#### Méthode de calculs

Le transport de masse simulé pour n composés est décrit par l'équation de convection/dispersion. Trois techniques de calcul du transport sont disponibles : (i) la méthode des différences finies, (ii) la méthode des particules par déplacements aléatoires (Random Walk ou RW), (iii) la méthode des caractéristiques (Method Of Characteristic ou MOC), combinaison des deux méthodes précédentes.

#### Interactions et dégradations

Deux options sont proposées pour le transport de solutés réactifs :

- des échanges instantanés entre deux phases (solide et liquide) où les phénomènes d'adsorption/désorption sont décrits par des isothermes linéaires, de Freundlich ou de Langmuir;
- une dégradation irréversible des solutés exprimée par une loi de décroissance exponentielle, pouvant être inféodée à la température et à la teneur en eau du milieu, où le DT50 (temps de demie vie) est une constante valable sur tout le domaine et s'appliquant à toute la masse de soluté (dans l'eau mobile, l'eau liée et le solide).

# 2.1.2. Le modèle SIMULIRRIG

Le modèle SIMULIRRIG (MEZINO *et al.*, 2002), à la différence de MARTHE, est de type fonctionnel. C'est un modèle de transfert hydrique type réservoir (CHOPART et VAUCLIN, 1990), dans lequel les flux sont considérés, non pas par l'équation de *RICHARDS*, mais par la méthode du bilan hydrique.

Le bilan d'eau sur le profil de sol considéré s'écrit :

$$\Delta S = P - ETR - R_U \text{ - } D$$

avec P, la pluie et l'irrigation incidentes
ETR, l'évaporation réelle
R<sub>U</sub>, le ruissellement
D, le drainage à la profondeur d.

où le drainage apparaît quand le stock d'eau (S) excède la réserve en eau utile (RU) sur la profondeur e.

Le modèle considère en plus que la RU se partage en une réserve en eau facilement utilisable (RFU) et une réserve en eau difficilement utilisable (RDU), qui sont définies comme suit :

 si RFU (du jour) est > ETM du jour (évapotranspiration maximale) : ETR = ETM et la nouvelle RFU = RFU du jour précédent – ETM si RFU (du jour) est < ETM du jour: ETR = RFU - (ETM - RFU)\*(RDU/capaRDU) et la nouvelle RDU = RDU du jour précédent - (ETR-RFU), avec capaRDU : capacité maximale de la réserve difficilement utilisable.</li>

# 2.2. Paramétrage des modèles

# 2.2.1. Le modèle MARTHE

# 2.2.1.1. Maillage (fichiers .top et .sub)

Les profils des deux sols sont assimilés à un maillage rectangulaire de 1 m<sup>2</sup> de surface sur 0,6 m de profondeur. Le profil est divisé en 12 couches de 0,05 m d'épaisseur, superposées, indéformables, homogènes et isotropes à l'échelle macroscopique. La maille 1 correspond à la surface des profils, et la maille 12 à la base.

# 2.2.1.2. Zones géométriques (fichier .zge)

Les profils des deux sols sont divisés en trois zones (0-35, 35-55, 55-60 cm), dont les paramètres hydrodynamiques caractérisés par l'équation de VG-M sont rappelés dans le tableau III.1.

Sol Brun	θr (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	$\theta s$ (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	ht (m)	bt (-)	Ks (m/s)
SB 0 – 35 cm	0,29	0,55	0,25	0,629	1,91 10 <sup>-5</sup>
SB 35 – 55 cm	0,17	0,63	0,4	0,831	5,58 10 <sup>-5</sup>
SB 55 – 60 cm	0,19	0,63	0,416	0,891	8,22 10 -5

Tableau III.1. : Paramètres hydrodynamiques caractérisant les équations de VG-Mdans les deux sols étudiés

Sol Brun Andique	θr (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	$\theta s$ (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	ht (m)	bt (-)	Ks (m/s)
SBA 0 – 35 cm	0,30	0,50	0,312	0,615	1,55 10 -5
SBA 35 – 55 cm	0,23	0,59	0,476	0,841	4,65 10 -5
SBA 55 – 60 cm	0,24	0,62	0,417	0,832	6,52 10 <sup>-5</sup>

-  $\theta s$ ,  $\theta r$ : Teneur en eau à saturation et résiduelle

-  $ht = 1 / \alpha$ : Succion à demi saturation

- bt = 1 / n: Exposant de la loi de rétention

- K<sub>s</sub> : Perméabilité à saturation

#### 2.2.1.3. Limite supérieure, zone de sol (fichier .zpl)

Les contraintes externes s'appliquent sur la maille 1, à l'interface sol/air exposée aux conditions atmosphériques. Les variables d'entrées du modèle sont définies sur une base journalière, si bien que les flux sont considérés constants pendant la journée et les bilans hydriques résolus à des pas de temps également journaliers.

La condition de surface est caractérisée par une condition de flux (type Newman), d'infiltration ou d'évaporation. En condition d'écoulement non limitant, le flux potentiel est calculé par bilan masse, à partir des apports d'eau (fichier .plu), de l'évapotranspiration (fichier .etp) et de la prise en compte des cultures (fichier .fcu). A partir de ces paramètres, la pression effective de l'eau et le flux hydrique dans chaque maille sont calculés.

Dans le cas d'un apport d'eau intense, la capacité d'infiltration du sol est limitée par les valeurs de  $K_S$  et par la pression à la surface qui ne peut excéder zéro. L'utilisateur peut définir une valeur maximale de la pression effective supérieure à zéro, correspondant à une lame d'eau s'accumulant à la surface.

A l'inverse, une valeur minimale de la pression est définie :  $h_{air sec}$ =-10 000 cm. Elle correspond au cas où le sol ne peut plus fournir le flux potentiel d'eau demandé par les plantes ou l'atmosphère (surface extrêmement sèche).

#### 2.2.1.4. Limite inférieure, index de suintement (fichier .sui)

La condition limite inférieure, à la base du système, s'applique sur la maille 12 qui est décrite en tant que surface de suintement, avec une hypothèse de drainage libre (gradient de charge hydraulique unitaire). C'est une limite par laquelle l'eau ne peut que sortir du domaine modélisé (si la charge est supérieure à l'altitude). Le flux est alors toujours positif et égal à la conductivité du dernier compartiment.

Si H > z: H est fixé à z et un débit s'écoule (suintement) vers l'extérieur

Si H < z: la limite est étanche.

La résolution des équations de *RICHARDS* et de convection/dispersion nécessite la connaissance des distributions initiales de la teneur en eau (ou du potentiel) ainsi que de la concentration en solutés dans la zone d'écoulement.

Les teneurs initiales, en eau (« SATUR ») et en soluté (« CONC ») ont été mesurées dans les profils au début de l'expérimentation (t<sub>0</sub>). Les valeurs de « CONC » sont inférieures aux limites de détection pour les bromures, l'atrazine et le diuron. Les teneurs en eau « SATUR » sont présentées dans le tableau III.2.

Tableau III.2. :	Teneur en	eau initiale	e « SATUR »	des de	ux sols	étudiés

	SB	SBA
	cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>
0-35 cm	0,30	0,30
35-55 cm	0,33	0,35
55-60 cm	0,35	0,40

#### 2.2.1.6. Paramètres culturaux (fichier .fcu)

L'évapotranspiration potentielle (ETP) comprend la transpiration potentielle de la végétation  $(T_p)$  et l'évaporation potentielle du sol ( $E_v$ ). Elle prend en considération :

- la dépendance du développement végétal sur la valeur de Tp;
- les prélèvements d'eau et de solutés par la végétation en fonction de l'état de développement des racines et de leur répartition sur la verticale;
- la limitation des prélèvements due à l'éventuel état de stress de la végétation.

#### Evapotranspiration potentielle (ETP)

De façon générale à La Réunion, et particulièrement sur la zone Ouest, l'évapotranspiration est fortement dépendante de l'altitude et fluctue en fonction de la période de l'année. Elle a été calculée par simulation, à partir de la valeur de  $ETP_0$  de référence, mesurée au niveau de la mer (Poste de St-Gilles les Bains), et d'un gradient de diminution de l'ETP en fonction de l'altitude (CHOPART *et al.*, 2003).

Le poste de St Gilles Les Bains est le seul poste de la zone permettant le calcul de  $ETP_0$ . Elle est calculée, au pas de temps de 24 h, suivant la formule de Penman-Monteith (ALLEN *et al.*,1998) qui s'écrit :

$$ETP_{0} = \frac{0.408\Delta(R_{n} - G) + \gamma \frac{900}{T + 273}u_{2}(es - ea)}{\Delta + \gamma(1 + 0.34u_{2})}$$

avec :  $ETP_0$ , évapotranspiration de référence [mm jour<sup>-1</sup>] Rn, rayonnement net à la surface de la culture [MJ m<sup>-2</sup> jour<sup>-1</sup>] G, densité de flux de chaleur du sol [MJ m<sup>-2</sup> jour<sup>-1</sup>] T, température de l'air à 2 mètres [°C] u2, vitesse du vent à 2 mètres [m s<sup>-1</sup>] es, pression de vapeur saturante [kPa] ea, pression de vapeur réelle [kPa] es – ea, déficit de pression de vapeur [kPa]  $\Delta$ , pente de la courbe de pression de vapeur saturante [kPa °C<sup>-1</sup>]  $\gamma$ , constante psychrométrique [kPa °C<sup>-1</sup>]

La pression de vapeur  $e_a$  a été calculée à partir de la température du point de rosée, d'après les références FAO (ALLEN *et al.*,1998).

# Transpiration potentielle

Un coefficient cultural « KC », dépendant de la culture mais constant pendant toute la période de la culture, est dans un premier temps appliqué au flux d'évapotranspiration potentielle. Attention, le KC utilisé ici n'est pas équivalent au k<sub>c</sub> utilisé en agronomie, et notamment avec SIMULIRRIG.

ETP\_Cor = ETP \* KC

La transpiration potentielle de la végétation  $(T_p)$  « Transpi\_Potent », dépend de l'âge et du développement foliaire de la culture. Cette valeur est qualifiée de potentielle parce qu'elle peut être réduite en cas de stress hydrique des plantes.

Le développement foliaire est caractérisé par un index de couverture végétale « CC » (Crop Cover), adimensionnel, inférieur à 1, calculé par :

$$CC/CCmax = \frac{1}{1 + exp\left[6 - 12\left(\frac{t - t\_Germin}{Durée\_Matur}\right)\right]}$$

- avant la germination : CC = 0
- à partir de la maturité (et avant la récolte) : CC = CCmax
- après la récolte : CC = 0
- de la période s'étendant de la germination à la maturité, « CC » varie de 0 à « CCmax »

L'allure de cette fonction est présentée dans la figure III.1. Les paramètres utilisés sont ceux classiquement utilisés pour la canne à sucre à La Réunion (ALLEN *et al*, 1998).



Figure III.1. :Allure de la fonction CC/CCmax établie à partir des paramètres culturaux relatifs à la canne à sucre à La Réunion (d'après ALLEN et al, 1998)

Le flux de transpiration potentielle Transpi Potent est donné par :

Transpi\_Potent = ETP\_Cor . CC.

La prise en compte du stress hydrique, considère les termes  $T_{(h,z)}$ , (= Prélèv<sub>z</sub>), de la fonction de FEDDES *et al.* (1978) dont les différents paramètres utilisés, pour la canne à sucre, sont présentés dans la figure III.2. :

 $T_{P(h,z)} = \alpha_{(h)} \cdot T_{p(z)}$ 

avec  $\alpha_{(h)}$ , (fact\_stress\_z) fonction de réponse de stress hydrique  $0 < \alpha(h) < 1$ 

1.2 α (h) <del>0.8</del> 0.6 040,2 0 otentiel (cm) h<sub>1</sub> h<sub>2</sub> h<sub>3</sub> h4 (m) (m) (m) (m) -0,25 -0,1-3 -80

 $T_{p(z)}$ , (Transpir) consommation en eau potentielle de la plante (T<sup>-1</sup>)

Figure III.2. : Paramètres de l'équation du facteur de stress de Feddes pour la canne à sucre (d'après SIMUNEK et al, 1996) :

La fonction de stress hydrique  $\alpha(h)$  considère des prélèvements d'eau nuls, au voisinage de la saturation ( $h > h_1$ ) ou en dessous du point de flétrissement ( $h < h_4$ ). Ils sont considérés optimaux entre  $h_2$  et  $h_3$ , alors qu'entre  $h_3$  et  $h_4$  (ou  $h_1$  et  $h_2$ ) ils diminuent (ou augmentent) linéairement avec h.

La variable T<sub>p</sub> est donc égale à la vitesse de prélèvement pendant les périodes de non stress, quand  $\alpha(h) = 1$ .

Rapport-gratuit.com Le numero 1 mondial du mémoires

#### Développement racinaire

Les prélèvements racinaires sont calculés, d'une part, en considérant que les racines se développent au cours du temps et, d'autre part, en les décrivant par deux caractéristiques géométriques : la profondeur d'enracinement (profondeur maximale à une date donnée) et la répartition le long de cette profondeur, sous forme d'une densité racinaire.

Le schéma de profondeur d'enracinement est basé sur une croissance linéaire depuis la germination jusqu'à la maturité. La croissance des racines est donc contrôlée par un seul paramètre « Prof\_Racmax », qui dépend de la culture.

Suite à des observations visuelles de terrain, les valeurs suivantes ont été choisies :

- «  $Prof_Racmax \gg = 0,5m$  :
- avant la germination ou après la récolte : Prof\_Rac = 0
- de la germination à la maturité : Prof\_Rac / Prof\_Racmax = (t-t\_Germin) / Durée\_Matur
- de la maturité à la récolte : Prof\_rac / Prof\_Racmax = 1.

Pour le schéma de densité racinaire, une répartition géométrique suivant un "patron racinaire conique" a été choisi. Il est constant, c'est à dire qu'il dépend uniquement de la profondeur d'enracinement maximale, mais pas du temps.

#### Prélèvement de masse

Dans le cas d'un traceur parfait, le prélèvement de masse serait :

 $Q_{mass} = Prélèv . C_L$ 

avec : Q\_mass, débit massique prélevé

C<sub>L</sub>, concentration en soluté

Le prélèvement de masse par la végétation dépend du produit concerné :

 $Q_{mass} = f_c \cdot Prélèv \cdot C_L$ 

avec :  $f_c$ , coefficient variant entre 0 et 1

Des coefficients «  $f_c$  » de 10<sup>-8</sup> et 0,6 pour respectivement les bromures et les herbicides ont été appliqués, comme proposés dans le code du modèle (THIERY, 2001).

#### 2.2.1.7. Paramètres généraux (fichier .mar)

#### Fichiers : couplage et transport

La détermination des coefficients correspondant à la dispersion hydrodynamique et à la diffusion moléculaire est délicate et longue, de sorte que l'on utilise souvent des grandeurs par défaut, proposées avec les codes des modèles. Des études de sensibilité semblent toutefois montrer que cette approximation n'est pas gênante de façon significative (KLOPPMANN *et al.*, 2002).

La dispersivité longitudinale (D<sub>h</sub>) a été fixée à 0,06 m.

La méthode de calcul utilisée est celle des « différences finies ». C'est la plus classiquement utilisée. Elle consiste à discrétiser l'équation du transport (tenant compte des paramètres dispersifs et convectifs) d'une manière un peu similaire à l'équation de l'hydrodynamique. On obtient alors un système d'équations (un par maille) qui est résolu par méthode itérative ou par gradients conjugués.

#### Fichiers : température, effet thermique sur la dégradation

L'effet de la température sur la dégradation est pris en compte par l'équation d'Arrhénius (cf Chapitre I, § 4.2.1).

La température « TEMPE » est fixée en tant que gradient linéaire constant entre la température de surface (maille 1 : 37°C) et à la base (Maille 12 : 25°C). La température de référence est de 37°C.

#### Fichiers Concentrations et trajectoires (données tableau III.3.)

Pour la résolution de l'équation de convection/dispersion et le calcul des flux de soluté, le modèle nécessite les définitions :

- du régime de transport : transitoire
- du temps de demie-vie, DT50 (cf. chapitre II)
- du paramètre d'interaction, K<sub>d</sub> (cf. chapitre II)
- de l'énergie d'activation, E<sub>a</sub> (d'après FOCUS, 1997).

		K <sub>d</sub> g/cm <sup>3</sup>	DT50 Jours	E <sub>a</sub> KJ.mol <sup>-1</sup>
ATRAZINE	SBA	1,6	8,7	55 000
	SB	2,3	13,6	55 000
DIURON	SBA	8,2	31,1	2 000
	SB	13,8	16	2 000

Tableau III.3. : Paramètres relatifs aux herbicides dans les deux sols étudiés

Pour les bromures, il a été considéré que les phénomènes d'adsorption et de dissipation sont nuls.

#### 2.2.1.8. Epandage des solutés (fichier .pas)

Les doses de traitement ont été respectivement de 2,5 et 100 kg/ha pour les produits phytosanitaires et le bromure de potassium. Dans la simulation, la dose initiale d'entrée a été multipliée par deux afin de ne tenir compte que de la surface traitée et échantillonnée (interlignes de canne). Les apports ont été considérés comme des apports instantanés de masse, sous forme d'un Dirac, exprimé par « MCONC »

- pour les herbicides : MCONC =  $0.51 \text{ g/m}^2$ 

- pour le bromure : MCONC =  $16 \text{ g/m}^2$ 

# 2.2.2. Le modèle SIMULIRRIG

La valeur de ETR a été calculée à partir de l'application du coefficient cultural (k<sub>c</sub>), qui varie avec l'âge de la plante, suivant la figure III.3.



Figure III.3. : Comparaison des valeurs du coefficient k<sub>c</sub> utilisées dans SIMULIRRIG (d'après ALLEN et al., 1998) et des valeurs de C/Cm utilisées dans MARTHE

Le coefficient  $k_c$  tient compte des phénomènes d'évaporation alors que (C/Cm), utilisé dans MARTHE, ne concerne que les phénomènes de transpiration, l'évaporation étant calculée à part.

Au début des expérimentations, la canne était respectivement âgée de 46 et 106 jours pour SBA et SB. Pendant les trois mois d'expérimentation, la valeur du coefficient  $k_c$  a évolué de 0,39 à 0,9 pour SB et de 0,85 à 1,2 pour SBA.

Sous cultures irriguées, les conditions d'humidité du sol ont été considérées comme non limitantes pour la consommation de la plante, et le régime d'évapotranspiration maximale a été défini par : BESOIN EN EAU = ETM = ETR =  $k_c$ . ETP

Les données d'entrée suivantes ont été choisies :

- un ruissellement nul,

- une réserve en eau utile moyenne (RU) de 130 et 140 mm sur 60 cm pour SB et SBA,

- une RU divisée en RDU = RFU = RU/2,

- la même ETP utilisée dans MARTHE (cf chap3 § 2.2.1.6.)

- une efficacité de l'irrigation (différence entre l'eau au compteur et l'eau qui arrive au sol) de 100%,

- une RU initiale de 16,5 et 27,0 mm pour SB et SBA, calculée à partir des mesures en eau volumique par TDR (cf tableau III.2.)

### 2.3. Simulation et évaluation des résultats

#### 2.3.1. Exploitation des résultats par MARTHE

L'évolution des deux variables, teneur en eau et concentration du soluté en solution, est simulée par maille de façon journalière (mailles historiques, fichier .his).

Pour la comparaison des résultats, le paramètre utilisé dans la modélisation n'est pas le coefficient de partage  $K_d$ , mais le coefficient de partage volumique « rhoKD », obtenu à partir du  $K_d$  et de la masse volumique du sol à sec  $\rho_s$  ( rhoKD =  $K_d \cdot \rho_s$  )

Les concentrations massiques ou volumiques adsorbées sont calculées par :

 $C_{\rm S} = K_{\rm d} \cdot C_{\rm L}$ 

avec : C<sub>S</sub>, concentration massique adsorbé (M M<sup>-1</sup>)

 $C_L$ , concentration dissoute en phase liquide (M L<sup>-3</sup>)

 $K_d$ , coefficient de partage (L<sup>3</sup> M<sup>-1</sup>)

 $C_{Sv}$  =  $\rho_s$  .  $K_d$  .  $C_L$ 

avec :  $\rho_s$ , masse volumique du sol sec (M L<sup>-3</sup>)

 $C_{Sv}$ , concentration volumique adsorbé (M L<sup>-3</sup>)

La masse de soluté par unité de volume est donnée par l'expression:

 $M = C_{L} (\theta + rhoKD)$ 

avec :  $rhoKD = \rho_s \cdot K_d$ 

 $\theta$ , teneur en eau (L<sup>3</sup> L<sup>-3</sup>)

M, masse de soluté par unité de volume (M L<sup>-3</sup>)

#### 2.3.2. Validation du modèle, comparaison des valeurs mesurées/simulées

La comparaison des valeurs mesurées et simulées a été effectuée à partir des suivis *in situ* réalisés pendant la période février-mai 2003, et présenté dans le chapitre II (§ 3.3.). Le nombre de points d'observation (soit 10 au total sur les 3 mois pour les valeurs de flux hydrique et 9 au total pour les flux de solutés, est insuffisant pour vérifier l'aptitude du modèle à reproduire dans les détails les phénomènes observés. L'alternance de périodes distinctes, sèches et pluvieuses, permet tout de même de vérifier sa cohérence dans différentes conditions hydriques.

#### 2.3.2.1. Evaluation des performances du modèle

Le modèle et le système réel étant considérés comme déterministes, la différence arithmétique entre une variable simulée et mesurée constitue l'évaluation la plus directe de l'erreur du modèle. Une comparaison graphique entre les évolutions temporelles d'une variable mesurée à différentes profondeurs, bien que sujette à l'interprétation personnelle de l'utilisateur, donne un bon aperçu qualitatif.
Quatre critères statistiques fréquemment utilisés pour évaluer la performance du modèle ont été également calculés (DUWIG, 1998 ; NORMAND, 1996). Ce sont :

- l'erreur maximale

 $ME = max |S_1 - m_1|$ 

 l'écart quadratique moyen (RMSE, root mean square error), qui traduit la dispersion des points (m<sub>i</sub> et S<sub>i</sub>) autour de la première bissectrice

$$RMSE = \frac{100}{\overline{m}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (S_i - m_i)^2}{n}}$$

 l'efficacité du modèle (EF) qui est un coefficient de régression, dont une valeur négative signifie que la moyenne des mesures est un meilleur prédicteur de l'état du système que les valeurs simulées.

$$EF = \frac{\sum_{i=1}^{n} (m_i - \overline{m})^2 - \sum_{i=1}^{n} (S_i - m_i)^2}{\sum_{i=1}^{n} (m_i - \overline{m})^2}$$

 le coefficient de masse résiduelle (CRM, coefficient of residual mass) qui indique que le modèle à tendance à sous estimer le système quand il est positif, et tendance à surestimer quand une valeur négative est trouvée.

$$CRM = \frac{\sum_{i=1}^{n} m_i - \sum_{i=1}^{n} S_i}{\sum_{i=1}^{n} m_i}$$

avec : n, le nombre de valeurs disponibles,

Si ,les valeurs simulées,

m<sub>i</sub>, les valeurs mesurées,

m, la moyenne des valeurs mesurées.

Les valeurs optimales sont les suivantes : ME=0 ; RMSE=0 ; EF=1 ; CRM=0 Cependant, l'absence d'erreur est peu plausible dans les systèmes naturels complexes.

### 2.3.2.2. Transferts hydriques

Les teneurs en eau et les transferts hydriques sont variables d'une parcelle à l'autre (figure III.4.), en fonction des caractéristiques des sols, du climat (ETP), des apports d'eau (pluies + irrigations), de l'humidité initiale dans les profils, et de l'âge de la canne à sucre.

La variation des apports d'eau d'un sol à l'autre est uniquement liée aux pratiques différentes d'irrigation, puisque une pluviométrie identique a été considérée pour les deux parcelles. En trois mois d'expérimentation, des hauteurs d'eau de 693,8 mm et 545,4 mm ont été apportées respectivement pour SB et SBA (figure III.4.a.).

Le tableau III.4. présente les valeurs des critères statistiques, calculées pour les teneurs en eau (% volumique) à 20, 40, et 60 cm de profondeur dans les deux sols.

	SBA			SB			
n = 10	20 cm	40 cm	60 cm	20 cm	40 cm	60 cm	
ME	1,292	6,028	5,633	5,419	11,790	5,389	
RMSE	8,704	8,221	7,832	7,142	14,765	5,602	
EF	0,301	0,317	-0,199	0,658	0,597	0,906	
CRM	0,044	-0,036	-0,047	0,002	-0,093	-0,005	

Tableau III.4. : Critères statistiques évaluant la performance du modèle pour la simulation des teneurs en eau (en % volumique) à 20, 40, et 60 cm de profondeur, dans les deux sols étudiés

La comparaison des teneurs en eau mesurées et simulées à trois profondeurs (figures III.4.b.), montre des résultats de simulation satisfaisants dans les deux sols, en surface comme en profondeur.

Les valeurs des critères ME et RSME sont par conséquent peu élevées. Seul un paramètre EF, négatif à 60 cm dans SBA, traduit dans ce cas que la moyenne des mesures est un meilleur prédicteur de la teneur en eau que le valeur simulée par le modèle.

Les valeurs des critères CRM sont, pour les deux sols, négatives en profondeurs (40 et 60 cm) et positives en surface (20 cm) indiquant une sur-estimation des mesures par le modèle en profondeur et inversement en surface.

La simulation des flux d'eaux instantanés et cumulés à 60 cm de profondeur dans les deux sols est présentée dans les figures III.4.c. et III.4.d. En trois mois, des hauteurs de 415,7 mm et 332 mm sont drainées respectivement pour SB et SBA, soit respectivement 59,9% et 60,9% de l'apport d'eau initial. Ces drainages sont observés uniquement au moment des grosses pluies, avec des flux instantanés atteignant alors 50 mm/j.



Figure III.4.a. : Pluviometrie, irrigation, ETP (mm/j) en fonction du temps (t en jours)





Comparaison des teneurs en eau volumique mesurées et simulées à différentes profondeurs dans les deux sols





Figure III.4.c. : Fi = f(t)Fi : mm/j (=  $l/j/m^2$ )t (jours)Comparaison des flux hydriques instantanés simulés à 60 cm de profondeur dans les deux sols



Comparaison des flux hydriques cumulés simulés à 60 cm de profondeur dans les deux sols

Figure III.4: Evolution dans le temps des teneurs en eau mesurées et simulées dans les deux sol, à trois profondeurs, et des flux hydriques (positifs) simulés à 60cm de profondeurs dans les deux sols

#### 2.3.2.3. Transferts de solutés

#### Transferts de solutés

Les figures III.5. présentent, pour les deux sols, la comparaison des teneurs en solutés (bromure, atrazine, diuron) mesurées et simulées dans l'horizon de surface (0-20 cm). Comme pour les données expérimentales (figure II.10.), les ordonnées représentent des quantités massiques dans les premiers 20 cm de sol pour une surface de 1 cm<sup>2</sup>. Les concentrations correspondantes en g/cm<sup>3</sup> sont donc 20 fois plus faibles.

Le tableau III.5. présente les valeurs des critères statistiques évalués pour les deux sols, pour les teneurs en solutés ( $\mu$ g pour les herbicides et g pour le bromure) dans l'horizon de surface (0-20 cm).

Tableau III.5. Critères statistiques évaluant la performance du modèle pour la simulation des teneurs en solutés dans la tranche de surface (0-20 cm), dans les deux sols étudiés

	SBA			SB		
n = 9	atrazine	diuron	bromure	atrazine	diuron	Bromure
ME	2,139	11,703	4,32E-04	20,008	7,866	0,001
RMSE	25,964	27,034	29,598	303,119	41,741	97,240
EF	0,872	0,675	0,629	-6,387	0,159	0,208
CRM	0,169	-0,177	0,143	-2,577	0,145	-0,771

En considérant d'une part les écarts type sur les teneurs mesurées à partir des trois répétitions, et d'autre part les valeurs des critères ME et RMSE, les résultats des simulations sont globalement satisfaisants dans SBA, mais moins dans SB. Par exemple, dans ce dernier sol pour l'atrazine, les résultats des simulations sont très élevés, et montrent une forte surestimation du modèle (CRM <<< 0) et une meilleure prédiction avec la moyenne des mesures (EF <<< 0).

Les valeurs du critère EF sont par ailleurs toutes positives, sauf pour l'atrazine dans SB. Les valeurs du critère CRM indiquent que le modèle surestime les mesures pour l'atrazine et le bromure dans SB, et pour le diuron dans SBA.



SB

Comparaison des concentrations en bromure mesurées et simulées dans les trois tranches de profondeur pour les deux sols



Comparaison des concentrations en atrazine mesurées et simulées dans les trois tranches de profondeurs pour les deux sols



Comparaison des concentrations en diuron mesurées et simulées dans les trois tranches de profondeurs pour les deux sols

Figure III.5 : Evolution dans le temps des concentrations en solutés mesurées et simulées dans les deux sols étudiés, et trois tranches de profondeurs. Les valeurs mesurées et simulées de surface (0-20 cm) sont sur l'échelle de gauche, alors que les valeurs simulées de profondeur (20-40 et 40-60 cm) sont sur l'échelle de droite

LE NUMERO I MONDIAL DU MÉMOIRES

La simulation des flux instantanés et cumulés des trois solutés, à 60 cm de profondeur, dans les deux sols est présentée dans les figures III.6. à III.8. La simulation des quantités de solutés lixiviées en trois mois d'expérimentation est présentée dans le tableau III.6.

		Quantité initiale µg/m²	Quantité drainée µg/m²	Drainée %
SB	Bromure	16.10 <sup>6</sup>	$1,6.10^7$	100
	Atrazine	$0,51.10^{6}$	$4,03.10^2$	0,079
	Diuron	$0,51.10^{6}$	1,16.10 <sup>-4</sup>	2,3.10-8
SBA	Bromure	16.10 <sup>6</sup>	$1,45.10^{7}$	90,62
	Atrazine	$0,51.10^{6}$	$1,59.10^2$	0,031
	Diuron	$0,51.10^{6}$	7,93.10 <sup>-2</sup>	1,55.10 <sup>-5</sup>

Tableau III.6. : Quantités de solutés épandues et drainées calculées par le modèle MARTHEà 60 cm de profondeur dans les deux sols étudiés

Les transferts de solutés, considérés uniquement en milieu dissous, sont fortement dépendants des transferts hydriques. Ils sont variables d'un sol à l'autre, mais en plus, sont fonction des constantes relatives aux herbicides (adsorption, dissipation) variables d'un sol à l'autre.

La différence des apports d'eau, due uniquement aux doses d'irrigation, est importante dans l'explication des transferts de solutés. La parcelle SB, trop fortement irriguée (d'un point de vue agronomique), conduit à des transferts plus importants.

La totalité du bromure est lixiviée dans SB, et environ 90% dans SBA.

La lixiviation des herbicides est variable selon le produit. Les transferts d'atrazine sont importants, variant de 0,08 et 0,03% dans SB et SBA. Le diuron, par contre, est peu lixivié et reste dans les sols, avec des lixiviations  $< 10^{-5}$ % de la quantité initiale.

#### BROMURES



Figure III.6.a. : Pluviométrie, Irrigation, ETP (mm/j) en fonction du temps (en jours)



Figure III.6.b. : Fi = f(t) Fi  $(\mu g/j/m^2)$  t (jours) Simulation des flux instantanés de bromure à 60 cm de profondeur dans les deux sols



Figure III.6.c. : Fc = f(t)  $Fc (\mu g/m^2)$  t (jours) Simulation des flux cumulés de bromure à 60 cm de profondeur dans les deux sols



#### ATRAZINE







Figure III.7.a. : Pluviométrie, Irrigation, ETP (mm/j) en fonction du temps (t en jours)



*Figure III.7.b.* : Fi = f(t) *Fi* ( $\mu g/j/m^2$ ) *t* (jours) Simulation des flux instantanés d'atrazine à 60 cm de profondeur dans les deux sols



Figure III.7.c. : Fc = f(t) Fc  $(\mu g/m^2)$  t (jours) Simulation des flux cumulés d'atrazine à 60 cm de profondeur dans les deux sols



#### DIURON

**SBA** 

SB



Figure III.8.a. : Pluviométrie, Irrigation, ETP (mm/j) en fonction du temps (t en jours)



Figure III.8.b. : Fi = f(t)Simulation des flux instantanés de diuron à 60 cm de profondeur dans les deux sols







#### Analyse globale des résultats

Les analyses de sensibilité représentent des opérations supplémentaires qui renseignent sur la façon dont les sorties sont influencées par une variation des données d'entrées ou des paramètres du modèle. Elles peuvent avoir deux objectifs : (i) préciser les paramètres qui ont la plus grande influence sur les résultats de simulation, (ii) estimer la précision nécessaire à la détermination des paramètres.

Elles n'ont cependant pas été effectuées au cours de ces travaux. Compte tenu du manque de connaissance de nombreux paramètres encore mal (ou non) identifiés qui peuvent être dans un premier temps à l'origine des variations observées entre les valeurs mesurées et simulées. Parmi ces paramètres, on peut citer :

- les flux hydriques à saturation, qui ont pour siège essentiellement la macro-porosité, ce qui n'est pas pris en compte dans le paramétrage du modèle, faute de données suffisantes. La considération de processus de non équilibre physique pourrait permettre d'améliorer les simulations. Par exemple, dans SB, où les apports d'eau et le drainage sont importants, elle aurait probablement pour conséquence de diminuer les teneurs en eau et en solutés simulées en surface.
- les deux paramètres de calage, pour les bromures, que sont le coefficient de prélèvement racinaire (fc =  $10^{-8}$ ) et la constante d'adsorption nulle (K<sub>d</sub>=0), sont des données d'entrée issues de la bibliographie, à considérer avec prudence spécialement dans nos types de sol à caractères andiques. Il en est de même pour les coefficients de prélèvement racinaire (fc = 0,6) pour les herbicides. Des prélèvements racinaires plus importants et la considération de phénomènes d'adsorption pour les bromures auraient probablement pour conséquence de diminuer les teneurs en bromure simulées.

### 2.3.2.4. Transpiration de la végétation

L'évapotranspiration potentielle (ETP) et la transpiration de la végétation simulée pour les deux sols, pendant les trois mois d'expérimentations, sont présentées dans la figure III.9.

La transpiration varie en fonction de l'âge de la canne à sucre, mais également des apports d'eau et des teneurs en eau (ou potentiels) du sol.



Evolution dans le temps de la transpiration et de l'ETP dans les deux sols étudiés

La canne sur SB, coupée le 20 décembre 2002, est âgée de 46 jours au début de l'expérimentation. Elle est en pleine croissance et l'indice foliaire augmente de façon exponentielle pendant les 3 mois d'expérimentation (cf. Figure III.1.). En plus des variations liées au stress hydrique (cf. Figure III.2.), la transpiration est très faible au départ et augmente fortement dans le temps, de 0 à 3 mm/j environ.

La canne sur SBA, coupée le 20 octobre 2002, est âgée de 106 jours au début de l'expérimentation, et donc plus en fin de croissance, avec un indice foliaire beaucoup plus fort qui atteint le palier maximum pendant les 3 mois d'expérimentation. La transpiration durant le suivi est en moyenne d'environ 3 mm/j, avec cependant des valeurs atteignant 5 mm/j.

#### 2.3.2.5. Comparaison des simulations par SIMULIRRIG et par MARTHE

La comparaison des flux hydriques, instantanés et cumulés, simulés dans les deux sols par les deux modèles est présentée dans la figure III.10.

Les différences observées dans les simulations des flux hydriques par les deux modèles sont relativement faibles en conditions saturées, mais plus importantes en conditions sèches. Elles peuvent en partie s'expliquer par l'incertitude, liée aux difficultés expérimentales, dans la détermination de la RU.







Figure III.10.b. : Fi = f(t)Comparaison des simulations des flux hydriques instantanés à 60 cm de profondeur dans les deux sols







Les différences les plus nettes sont retrouvées en conditions sèches, où les flux sont alors plus faibles avec SIMULIRRIG. Par exemple pour SBA, après 64 jours, un apport d'eau moyen (80 mm) conduit à un drainage simulé par MARTHE de 46 mm et une absence de drainage par SIMULIRRIG (remplissage du réservoir, sans excès d'eau). Un deuxième apport (60 mm), deux jours après, va alors conduire à des drainages simulés par les deux modèles.

En conditions saturées, les simulations des flux hydriques sont relativement proches pour les deux modèles. Par exemple pour SB après 21 jours, le drainage simulé apparaît le jour de l'apport d'eau dans les deux modèles. Toutefois, le pic de drainage est instantané et plus important dans SIMULIRRIG (vidange instantanée du réservoir) que dans MARTHE où l'écoulement est ensuite régulier dans le temps (vidange lente du réservoir).

### 2.4. Conclusion Partielle

L'alternance de périodes sèches et pluvieuses pendant le suivi a permis de vérifier la performance et la validité des modèles dans des conditions variables, malgré le nombre réduit de points d'observation (10 au total sur 3 mois).

Les simulations, avec le modèle MARTHE, des transferts hydriques et des teneurs en eau dans le profil des deux sols sont satisfaisantes au vu, d'une part, de la comparaison des courbes mesurées et simulées, et d'autre part, des valeurs des paramètres statistiques. Les flux hydriques simulés sont comparés à ceux issus de l'application du modèle SIMULIRRIG et sont cohérents et globalement proches.

Pour les transferts de solutés, la comparaison des résultats de mesures et de simulation, et la validation du modèle n'a pas pu être faite en profondeur, en raison de problèmes expérimentaux rencontrés. Cependant, malgré les nombreuses incertitudes et simplifications des phénomènes dans le paramétrage et la validation du modèle, les simulations des transferts et des flux hydriques et de soluté en surface sont satisfaisantes sur la période étudiée.

Le modèle MARTHE, ainsi paramétré, sera ensuite utilisé dans la partie suivante pour évaluer, sur une saison cannière, les risques de transferts d'herbicides suivant des *scenarii* agricoles définis.

# **3. EVALUATION DES RISQUES**

Les transferts d'herbicides dépendent principalement des transferts hydriques, et donc des apports d'eau, par pluviométrie et par irrigation, qui sont deux variables de forçage. L'étude des risques se base donc sur la définition préalable de *scenarii* représentatifs de la situation climatique et des pratiques agricoles mises en oeuvre sur la zone d'étude. Ils ont été définis à partir d'une base de données pluviométriques (série des 13 dernières années).

Une étude fréquentielle du bilan hydrique avec le modèle SIMULIRRIG a permis dans un premier temps d'estimer le drainage moyen par décade, pour une année moyenne, et de sélectionner des flux d'eau caractéristiques pour calculer l'indice AF (« Attenuation Factor ») permettant ainsi d'évaluer les probabilités de retrouver des flux d'herbicides à différentes périodes à risques.

Ensuite, deux années réelles (types) complètes, une médiane et une pluvieuse, ont été sélectionnées. Des *scenarii* réalistes d'irrigation ont été simulés par SIMULIRRIG, et le modèle MARTHE a été utilisé pour évaluer les risques des flux d'herbicides.

## 3.1. Evaluation des risques avec le facteur « AF »

L'utilisation de modèles de type mécaniste comme MARTHE, nécessite la connaissance de nombreux paramètres pour décrire les mécanismes impliqués. Comme alternative, les indices ou modèles simples sont fréquemment utilisés pour évaluer le potentiel relatif d'un pesticide à lixivier au dessous de la zone racinaire.

Le facteur d'atténuation (AF) relie des paramètres caractérisant la sorption et la dégradation des herbicides, les propriétés des sols, et le drainage en eau à une profondeur choisie.

## 3.1.1. Présentation et concept du facteur « AF »

L'équation de convection dispersion est à la base de la modélisation mécaniste des transferts d'herbicides dans les sols. Elle rend compte des interactions aux interfaces liquide-solide (I),

159

du transfert dispersif (II), du transfert convectif dû au flux d'eau q (III) et des termes source ou puits comme la dégradation (IV).



Le concept du facteur d'atténuation (AF) repose sur cinq hypothèses simplificatrices, permettant une résolution plus aisée de l'équation (RAO *et al.*, 1985, FREISSINET *et al.*, 1999) :

- isotherme d'adsorption linéaire ( $Cs = K_d.C_L$ )
- volatilisation négligeable,
- convection >> dispersion (écoulement « piston »),
- régime hydrodynamique permanent (q et  $\theta$  constants),
- cinétique de dégradation du 1<sup>er</sup> ordre :  $dF_{sp}/dt = k.\theta.C_L$

CL : concentration résiduelle en soluté

k : constante de vitesse du  $1^{er}$  ordre (k = ln 2 / DT50= 0,693 / DT50).

L'équation de convection-dispersion, avec  $F_{sp} = k.\theta.C_L$  devient alors :

 $\partial C_{L} / \partial t + V' (\partial C_{L} / \partial z) + k' \cdot C_{L} = 0$ avec V' = V/RF k'= k / RF RF (facteur retard) = 1 +  $\rho_{S} K_{d} / \theta$  La résolution de l'équation réduite, avec  $C_L(z, 0) = 0$  et  $C_L(0, t) = \delta(t)$ , conduit à l'évolution temporelle de la concentration à une profondeur e :

$$C_{L}(e,t) = \exp(-k.t) \,\delta\{t - (e.RF.\theta / q)\}$$

La résolution de cette dernière équation selon les règles d'intégration de la fonction  $\delta$  permet d'obtenir AF :

 $AF = \exp(-k.e.\theta.RF / q) = \exp(-0,693.e.\theta.RF / q.DT50)$ avec :  $\theta = \theta_{FC}$ , capacité au champ, comme suggéré par RAO *et al.* (1985). q, flux net moyen, à la profondeur e.

Le facteur AF représente alors une quantité relative d'herbicides (rapportée à l'apport de surface) susceptible d'être entraînée au-delà de la profondeur e. Les valeurs de AF ont été calculées pour trois flux hydriques (q) et avec les constantes ( $\theta_{FC}$ , K<sub>oc</sub> et DT50) déterminées précédemment pour les cinq herbicides et les deux sols (cf Tableau III.8.).

Pour évaluer les risques relatifs à la mobilité de chaque herbicide, la classification proposée par LIANG and KHAN (1987) a été utilisée. Elle est présentée dans le tableau III.7 à partir des valeurs de AF et de l'indice AFT (LnAF/-Ln2) qui est souvent utilisé.

Table III.7. : Echelle de mobilité des herbicides proposée par LIANG et KHAN (1987)

RF index	Classification	AF index	AFT index	Classification
=1	très mobile (VM)	$\geq$ 2.5 E <sup>-1</sup> and $\leq$ 1	$\leq 2$	très probable (VL)
> 1 and < 2	mobile (M)	$\geq 1~\mathrm{E}^{-1}$ and $< 2.5~\mathrm{E}^{-1}$	$\geq$ 2 and <3.3	Probable (L)
$\geq 2$ and $< 3$	modérément mobile (MM)	$\geq 1~{\rm E}^{-2}$ and $< 1~{\rm E}^{-1}$	$\geq$ 3.3 and < 7.2	Moder. probable (ML)
$\geq$ 3 and < 10	immobile (MI)	$\geq 1$ E $^{-4}$ and $< 1$ E $^{-2}$	$\geq$ 7.2 and < 13.3	Improbable (U)
≥ 10	très immobile (VI)	$< 1 E^{-4}$	>13.3	très improbable (VU)

### 3.1.2. Paramétrage

#### 3.1.2.1. Etude fréquentielle du bilan hydrique : détermination des flux hydriques « q »

Dans les phénomènes de transferts hydriques, si la hauteur d'une pluie est bien sûr essentielle dans les processus conduisant à des excès d'eau, les apports pendant les jours précédents sont également importants ainsi que d'autres facteurs comme les prélèvements par la plante, la réserve en eau utile du sol, etc.

L'étude fréquentielle de la pluviométrie et des bilans hydriques a été réalisée avec le modèle SIMULIRRIG (MEZINO *et al.*, 2002), sur le poste pluviométrique de la Saline (série de données journalières de pluies entre 1989 et 2001), situé au milieu de la zone nouvellement irrigable, l'altitude est de 463 m (Long. 55°,2 Lat. - 21°) (CHOPART et MEZINO, 2002).

Ce modèle simule non seulement le bilan hydrique, mais aussi un système d'irrigation qui apporte de l'eau en fonction des besoins de la culture, des caractéristiques du climat, des capacités du réservoir sol (réserves maxi en eau utile) et des choix liés au système d'irrigation lui-même. Les pratiques d'irrigation choisies sont classiques et la pluie du jour a été prise en compte chaque jour, avant de décider d'irriguer ou non.

La figure III.11. présente, pour les 36 décades d'une année moyenne, le pourcentage moyen de jours par décade, avec une pluviosité et un excès d'eau supérieur à trois classes fixées arbitrairement à 10, 25 et 50 mm/j.



Figure III.11. : Pourcentage de jours, par décade (sur une série de 130 jours), avec des pluies (P en mm/j) et des excès d'eau (E en mm/j) supérieurs à la classe indiquée pour chacune des 36 décades de l'année sur une série de 13 années : 1989-2001

La pluviosité totale dans l'année est faible et la variabilité interannuelle forte (CV= 27%). Les pluies rares sont concentrées sur la période estivale et peuvent alors atteindre des cumuls journaliers très élevés (>100 mm/j). En considérant des valeurs moyennes décadaires, les épisodes pluvieux d'intensité supérieure à 10 mm/j se retrouvent principalement au cours des

15 décades, de début décembre à fin avril, avec une probabilité inférieure à 13% du temps, soit moins de 20 j/an. Les épisodes d'intensité plus fortes, 25 et 50 mm/j, se retrouvent de façon plus concentrée entre fin décembre et fin mars, avec des probabilités inférieures à 7 et 3% du temps respectivement sur ces 9 décades, soit moins de 6,5 et 4,5 j/an.

Toujours en considérant des valeurs moyennes décadaires, les risques d'excès d'eau sous cultures irriguées sont logiquement plus faibles du fait de l'effet tampon du réservoir sol, mais aussi plus concentrés dans le temps que les pluies. Les périodes à excès d'eau d'intensité supérieure à 10 mm/j se retrouvent généralement au cours des 13 décades de mi-décembre à mi avril, avec une probabilité inférieure à 8% du temps, soit moins de 10,5 j/an. Les valeurs les plus fortes sont observées de février à mars. Le nombre de jours avec des intensités d'excès d'eau supérieures à 25% et 50 mm/j apparaissent généralement avec des probabilités inférieures à respectivement 8 et 2,5% du temps sur ces 6 décades, soit moins de 5 et 1,5 j/an.

### 3.1.2.2. Paramétrage du modèle AF

- Les trois valeurs seuils, q = 10, 25, 50 mm/j, ont été utilisées dans le calcul.
- La profondeur du profil (e) a été fixée à 60 cm.
- La teneur en eau a été fixée telle que  $\theta = \theta_{FC}$ , soit 0,49 et 0,52 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup> respectivement pour SB et SBA (cf. chapitre II).
- Les constantes d'adsorption et de dissipation globale utilisées sont celles qui ont été déterminées dans ce travail en réacteur statique à 37°C (cf. chapitre II). Elles sont rappelées dans le tableau III.8.

	S	B	SI	BA
Herbicides	K <sub>oc</sub> DT 50		Koc	DT 50
	g/cm <sup>3</sup>	j	g/cm <sup>3</sup>	j
Atrazine	116.7	13,6	97.1	8.7
Diuron	701.9	16,0	486.1	31.1
Alachlore	240.2	1,3	159.2	7.3
Triclopyr	14.3	3,9	65.6	1.4
2,4-D	12.4	1.3	66.8	0.5

*Tableau III.8. : K<sub>oc</sub> et DT50 des cinq herbicides, pour les deux sols étudiés, à une température de 37°C* 

Le calcul des AF permet d'estimer, par décade, pour une année moyenne, une proportion d'herbicide (rapportée à l'apport de surface) drainée à la profondeur e, dans les conditions de simplification considérés dans la définition du concept de AF.

#### 3.1.3. Résultats et discussion

#### 3.1.3.1. Facteur retard (RF)

Le paramètre  $RF = 1 + (\rho_S K_d / \theta_{FC})$  représente un facteur retard de lixiviation des herbicides à travers le sol, de fortes valeurs indiquant moins de mobilité pour un produit chimique. Pour un pesticide non adsorbé ( $K_d = 0$ ), RF est égal à 1.

Le tableau III.9. classe les herbicides par rapport à leur mobilité relative vis à vis d'un sol donné (avec  $\theta = \theta_{FC}$ ), le classement 1 correspondant à l'herbicide qui présente le plus fort potentiel de lixiviation.

Table III.9. :Classement de (1) à (5) des herbicides étudiés, par le facteur RF(les symboles utilisés sont précisés dans le tableau III.7.)

		SB			SBA	
	$K_d$ (g/cm <sup>3</sup> )	RF	classification	$K_d$ (g/cm <sup>3</sup> )	RF	Classification
2,4-D	0,23	1,52	M (1)	1,13	3,6	MI (1)
Triclopyr	0,27	1,6	M (2)	1,11	3,6	MI (2)
Atrazine	2,3	6,15	MI (3)	1,64	4,8	MI (3)
Alachlor	4,7	11,6	VI (4)	2,69	7,2	MI (4)
Diuron	13,8	31,9	VI (5)	8,21	20	VI (5)

Le classement des cinq herbicides par les indices RF est identique pour les deux sols. Seuls le 2,4-D et le triclopyr sont potentiellement mobiles (M) dans le sol SB. Les trois autres herbicides sont modérément immobiles (MI) ou très immobiles (VI) dans les deux sols.

#### 3.1.3.2. Facteur d'Atténuation (AF)

#### Calcul des indices AF et AFT

Une première approche consiste à calculer les valeurs de AF et AFT pour différentes valeurs de flux (q en mm/jour). Elles sont données dans le tableau III.10., ainsi que le classement des cinq herbicides par ordre de risque décroissant.

SB	<i>q</i> =	q = 10 mm/j		q = 25 mm/j		q = 50 mm/j		q = 150 mm/j	
herbicides	AFT	classification	AFT	classification	AFT	classification	AFT	classification	
Triclopyr	12,4	U (1)	5	ML (1)	2,5	L (1)	0,8	VL (1)	
Atrazine	13,2	U/VU (2)	5,3	ML (2)	2,6	L (2)	0,9	VL (2)	
2,4-D	33,7	VU (3)	13,5	VU (3)	6,7	ML (3)	2,4	L (3)	
Diuron	58,4	VU (4)	23,4	VU (4)	11,7	U (4)	3,9	ML (4)	
Alachlore	267,7	VU (5)	107,1	VU (5)	53,5	VU (5)	17,8	VU (5)	

Tableau III.10. : Valeurs de AF et AFT pour les cinq herbicides dans les deux sols et classement parordre de risque décroissant de (1) à (5)

SBA	<i>q</i> =	q = 10 mm/j		q = 25 mm/j		q = 50 mm/j		q = 150 mm/j	
herbicides	AFT	classification	AFT	classification	AFT	classification	AFT	classification	
Atrazine	17,1	VU (1)	6,8	ML (1)	3,4	ML (1)	1,1	VL (1)	
Diuron	20	VU (2)	8,0	U (2)	4,0	ML (2)	1,3	VL (2)	
Alachlore	30,9	VU (3)	12,4	U (3)	6,2	ML (3)	2,1	L (3)	
Triclopyr	79,8	VU (4)	31,9	VU (4)	16	VU (4)	5,3	ML (4)	
2,4-D	212,1	VU (5)	84,8	VU (5)	42,4	VU (5)	14,1	VU (5)	

Le facteur AF (ou AFT) considère en plus des phénomènes d'adsorption (traduits dans RF), les flux hydriques et les phénomènes de dégradation.

Le potentiel de lixiviation de tous les herbicides présente un risque de lixiviation faible (U) ou très faible (VU) pour un flux hydrique de 10 mm/j.

Pour un flux hydrique de 25 mm/j, le risque de lixiviation du triclopyr dans SB et de l'atrazine dans les deux sols devient modérément probable (ML).

Pour un flux hydrique de 50 mm/j, le potentiel de lixiviation des herbicides est forcément plus important, mais reste peu probable (U) ou très peu probable (VU) pour le diuron et l'alachlore dans SB et le triclopyr et 2,4-D dans SBA. L'atrazine présente un risque probable (L) pour les deux sols.

Pour un flux hydrique de 150 mm/j, les risques de lixiviation sont très probables pour tous les herbicides, sauf l'alachlore dans SB (VU) et le 2,4-D dans SBA.

### *Valeur limite de lixiviation* $\varepsilon$

Une seconde approche consiste à se fixer une valeur limite de lixiviation, à 60 cm de sol, par rapport à la quantité initiale épandue. Si  $\varepsilon$  est cette valeur, l'équation de AF devient

 $\epsilon \ge exp (-0.693.\theta_{FC}.RF / q.DT50)$ 

Le développement de cette équation, en tenant compte des expressions des différents paramètres, conduit à l'inéquation suivante :

$$\begin{split} K_{oc} &\leq a. \ DT50 + b \\ avec : \ a &= q.Ln(1/\epsilon) / 0.693.e. \ \rho_{S}.f_{oc} \ (K_d = K_{oc}.f_{oc}) \\ b &= \theta_{FC} / \rho_{S}.f_{oc} \\ f_{oc} : \text{teneur en carbone organique (en g/g de sol)} \end{split}$$

A partir de cette équation, on peut, par exemple, construire un diagramme du type  $K_{oc}$  *vs* DT50 pour différentes situations, notamment d'excès d'eau (q) et de risque de lixiviation ( $\epsilon$ ).

La figure III.12. présente le risque de retrouver à 60 cm de profondeur, 0,1 % ( $\epsilon = 0.001$ ) de la quantité initiale épandue à la surface, pour des excès d'eau de 10, 25 et 50 mm/jour.

Bien que les deux approches contiennent les mêmes informations, le graphique permet de comparer et d'évaluer simplement les risques potentiels sur nos sols, uniquement en plaçant les deux paramètres  $K_{oc}$  et DT50 sur le graphique.



Figure III.12. : Evaluation, par la notion de facteur d'atténuation (AF), des risques de drainage de 0,1% des quantités initiales pour les cinq herbicides dans les deux sols, et en considérant trois flux hydriques (10, 25 et 50 mm/j)

La position des cinq herbicides ( $K_{oc} vs DT50$ ) par rapport à ces droites montre que le risque d'avoir une lixiviation d'au moins 0,1% de la quantité épandue à 60 cm de profondeur, commence à être conséquent :

- dans SB, à partir de 10 mm/jour pour l'atrazine et le triclopyr et à partir de 25 mm/jour pour le 2,4-D, les deux autres herbicides présentant un risque de lixiviation faible, même pour un flux de 50 mm/jour ;

- dans SBA, à partir de 25 mm/jour pour l'atrazine et le diuron, et 50 mm/jour pour l'alachlore. Les deux autres herbicides présentent un risque de lixiviation faible, même pour un flux de 50 mm/jour.

## 3.1.4. Evaluation des risques par le facteur « AF »

Le risque de lixiviation des cinq herbicides est faible dans les deux sols, sauf durant la saison des pluies de mi-décembre à mi-mars où les risques de lixiviation existent. Ils sont importants en février-mars où des flux hydriques supérieurs à 25 et 50 mm/j sont régulièrement retrouvés, mais avec des probabilités moyennes inférieures à 5 jours et 1,5 jours sur les 6 décades.

Dans ce cas, l'atrazine dans les deux sols, le triclopyr et le 2,4-D dans SB, mais aussi le diuron et l'alachlore dans SBA présentent alors un fort risque de lixiviation, > 0,1 % de la quantité initiale épandue.

Pour des flux plus élevés se produisant lors des épisodes pluvieux ponctuels, par exemple 150 mm/j, les risques sont très importants dans les deux sols pour tous les herbicides, sauf pour l'alachlore dans SB et le 2,4-D dans SBA.

### 3.2. Evaluation des risques par simulation à l'aide du modèle MARTHE

### 3.2.1. Méthode suivie

Les risques de transferts hydriques et de deux herbicides (atrazine et diuron) ont été également simulés avec le modèle MARTHE. Plusieurs *scenarii* représentatifs de la zone ont été considérés pour tenir compte, d'une part, des variations de la pluviométrie d'une année sur l'autre, et d'autre part, des différentes dates de coupes de la canne à sucre.

Les simulations ont été effectuées en considérant :

- deux années particulières prises dans la série (1989-2001) : une année pluvieuse (1993) et médiane (1999) ;

- 5 dates de coupes, espacées d'un mois entre le 01 août et le 01 décembre de chaque année ;

- des doses d'application de 2,5 kg/ha ;

- des épandages réalisés 1,5 mois après la coupe, soit cinq dates d'application, espacées d'un mois entre le 15 septembre et le 15 janvier ;

- des doses d'irrigation calculées en fonction du climat et de la plante par le modèle SIMULIRRIG, paramétré en considérant les hypothèses suivantes :

- réserve en eau utile moyenne (130 mm),
- fréquence d'irrigation : 1 jour,
- seuil à partir duquel on déclenche l'irrigation : 80% du remplissage de RU,
- efficience de l'irrigation : 100%.

L'ETP sur la zone a été évaluée à partir des ETP<sub>0</sub> calculées sur le poste de la « Pointe des Trois Bassins » (Météo-France), seul poste de la zone permettant son calcul durant ces deux années, et de l'application d'un coefficient tenant compte du gradient d'altitude (CHOPART et MEZINO, 1993).

Les transferts d'herbicides ont été calculés avec le modèle « MARTHE », paramétré de façon identique au chapitre III (§2), en considérant les paramètres hydrodynamiques et ceux relatifs aux deux herbicides du sol SB.

## 3.2.2. Résultats et discussion

## 3.2.2.1. Année pluvieuse 1993 (Figures III.13. à III.15.)

Les tableaux III.11. a et b présentent, pour les cinq *scenarii* de coupe (référencés de 1 à 5), les apports d'eau (pluie et irrigation) et les quantités drainées cumulées, calculées par simulation des flux hydriques (tableau III.11.a.) et des flux d'herbicides (tableau III.11.b.).

Tableau III.11.a.. : Tableau récapitulatif des apports et drainages d'eau simulés par les deux modèles, sur une année cannière pluvieuse (1993)

	apport d'eau total annuel			drainage d'eau total annuel				
date de coupe	pluvio	irrig	total	SIMUL	IRRIG	MAR	MARTHE	
	mm	mm	mm	mm	%	mm	%	
1993 – 1 (août )	1128,5	435,72	1564,22	708,77	45,31	747,34	47,78	
1993 – 2 (septembre)	1128,5	484,29	1612,79	730,11	45,27	740,04	45,89	
1993 – 3 (octobre)	1128,5	508,99	1637,49	752,86	45,98	740,62	45,23	
1993 – 4 (novembre)	1128,5	508,03	1636,53	779,92	47,66	754,80	46,12	
1993 – 5 (décembre)	1128,5	547,32	1675,82	814,70	48,62	771,01	46,01	

Tableau III.11.b. : Tableau récapitulatif des apports et des lixiviations d'herbicides simulés parMARTHE, sur une année cannière pluvieuse (1993)

	atra	zine	diu	ron
	apport :	0,51 g/m <sup>2</sup>	apport :	0,51 g/m <sup>2</sup>
date de coupe	lixiviation to	tale annuelle	lixiviation to	tale annuelle
	$\mu g/m^2$	μg/m <sup>2</sup> %		%
1993 – 1 (août )	103,33	0,02	2,91E-04	5,71E-08
1993 – 2 (septembre)	330,23	0,06	8,74E-04	1,71E-07
1993 – 3 (octobre)	1504,93	0,30	5,04E-03	9,88E-07
1993 – 4 (novembre)	5724,56 1,12		1,55E-02	3,03E-06
1993 – 5 (décembre)	26644,43	5,22	4,74E-02	9,30E-06

#### Irrigation

Les doses d'irrigation sont variables en fonction du climat (pluvio et ETP), du cycle et de l'âge de la canne à sucre. Sur une année cannière entière, elles sont plus fortes quand la canne est coupée tardivement, la saison pluvieuse couvrant alors une période où la canne est jeune et nécessite moins d'eau pour son développement. Entre les deux scénarios extrêmes de dates de coupe, le 1<sup>er</sup> août et le 1<sup>er</sup> décembre, l'augmentation de la dose d'irrigation simulée est de 1,25.

Le numero 1 mondial du mémoires

#### *Flux hydriques*

Comme le montre la figure III.13., les simulations par les deux modèles sont relativement proches. Sur une année cannière entière, le drainage est plus important, d'un facteur compris entre 1,14 et 1,02, respectivement pour SIMULIRRIG et MARTHE, quand la canne est coupée tardivement, en décembre par rapport à août. Les excès d'eau sont globalement les mêmes quels que soient les *scenarii* et le modèle utilisé. La quantité d'eau drainée est comprise entre 45 et 49% de la quantité totale apportée (pluie + irrigation), essentiellement en trois mois de décembre à mars.

### Transferts d'herbicides

A la différence des transferts hydriques, les résultats de simulation du transfert d'herbicides sont par contre très variables d'un scenario de coupe à l'autre (figure III.14. et III.15.). Sur une année cannière entière, la lixiviation est beaucoup plus importante quand la canne est coupée et les applications réalisées tardivement, peu de temps avant l'arrivée de la période pluvieuse (de décembre à mars) susceptible de conduire à de fortes lixiviations.

Lorsque la canne est coupée le 1<sup>er</sup> août, l'épandage est réalisé le 15 septembre, soit environ 126 jours avant les pluies. Par contre, lorsque la canne est coupée le 1<sup>er</sup> décembre, l'épandage est réalisé le 15 janvier, soit 4 jours avant les pluies.

Les quantités d'herbicides lixiviées à 60 cm sont très variables en fonction des *scenarii*, mais se retrouvent globalement en mars, le temps de migrer dans les profils. Cependant, les taux sont inférieurs quand le traitement à lieu tôt, compte tenu de la dissipation statique (adsorption, dégradation, volatilisation). La lixiviation de l'atrazine varie de 0,02% à 5,22% de la quantité initiale, et de 5,7.10<sup>-8</sup> % à 9,3.10<sup>-6</sup> % pour le diuron.



Coupe de la CAS le 01 décembre



Figure III.13 a. : Pluviométrie, Irrigation, ETP (mm/j) en fonction du temps (t en jours)



Figure III.13.b. : Fi = f(t) Fi (mm/j) Comparaison des simulations des flux hydriques instantanés à 60 cm de profondeur sur une année cannière



Figure III.13.c. : Fc = f(t) Fc (mm) Comparaison des simulations des flux hydriques cumulés à 60 cm de profondeur sur une année cannière

Figure III.13. : Comparaison des simulations par MARTHE et SIMULIRRIG des flux hydriques (positifs) à 60 cm de profondeur (pour une section de 1 m<sup>2</sup>) en fonction du nombre de jours après la coupe sur une année cannière pluvieuse (1993)

*Coupe de la CAS le 01 août Epandage des herbicides le 15 septembre*  Coupe de la CAS le 01 décembre Epandage des herbicides le 15 janvier



Figure III.14.a. : Pluviométrie, Irrigation, ETP (mm/j) en fonction du temps (t en jours)



Figure III.14.b. : Fi = f(t)  $Fi(\mu g/j)$ Simulations des flux d'atrazine instantanés à 60 cm de profondeur sur une année cannière



Figure III.14.c. : Fc = f(t) Fc (µg) Simulations des flux d'atrazine cumulés à 60 cm de profondeur sur une année cannière



*Coupe de la CAS le 01 août Epandage des herbicides le 15 septembre*  Coupe de la CAS le 01 décembre Epandage des herbicides le 15 janvier



Figure III.15.a. : Pluviométrie, Irrigation, ETP (mm/j) en fonction du temps (t en jours)



Figure III.15.b. : Fi = f(t)  $Fi (\mu g/j)$ Simulations des flux de diuron instantanés à 60 cm de profondeur sur une année cannière



Figure III.15.c. : Fc = f(t) Fc (µg) Simulations des flux de diuron cumulés à 60 cm de profondeur sur une année cannière



A l'instar de l'année 1993, les apports d'eau, les quantités drainées et lixiviées calculées, pour les cinq scenarii de coupe de la canne à sucre, sont présentés dans les tableaux III.12.a. et b.

	appor	rt d'eau tot	al annuel	drainage d'eau total annuel				
	pluvio	Irrig	Total	SIMUL	JRRIG	MAR	MARTHE	
	mm	mm	mm	mm	%	mm	%	
1999 – 1 (août )	661,9	534,15	1196,05	286,8	23,98	335,98	28,09	
1999 – 2 (septembre)	661,9	556,44	1218,34	279,95	22,98	307,50	25,24	
1999 – 3 (octobre)	661,9	567,98	1229,88	298,37	24,26	318,96	25,93	
1999 – 4 (novembre)	661,9	563,75	1225,65	331,03	27,01	364,48	29,74	
1999 – 5 (décembre)	661,9	596,12	1258,02	337,86	26,86	373,46	29,69	

 Tableau III.12.a. : Tableau récapitulatif des apports et des drainages d'eau simulés par les deux modèles, sur une année cannière médiane (1999)

Tableau III.12.b. : Tableau récapitulatif des apports et des lixiviations d'herbicides simulés parMARTHE, sur une année cannière médiane (1999)

	atr	azine	diuron			
	apport :	$3 0,51 \text{ g/m}^2$	apport :	apport : 0,51 g/m <sup>2</sup>		
	lixiviation t	otale annuelle	lixiviation to	lixiviation totale annuelle		
	μg/m <sup>2</sup>	%	μg/m <sup>2</sup>	%		
1999 – 1 (août )	1,90	3,7E-04	1,84E-07	3,61E-11		
1999 – 2 (septembre)	5,24	1,0E-03	3,87E-07	7,59E-11		
1999 – 3 (octobre)	13,65	2,7E-03	8,59E-07	1,68E-10		
1999 – 4 (novembre)	18,81 3,7E-03		1,06E-06	2,07E-10		
1999 – 5 (décembre)	18,05	3,5E-03	1,03E-06	2,03E-10		

Comme pour l'année pluvieuse, les doses d'irrigation sont plus importantes quand la canne est coupée tardivement, d'un facteur 1,11 entre une coupe le 01 août et le 01 décembre. Là encore, la comparaison des résultats de simulation des transferts hydriques par les deux modèles sont relativement proches (figure III.16.). Sur une année cannière entière, le drainage est plus important quand la canne est coupée tardivement, d'un facteur 1,17 et 1,11 avec SIMULIRRIG et MARTHE. Quels que soient les *scenarii* et le modèle utilisé, la quantité d'eau drainée est comprise entre 23 et 30% de la quantité totale apportée (pluie + irrigation), essentiellement de décembre à mars.

Lorsque la canne est coupée le 01 août, l'épandage des herbicides est réalisé le 15 septembre, soit environ 134 jours avant les pluies et lorsque la canne est coupée le 01 décembre, l'épandage est réalisé le 15 janvier, soit 12 jours avant les pluies. La lixiviation de l'atrazine varie de  $3,7.10^{-4}$  % à  $3,5.10^{-3}$  % de la quantité initiale en fonction des *scenarii*, et de  $3,6.10^{-11}$  % à  $2,03.10^{-10}$  % pour le diuron.

Coupe de la CAS le 01 août

Coupe de la CAS le 01 décembre



Figure III.16.a. : Pluviométrie, Irrigation, ETP (mm/j) en fonction du temps (t en jours)



Figure III.16.b. : Fi = f(t) Fi (mm/j) Comparaison des simulations des flux hydriques instantanés à 60 cm de profondeur sur une année cannière



Figure III.16.c. : Fc = f(t) Fc (mm) Comparaison des simulations des flux hydriques cumulés à 60 cm de profondeur sur une année cannière

Figure III.16. : Comparaison des simulations par MARTHE et SIMULIRRIG des flux hydriques (positifs) à 60 cm de profondeur (pour une section de 1 m<sup>2</sup>) en fonction du nombre de jours après la coupe sur une année cannière médiane (1999) *Coupe de la CAS le 01 août Epandage des herbicides le 15 septembre*  Coupe de la CAS le 01 décembre Epandage des herbicides le 15 janvier



Figure III.17.a. : Pluviométrie, Irrigation, ETP (mm/j) en fonction du temps (t en jours)



Figure III.17.b. : Fi = f(t)  $Fi (\mu g/j)$ 

Simulations des flux d'atrazine instantanés à 60 cm de profondeur sur une année cannière



Figure III.17.c. : Fc = f(t) Fc ( $\mu g$ ) Simulations des flux d'atrazine cumulés à 60 cm de profondeur sur une année cannière

Figure III.17. : Simulations par MARTHE des flux d'atrazine (positifs) à 60 cm de profondeur (pour une section de 1 m<sup>2</sup>) en fonction du nombre de jours après la coupe sur une année cannière médiane (1999)

*Coupe de la CAS le 01 août Epandage des herbicides le 15 septembre*  Coupe de la CAS le 01 décembre Epandage des herbicides le 15 janvier



Figure III.18.a. : Pluviométrie, Irrigation, ETP (mm/j) en fonction du temps (t en jours)





Simulations des flux de diuron instantanés à 60 cm de profondeur sur une année cannière



*Figure III.18.c.* : Fc = f(t) *Fc (µg)* Simulations des flux de diuron cumulés à 60 cm de profondeur sur une année cannière



## 4. Conclusion

A partir d'une étude fréquentielle de la pluviométrie et des excès d'eau simulés par SIMULIRRIG, les facteurs d'atténuation (AF) ont été calculés pour quatre flux caractéristiques de la saison humide de la zone d'étude afin d'évaluer le risque potentiel de lixiviation des cinq herbicides au delà de la zone racinaire de la canne à sucre.

Les résultats montrent que si les risques sont très faibles pendant 8 mois, la période de 4 mois de mi-décembre à mi-avril, et plus particulièrement en février-mars, présentent des risques significatifs, jusqu'à des proportions supérieures à 0,1% de la quantité épandue, selon les herbicides. Les applications ayant globalement lieu de septembre à février, période coïncidant en partie avec celle des pluies, les risques de transferts peuvent alors être importants.

Les simulations par MARTHE des transferts de deux herbicides, atrazine et diuron, sur une année cannière montrent des résultats différents suivant le produit, les conditions pluviométriques annuelles, et les dates de coupe, et donc d'application des produits. En une année médiane, les simulations montrent des transferts herbicides relativement faibles, quel que soit le produit (de l'ordre de  $10^{-4}\%$  et  $10^{-10}\%$  pour la lixiviation d'atrazine et de diuron). En année pluvieuse, ils peuvent par contre être extrêmement forts dans des conditions défavorables, de pluviométrie et de date d'épandage (jusqu'à 5% de lixiviation pour l'atrazine et de l'ordre de  $10^{-5}\%$  pour le diuron). Ils sont fortement dépendants des dates d'application.

Ces quantifications des flux hydriques et d'herbicides restent délicates à extrapoler et sont à relativiser. Elles ne permettent de donner qu'une première approximation des phénomènes de lixiviation. En effet, pour les évaluer, de nombreux paramètres sont négligés ou simplifiés, alors que certains peuvent présenter une importance significative, comme :

- les hétérogénéités du milieu, qui peuvent être sur la zone très importantes
- les incertitudes liées aux difficultés expérimentales pour la détermination de certains paramètres,
- l'utilisation, dans le paramétrage du modèle, de certaines données issues de la littérature.
- l'hypothèse de ne pas prendre en considération dans les flux d'eau, les phénomènes de ruissellement et de transfert sub-horizontaux, responsables des phénomènes d'érosion et du transport de masse, probablement importants pendant les périodes de fortes pluies.

Le numero 1 mondial du mémoires
## CONCLUSION GENERALE

Le développement de l'agriculture sur la côte Ouest de l'Ile de La Réunion se traduit, depuis 1999, par une mise en culture de canne à sucre, une irrigation et une utilisation d'intrants agricoles sur 7000 ha de terres antérieurement en friche. En vue d'une préservation optimale des ressources en eau et du milieu naturel, parmi les plus riches et les plus vulnérables de l'Ile, il convient de connaître les mécanismes conditionnant le transfert des herbicides dans l'environnement.

Le comportement d'herbicides fréquemment utilisés sous canne (atrazine, diuron, alachlore, triclopyr, 2,4-D), dans deux types de sols caractéristiques de l'antenne 4, sols brun à caractère andique (SBA) et vertique (SB) a été étudié. Des expérimentations, à différentes échelles, ont permis de déterminer les principaux paramètres caractérisant le devenir des herbicides dans les profils de sol considérés.

A l'échelle du laboratoire, en réacteur statique, les constantes d'adsorption et de dissipation ont été déterminées suivant des protocoles standards, à une température de 37°C, représentative des conditions présentes *in situ*. Le classement relatif des constantes d'adsorption et de dissipation globale, ainsi que l'influence des différents paramètres du sol, ont été trouvés conformes à la littérature, essentiellement relative aux milieux tempérés. Toutefois, les valeurs déterminées sont sensiblement plus fortes, indiquant que nos conditions tropicales simulées en laboratoire (sols fortement adsorbants et température élevée) confèrent aux herbicides un degré de risque de lixiviation (évalué à partir de l'indice GUS) moins élevé qu'en conditions tempérées et continentales.

A l'échelle de la parcelle au champ, *in situ*, mais également au laboratoire (sur échantillons remaniés), les principales caractéristiques hydrodynamiques des sols ont été déterminées à partir de plusieurs types d'expérimentations (courbes «  $pF/\theta$  » , colonnes de sols, drainage interne, infiltrométrie multidisques, suivis *in situ* des potentiel « h » et des teneurs en eau «  $\theta$  »). Un suivi *in situ* de l'évolution dans les profils de deux herbicides (atrazine, diuron) en conditions naturelles a été également réalisé sur une période de 3 mois.

Les sols présentent des spécificités locales particulières par rapport aux sols tempérés de mêmes classes texturales. Les deux sols sont argileux, voire très argileux en profondeur ; l'halloysite et les oxy-hydroxydes de fer y sont les minéraux prépondérants. Ils se

caractérisent en même temps par des structures en agrégats, conduisant à de faibles densités apparentes et de fortes porosités. Il en résulte de fortes teneurs globales en eau, de fortes réserves en eau mais également de fortes perméabilités, conduisant à des conductivités hydrauliques et des transferts hydriques importants en conditions saturées.

Les risques de lixiviation ont été ensuite évalués par deux approches, d'une part, à l'aide d'indices (GUS, AF) qui sont fréquemment utilisés dans la définition de programmes de surveillance du fait de leur relative simplicité d'utilisation, et d'autre part, avec le modèle mécaniste MARTHE utilisé pour simuler les phénomènes à l'échelle annuelle.

L'évaluation des risques de transferts d'herbicides s'est basée sur la définition de *scenarii* de pratiques agricoles. Ils sont définis par simulation avec le modèle SIMULIRRIG, à partir d'une base de données pluviométriques des 13 dernières années (1989-2001) sur la zone, et d'une étude fréquentielle des précipitations et des bilans hydriques a été réalisée.

Pour le calcul de l'indice AF (Attenuation Factor), quatre flux hydriques ont été utilisés pour les cinq herbicides dans les deux sols. Les informations, apportées par le calcul de cet indice, ont montré que les risques de lixiviation au delà de 60 cm de profondeur existent pendant 13 décades dans l'année, de mi-décembre à mi-avril, où la probabilité d'avoir des drainages supérieurs à 10 mm/j est moins de 11 jours. Ils sont par contre concentrés et plus importants pendant 6 décades, de février à mars, où la probabilité d'avoir des herbicides sont alors importants, généralement supérieurs à 0,1% de la quantité initiale épandue, mais sont variables suivant l'herbicide et le sol.

Le modèle MARTHE, de type mécaniste, développé par le BRGM est fondé sur la résolution de l'équation de *RICHARDS* et de convection/dispersion. Il a été utilisé pour l'évaluation des flux hydriques et de deux herbicides (atrazine, diuron). Le suivi hebdomadaire *in situ* de trois mois, bien qu'insuffisant pour une description précise des mécanismes, a permis néanmoins de vérifier la validité des simulations (teneurs en eau, potentiels hydriques et concentrations des deux herbicides dans les profils des deux sols). Les risques ont été ensuite évalués par simulation pour deux années caractéristiques, une année médiane (1999) et une année pluvieuse (1993), à partir de *scenarii* agricoles (dates de coupe, doses et dates d'application

de 2,5 kg/ha) et de pratiques d'irrigation simulées par SIMULIRRIG, globalement mises en oeuvre sur l'Antenne 4.

Les risques simulés de transfert, bien que fortement dépendants des herbicides, existent du fait de la concordance des dates d'épandages (septembre-janvier) et des pluies (décembre-avril). Les dates d'épandage sont déterminantes, puisqu'elles définissent la durée entre l'application du produit et l'arrivée de la saison des pluies. Entre une application à mi-septembre et à mi-janvier, les taux de lixiviation à 60 cm diminuent jusqu'à des facteurs de 250 et 10 en années pluvieuse et médiane, respectivement.

Le diuron est peu mobile. Il reste essentiellement confiné dans les sols, avec des taux de lixiviation à 60 cm inférieurs à  $10^{-5}$  % de la quantité initiale épandue quel que soit le scénario. Pour l'atrazine par contre, les risques sont très variables en fonction des *scénarii*. Les lixiviations sont fortes en conditions défavorables (jusqu'à des taux supérieurs à 5% de la quantité initiale appliquée).

Ainsi, en raison de la concordance des périodes de désherbage et de la saison des pluies, les risques de lixiviation existent globalement de mi-décembre à mi-avril, et sont particulièrement forts de février à mars. De plus, le passage d'une dépression tropicale pendant la saison pluvieuse, de novembre à avril, peut alors conduire à des taux de drainage hydrique et à une lixiviation d'herbicides extrêmement importants.

La bonne concordance entre les évaluations des risques de lixiviation par la modélisation mécaniste des transferts couplés eau/solutés et par l'indice AF, constitue un test de validité de cette dernière approche, qui, en raison de sa simplicité de mise en œuvre peut constituer un outil d'aide aux politiques publiques et aux décideurs. Il faut noter néamoins que les résultats obtenus restent préliminaires et doivent donc être relativisés. Ils ne permettent de donner qu'une première approximation des phénomènes mis en jeu, car de nombreux processus ont été négligés ou simplifiés. Certains peuvent être d'importance significative, tels que les phénomènes d'érosion, d'écoulements préférentiels, le devenir des métabolites, les phénomènes de désorption, de volatilisation... Déterminer la part de chacun de ces processus dans la dynamique globale des herbicides demanderait des recherches complémentaires.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ABDELHAFID R., HOUOT S., BARRIUSO E., 2000a. Dependance of atrazine degradation on C and N availability in adapted and non-adapted soils, *Soil Biology and Biochemistry, vol 32, pp 389-401*.

ABDELHAFID R., HOUOT S., BARRIUSO E., 2000b. How increasing availabilities of carbon and nitrogen affect atrazine behaviour in soils, *Biol. Fertil. Soils., vol 30, pp 333-340.* 

AGERTVED J., RUGGE K., BARKER J.F., 1992. Transformation of the herbicides MCPP and atrazine under natural aquifer conditions, *Ground Water, vol 30, n°4, pp 500-506*.

ALLEN R.B., PEIRERA L.S., RAES D and SMITH M., 1998. Crop Evapotranspiration. *FAO irrigation and drainage paper*. *n*° 56, *FAO edit.* 300 pp.

ARMSTRONG D.E., CHESTERS G., HARRIS R.F., 1967. Atrazine hydrolysis in soil, *Soil Sci. Amer. Proc., vol 31, pp 61-66.* 

BAER U. and CALVET R., 1999. Fate of soil applied herbicides : experimental data and prediction of dissipation kinetics. *J. Environ. Qual., vol 28, n°6, pp 1765-1777.* 

BARRIUSO E., and CALVET R., 1991. Soil type and herbicides adsorption. *Int. J. Environ. Anal. Chem., vol 46, pp 117-128.* 

BARRIUSO E., BAER U., CALVET R., 1992a. Dissolved organic matter and adsorptiondesorption of dimefuron, atrazine, and carbetamide by soils ; *J. of Environ.Qual., Vol 21, n°3, pp 359-367.* 

BARRIUSO E., KOSKINEN W., SORENSON B., 1992b. Modification of atrazine desorption during field incubation experiments, *The Science of the Total Environ.*, n°123/124, pp 333-344.

BARRIUSO E., SCHIAVON M., ANDREUX F., PORTAL J.M., 1991. Localization of atrazine non-extractable (bound) residues in soil size fractions, *Chemosphere, Vol 22 n°12, pp 1131-1140* 

BARRIUSO E., FELLER C., CALVET R., CERRI C., 1992c. Sorption of atrazine, terbutryn and 2,4-D in two brazilian oxisols, *Geoderma, vol 53, pp 155-167* 

BASE AGRITOX, INRA, <u>http://www.inra.fr/agritox/</u>

BASKARAN S. and KENNEDY I.R., 1999. Sorption and desorption kinetics of diuron, fluometuron, prometryn and pyrithiobac sodium in soils, *J. Environ. Sci. Health, vol B 34,*  $n^{\circ}6$ , pp 943-963.

BASKARAN S., BOLAN N.S., RAHMAN A., TILLMAN R.W., McGREGOR A.N., 1994. Effect of drying of soils on the adsorption and leaching of phosphate and 2,4dichlorophenoxyacetic acid, *Aust. J. Soil Res., vol 32, pp 491-502.* 

Le numero 1 mondial du mémoires

BASTET G., 1999. Estimation des propriétés de rétention en eau des sols à l'aide des fonctions de pedo transfert : développement de nouvelles approches, *Thèse de l'Université d'Orléans*.

BEKBOLET M., YENIGUN O., YUCEL I., 1997. Sorption studies of 2,4-D on selected soils, *Water, Air, and Soil Pollution, vol 111, pp 75-88.* 

BENOIT P. and PRESTON C.M., 2000. Transformation and binding of <sup>13</sup>C and <sup>14</sup>C labelled atrazine in relation to straw decomposition in soil, *Eur. J. of Soil Sci., vol 51, pp 43-54*.

BENOIT P., BARRISO E., SOULAS G., 1999. Degradation of 2,4-D, 2,4-Dichlorophenol, and 4-Chlorophenol in soil after sorption on humified ans nonhumified organic matter, *J. Environ. Qual., vol 28, pp 1127-1135.* 

BENOIT P., BARRIUSO E., HOUOT S., CALVET R., 1996. Influence of the nature of soil organic matter on the sorption-desorption of 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), *Eur. J. of Soil Sci., vol 47, pp 567-578.* 

BERTRAND R. et GIGOU J., 2000. La fertilité des sols tropicaux, *Collection Le technicien* d'agriculture tropicale, Agence de Coopération Culturelle et Technique, Editions Maisonneuve et Larose, 397 pp.

BEULKE S., BROWN C.D., DUBUS I.G., 2001. Characterisation of sorption for the modelling of pesticide fate, *Sympo. on Pesticide behaviour in soils and water, Proc. n*°78.

BILLAULT C., 1989. Le rôle épurateur du sol, *Etude de synthèse, Tome 1&2, 146 & 102 pp.* 

BLUMHORST M.R., WEBER J.B., SWAIN L.R., 1990. Efficacy of selected herbicides as influenced by soil properties, *Weed Technology, Vol 4, pp 279-283* 

BOLLAG J.M., McGAHEN L.L., MINARD R.D., LIU S.Y., 1986. Bioconversion of alachlor in an anaerobic stream sediment, *Chemosphere, vol 15, n°2, pp 153-162.* 

BOLLAG J.M., MYERS C.J., MINARD R.D., 1992. Biological and chemical interactions of pesticides with soil organic matter", *The Science of the Total Environ., vol 123/124, pp 205-217* 

BROOKS R.H., COREY A.T., 1964. Hydraulic properties of porous media, *Hydrology pap 3*, *Colorado State University, Fort Collins, Colorado 27 pp.* 

BRUAND A., BASTET G., 2002. Modélisation des phénomènes de transport - Estimation des propriétés hydrodynamiques des sols à l'aide de fonctions de pédotransfert; *Modélisation des transferts de pesticides dans l'environnement, les cahiers des clubs CRIN, pp 99-113* 

BRUTSAERT W., 1966. Probability laws for pore-size distributions, *Soil Sci., vol 101, pp* 85-92

BURDINE N.T., 1953. Relative permeability calculation from size distribution data, *Trans. AIME, Vol 198, pp 71-78* 

BURNSIDE O.C., FENSTER C.R., WICKS G.A., 1971. Soil persistence of repeated annual application of atrazine, *Weed Science, vol 19, n°3, pp 290-294* 

CABIDOCHE Y.M., DOREL M., PAILLAT J.M., ROBIN P., 2001. Inventaire des données scientifiques et techniques disponibles dans les DOM INSULAIRES, relative à la fertilisation, cycles des cultures, à leur conduite, au fonctionnement des aquifères et aux phénomènes de transfert d'azote dans le milieu et leur incidence, *Document INRA, Version provisoire, 68 pp* 

CALVET R., GRAFFIN P., 1974. Description mathématique des phénomènes de transport des solutions aqueuses dans les milieux poreux, *Ann. Agron., vol 25, n°2/3, pp 123-155*.

CARSEL R.F. and PARRISH R.S., 1988. Developping joint probability distributions of soil water retention characteristics, *Water Resour. Res., vol. 24, n*° *5, pp 755-769* 

CARTER R., 2000. Alachlor transformation patterns in aquatic field mesocosms under variable oxygens and nutrient conditions, *Water Res., vol 34, n°16, pp 4054-4062.* 

CHAPMAN R.A. and COLE C.M.,1982. Observation on the influence of water and soil pH on the persistence of insecticides", *J. Envir. Sci. Health, vol B17, n°5, pp 487-504* 

CHIOU C.T., PORTER P.E., SCHMEDDING D.W., 1983. Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environ. Sci. Technol, vol 17, n°4, pp 227-231*.

CHIOU CT., 1990. Roles of organic matter, minerals and moisture in sorption of nonionic coumpounds and pesticides by soil. *American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, n*°677, *chap 6, Humic Substances in Soil and Crop Sciences, pp 111-160.* 

CHOPART J.L. and VAUCLIN M., 1990. Water balance estimation model : field test and sensitivity analysis. *Soil Sci. Soc. of Amer. J., vol 54 , n°5, pp 1377-1384.* 

CHOPART J.L., MEZINO M., NATIVEL R., 2003. Fluctuation saisonnière de l'évaporation en fonction de l'altitude dans l'Ouest et le Sud de l'île de la Réunion. Application à une modélisation empirique de l'Eto *Document CIRAD, pgmme CA, service GE, 20 pp*.

CHOPART J.L. et MEZINO M., 2002. Caractéristiques des précipitations et des risques d'excès d'eau à La Saline (Ile De La Réunion) dans la zone moyenne de l'Antenne 4, *Document CIRAD, pgmme CA, service GE, 13 pp.* 

CLAY S.A., DOWDY R.H., LAMB J.A., ANDERSON J.L., LOWERY B., KNIGHTON R.E., CLAY D.E., 2000. Herbicides movement and dissipation at four Midwestern sites, *J. Environ. Sci. Health, vol B35, n°3, pp 259-278.* 

COOK M.A., 1987. Biodegradation of s-triazine xenobiotics, *Federation of European Microbiological Soc. Reviews, vol 46, pp 93-116.* 

CORPEN 1995. Classement des substances actives phytosanitaires en vue de la surveillance de la qualité des eaux à l'échelle nationale. *Comité de liaison : Eau-Produit Antiparasitaire, Ministère de l'Agriculture et de la Pêche, de l'Environnement et de la Santé, Groupe de travail « listes prioritaires » du comité de liaison, 51 pp.* 

CULLINGTON J.E. and WALKER A., 1999. Rapid biodegradation of diuron and other phenylurea herbicides by a soil bacterium, *Soil Biol. and Biochem., vol 31, pp 677-686.* 

DABENE E., MARIE F., SMITH C., 1995. Caractérisation utile pour l'évaluation du comportement de quelques substances actives dans l'environnement. *Direction de l'Espace Rural et de la Forêt, Guide de lecture et recueil de fiches synthétiques. Document de travail, 38 pp + 135 fiches* 

DAF, 1995. Classement des herbicides. Document de travail

DAF, 2000. Guide des produits phytosanitaires, *Document DAF(Direction de l'Agriculture et de la Forêt) réalisé par la SRVP-Réunion (Service Protection des Végétaux), 128 pp* 

DAO T.H. and LAVY T.L., 1987. A kinetic study of adsorption and degradation of aniline, benzoic acid, phenol, and diuron in soil suspensions, *Soil Sci., vol 143, n°1, pp 66-72*.

DUCHAUFOUR P., 1995. Sol, vegetation, environnement, *Abrégés de Pédologie, Edition* MASSON, 4<sup>ème</sup> édition, 324 pp

DURAND G. and BARCELO D., 1992. Environmental degradation of atrazine, linuron and fenitrothion in soil samples, *Toxico. and Environ. Chem., vol 36, pp 225-234* 

DUWIG C., 1998. Etude des transferts d'eau et de nitrate dans les sols ferralitiques de Maré (Nouvelle-Calédonie) : risques de pollution des lentilles d'eau douce, *Thèse de l'Université Joseph Fourier de Grenoble, Géophysique, géochimie, géomécanique.* 

FAVA L., BOTTONI P., CROBE A., FUNARI E., 2000. Leaching properties of some degradation products of alachlor and metolachlor, *Chemosphere, vol 41, pp 1503-1508*.

FEDDES R.A., KOWALIK P., ZARANDY H., 1978. Simulation of field water use and crop yield. Pub. par Pudoc, Wageningen : the Netherlands, puis par Wiley

FERNANDEZ-QUINTANILLA C., 1981. Microbial and chemical degradation of atrazine in solution, *EWRS Symp.on Theory and Practice of the Use of Soil Applied Herbicides, pp 301-308.* 

FOCUS, 1997. Soil persistence models and EU registration. *The final report of the Soil Modelling Work group of FOCUS (Forum for the Co-ordination of pesticide fate models and their Use), European Commision Document, 7617 / VI 96, 77 pp.* 

FRANZMEIER D.P., 1991. Estimation of Hydraulic conductivity from effective porosity data for some india soils, *Soil Sci. Soc. of Ame. J., vol 55, pp 1801-1803*.

FREISSINET C., VAUCLIN M., ERLICH, 1999. Comparison of first-order analysis and fuzzy set approach for the evaluation of imprecision in a pesticide groundwater pollution screening model", *J. of Contami. Hydrol., vol 37, pp 21-43.* 

FUNARI E., BARBIERI L., BOTTONI P., DEL CARLO G., FORTI S., GIULIANO G., MARINELLI A., SANTINI C., ZAVATTI A., 1998. Comparison of the leaching properties of alachlor, metolachlor, triazines and some of their metabolites in an experimental field, *Chemosphere, vol 36, n°8, pp 1759-1773.* 

GAILLARDON P., 1996. Influence of soil moisture on long term sorption of diuron and isoproturon by soil, *Pesticide Science, vol 47, pp 347-354*.

GAILLARDON P., 1997. Desorption of diuron and isoproturon from undispersed clay loam soil, *Pesticide Science*, vol 51, pp 185-193.

GAYNOR J.D., McTAVISH D.C., FINDLAY W.I., 1992. Surface and subsurface transport of atrazine and alachlor from a brookston clay loam under continuous corn production, *Arch. Environ. Contam. Toxicol., vol 23, pp 240-245.* 

GILES C.H., McEWAN T.H., NAKHAWA S.N., SMITH D., 1960. Studies in adsorption. Part XI : a system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solid. *J.Chem.Soc. vol 3, pp 3973-3993* 

GONZALEZ-PRASAD E., FLORES-CESPEDES F., URENA-AMATE M.D., FERNANDEZ-PEREZ M., GARRATT J., WILKINS R., 2000. Leaching and persistence of imidacloprid and diuron in a citrus crop in Valencia, *Freseniuus Envir. Bull., vol 9, pp 638-645*.

GREBIL G., NOVAK S., PERRIN GANIER C., SCHIAVON M., 2001. Dissipation of soil applied pesticides, *Ingénieries - E A T, n° spécial Phytosanitaires : transferts, diagnostic et solutions correctives, p. 31-44.* 

GREEN R.E. and OBIEN S.R., 1969. Herbicide equilibrium in soils in relation to soil water content, *Weed Science, vol 17, n°0, pp 514-519*.

GREEN R.E., and KARICKHOFF S.W., 1990. Estimating pesticide sorption coefficients for soil and sediments. In De Coursey DG (ed) Small watershed model (SWAM) for water, sediment and chemical movement : supporting documentation USDA-ARS Washington, DC, pp1-18.

GUSTAFSON D.I., 1991. Groundwater Ubiquity Score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Sci. Technol.vol 8, pp 339-357.* 

GWO-CHEN LI. and FELBECK G.T., 1972, Atrazine hydrolysis as catalysed by humic acids, *Soil Science, vol 114, n°3, pp 201-209*.

HAN S.O. and NEW P.B., 1994. Effect of water availability on degradation of 2,4dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by soil microorganisms, *Soil Biol. Biochem., vol 26, n°12, pp 1689-1697.* 

HANCE J.R. and McKONE C.E., 1970. Effect of concentration on the decomposition rates in soil of atrazine, linuron and picloram, *Pesticides Science, vol 2, pp 31-34* 

HANCE J.R., 1979. Effect of pH on the degradation of Atrazine, dichlorprop, linuron and propyzamide, *Pesticide Sci., vol 10, pp 83-86*.

HANCE R.J., 1970. Further observations of the decomposition of herbicides in soil, J. Sci. Fd. Agric., vol 20, pp 144-145.

HILLEL D., 1988. l'eau et le sol, Sciences et techniques, collection PEDASUP, 288 pp.

HODNET M.G., TOMASELLA J., 2002. Marked difference between Van Genucten soil water retention parameters for temperate and tropical soil : a new water retention pedo transfer function developped for tropical soil", *Géoderma, vol 108, pp 155-180* 

HOUOT S., BARRIUSO E., BERGHEAUD V., 1998. Modifications to atrazine degradation pathways in a loamy soil after addition of organic amendments, *Soil Biol. Biochem., vol 30,*  $n^{\circ}14$ , pp 2147-2157.

HOWARDS P.H., 1991. Handbook of environnemental Fate and exposure data for organic chemicals. *Volume III : Lewis Publisher*.

JAMET P., ROCHE D., 1990. Influence of soil water ratio on adsorption/desorption kinetics of isoxaben in soil", *Symp. on study of pesticide behaviour in soil, plants and aquatics system* 

JOHNSTON W.H. and CAMPER N.D., 1991. Microbial degradative activity in pesticide pretreated soil, *J. Environ. Health, vol B26, n*° *1, pp 1-14*.

KAUFMAN D.D. and BLAKE J., 1970, Degradation of atrazine by soil fungi, *Soil Biol. Biochem.*, *vol 2*, *pp 73-80*.

KELLS J.J., RIECK R., BLEVINS R.L., MUIR W.M., 1980. Atrazine dissipation as affected by surface pH and tillage, *Weed science, vol 28, n°1, pp 101-104* 

KHAN S.U. 1978, Kinetics of hydrolysis of atrazine in aqueous fulvic acid solution, *Pesticides Science, vol 9, pp 39-43.* 

KILE D.E., and CHIOU C.T., 1989. Water solubility enhancement of nonionic organic contaminants. *Ame. Chem. Soc., pp 131-157, in Aquatic humic substances : influence on fate and treatment of polluants, I.H. SUFFET , P. MAC CARTHY, Adv. in chem. 219 pp* 

KLOPPMANN W., MOUVET C., NORMAND B., GOLAZ C., 2002. Modélisation des phénomènes de transport - Modélisation du couplage entre zone saturée et non saturée en eau, *Modélisation des transferts de pesticides dans l'environnement, les cahiers des clubs CRIN, pp 81-97* 

LANGELLIER, 1992. Les caractéristiques hydrodynamiques des sols, définition de leur aptitude à l'irrigation, *Département de La Réunion, CIRAD/IRAT, 27 pp*.

LE BOURGEOIS T, JEUFFRAULT E, FABRIGOULE S, 1999. AdenRun, Principales mauvaises herbes de La Réunion, Descriptions et herbicides, *Ed Canne Progrès, CIRAD/SRPV, 124 pp.* 

LEHMANN F., 1996. Hydrodynamique en milieux poreux hétérogènes non saturés : identification des paramètres par approche inverse, *Thèse de l'Université Louis Pasteur Strasbourg*,

LEI GUO, JURY W.A., WAGENET R.J., FLURY M., 2000. Dependance of pesticide degradation on sorption : nonequilibrium model and application to soil reactors, *J. of Contam. Hydrol., vol 43, pp 45-62.* 

L'HOPITAULT J.C. and POMMERY J., 1982. Le pouvoir complexant de différentes fractions de matières organiques humiques vis à vis des pesticides et des métaux. *Revue des Sciences de l'eau, vol 1, n°1, pp 85-92.* 

LIANG T. and M. A. KHAN. 1987. Mapping pesticide contamination potential of Oahu's groundwater resources utilizing eleven pesticides. *Report to Hawaï State Office of Environmental Quality Control*.

LIU W.P., LIU H.J., ZHENG W., LU J.H., 2001. Adsorption of chloroacetanilide herbicides on soil (I) structural influence of chloroacetanilide herbicide for their adsorption on soils and its components, *J. of Environ. Sci., vol 13, n°1, pp 37-45.* 

LYMANN W.J., REEHL W.F., ROSENBLATT D.H., 1982. Adsorption coefficient for soil and sediment. Handbook of Chemicals Property Estimation Methods.

MADHUM Y.A. and FREED V.H., 1987. Degradation of the herbicides bromacil, diuron, and chlorotoluron in soil", *Chemosphere, vol 16, n°5, pp 1003-1011*.

MADHUN Y.A., FREED V.H., YOUNG J.L., FANG S.C., 1986. Sorption of bromacil, chlortoluron, and diuron by soil, *Soil Sci. Soc. Am. J., vol 50, pp 1467-1471.* 

MARCHAND M., 1989. Contamination des eaux continentales par les micropolluants organiques, Synthèse bibliographique, *Revue des Sciences de l'Eau, vol 2, pp 229-264*.

Mc-CORMICK L.L. and HILTBOLD A.E., 1966. Microbiological decomposition of atrazine and diuron in soil, *Weeds Sci., vol 14, pp 77-82.* 

MEZINO M., CHOPART J.L., COMBRES J.C., LE MEZO M., POSER C., 2002. Estimation des besoins en eau d'irrigation d'une petite région à partir d'une base de données météorologiques couplée à un modèle de bilan hydrique, *Présentation de l'outil SIMULLIRIG et exemple d'utilisation à la Réunion, Congrès Int. STASM, MSRI, Ile Maurice, 8 pp* 

MILLS S.M. and THURMAN E.M., 1994. Preferential dealkylation reactions of s-triazine herbicides in the unsaturated zone, *Environ. Sci. Technol., vol 28, pp 600-605.* 

MONTIEL A., DUGUET J.P., 2000. Les métabolites de pesticides et leur présence dans les eaux souterraines, *Journées Information Eaux, Poitiers, 13-15 septembre.* 

MUALEM Y., 1976. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media, *Water Res. Ressour., vol 12, pp 513-522* 

MUELER T. C., SHAW D. R., WITT W. W., 1999. Relative dissipation of acetochlor, metolachlor, and SAN 582 from three surface soils, *Weed Technology, vol 13, pp 341-346*.

NORMAND B., 1996. Etude Expérimentale et Modélisation du devenir de l'azote dans le système sol-plante-atmosphère. *Thèse de l' Université Joseph Fourrier, Grenoble 1,* 

NORMAND B., MOUVET C., COQUET Y., 2002 Modélisation des phénomènes de transport – Description et modélisation des transferts d'eau et de solutés par voies préférentielles, *Modélisation des transferts de pesticides dans l'environnement, les cahiers des clubs CRIN, pp 55-79* 

NOVAK P. J., CHRIST S. J., PARKIN G. F., 1997. Kinetics of alachlor transformation and identification of metabolites under anaerobic conditions, *Water Res., vol 31, n°12, pp 3107-3115.* 

NOVICK N. J., MUKHERJEE R., ALEXANDER M., 1986. Metabolism of alachlor and propachlor in suspensions of pretreated soils and in samples from ground water aquifers, *J. Agric. Food Chem., vol 34, pp 721-725.* 

PATRIA L. 1992. Dégradation de quelques herbicides dans un système eau / sédiments extrait des agricoles humides", *Thèse de l'Université de Poitiers*.

PERRET S., 1992. Etude des propriétés physiques, hydriques et mécaniques des sols andiques de La Réunion. Facteurs naturels et anthropiques d'évolution des horizons culturaux,

implications agronomiques et écologiques. *Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier*.

PETER C.J. and WEBER J.B., 1985. Adsorption, mobility, and efficacy of alachlor and metolachlor as influenced by soil properties, *Weed Sciences, vol 33, pp 874-881.* 

PICCOLO A., GELANO G., DE SIMONE C., 1992. Interaction of atrazine with humic substances of different origins and their hydrolysed products, *The Science of the Total Environment, vol 117/118, pp 403-412.* 

PLUST S.J., LOEHE R.J., BENEDICT J.H., HERBRANDSON H.F., 1981. Kinetics and mechanism of hydrolysis of chloro-1,3,5-triazines, *Journal of Organic Chemistry, vol 46, n°18, pp 3661-3665.* 

POTHULURI J.V., MOORMAN T.B., OBENHUBER D.C., WAUCHOPE R.D., 1990. Aerobic and anaerobic degradation of alachlor in samples from a surface to groundwater profile, *J. Environ. Qual., vol 19, pp 525-530.* 

RACKE K.D., SKIDMORE M.W., HAMILTON D.J., UNSWORTH J.B., MIYAMOTO J., COHEN S.Z. 1997. Pesticide fate in tropical soils (Tech. Report). *Pure and Appl. Chem., vol* 69, n°6, pp 1349-1371.

RAJU G.S., MILLETTE J.A., KHAN S.U., 1993. Pollution potential of selected pesticides in soils, *Chemosphere, vol 26, n°8, pp 1429-1442*.

RAO P.S.C. and DAVIDSON J.M., 1978. Adsorption and movement of selected pesticide at high concentration in soil, *Water Res. vol 13, pp 375-380.* 

RAO P.S.C., HORNSBY A.G., JESSUP R.E., 1985. Indices for ranking the potential for pesticides contamination of groundwater, Symposium, *Soil and Crop Sci. Soc. of Florida, vol* 44, pp 1-8.

RAUNET M., 1991 Le milieu physique et les sols de l'Ile de la Réunion. Conséquences pour la mise en valeur agricole. *Document CIRAD, REGION REUNION, 438pp + 4 cartes couleur au 1/50000.* 

RAWLS W.J., BRAKENSIEK D.L., SAXTON K.E., 1982. Estimation of Soil Water Properties, *Transactions of ASAE, Soil and Water Division of ASAE, paper n°81-2510* 

REDDY. K. N., SINGH M., ASHOK A. K., 1991. Sorption and desorption of diuron and norflurazon in Florida citrus soil. *Water Air and Soil Pollution, vol 64, pp 487-494*.

RICHTER J., RICHTER O., MARUCCHINI C., PERUCCI P., 1992. Kinetics of degradation of some herbicides in soil sample under controlled conditions. *Z P Pflanzernernähr Bodenk*, *vol 155, pp 261-267*.

RUTHERFORD D.W., CHIOU C.T., KILE E.D., 1992. Influence of soil organic matter composition on the partition of organic compounds, *Environ. Sci. Technol., vol 26, n°2., pp 336-340* 

SCHAAP M.G. and LEIJ F.J., 1998a. Database-related accuracy and uncertainy of pedotransfer functions, *Soil Science, vol 163, n°10, pp 765-779*.

SCHAAP M.G., LEIJ F.J., VAN GENUCHTEN M.T., 1998b Neural network analysis for hierarchical prediction of soil water retention and saturated hydraulic conductivity, *Soil Sci. Soc. of Am. J.*, vol 62, *pp* 847-855.

SCHEUNERT I., 1992. Transformation and Degradation of pesticide in soil, *Chemistry of Plant Protection, vol 8, pp 23-75* 

SENESI N., 1992. Binding mechanisms of pesticides to soils humic substances. *The Science* of the Total Environment, vol 123/124, pp 63-76.

SIMUNEK J.M., SEJNA M. and van GENUCHTEN M.T., 1996. HYDRUS-2D. Simulating water flow and solute transport in two-dimensional variability saturated media. U. S. Salinity Lab., USDA-ARS, Riverside, CA, 167 pp.

SOULAS G., 2002. Modélisation des phénomènes puits et sources – Dégradation, Modélisation des transferts de pesticides dans l'environnement, les cahiers des clubs CRIN, pp 41-54

SPURLOCK F.C. and BIGGAR J.W., 1994. Thermodynamics of organic chemicals partitions in soils 2. Non linear partition of substituted phenylureas for aqeous solution. *Environ. Sci. Technol., vol 28, pp 996-1002.* 

STAMPER D. M. and THOVINEN O. H., 1998. Biodegradation of the acetanilide herbicides alachlor, metolachlor, and propachlor, *Critical Reviews in Microbiology, vol 24, n°1, pp 1-22.* STEPHENSON G.R., SOLOMON K.R., BOWHEY C.S., LIBER K., 1990. Persistence, leachability, and lateral movement of triclopyr (Garlon) in selected canadian forestry soils, *J.* 

Agric. Food Chem., vol 38, pp 584-588.

SUN H. L., SHEETS T. J., CORBIN F. T., 1990. Transformation of alachlor by microbial communities, *Weed Science, vol 38, pp 416-420*.

THIERY, 1990. Logiciel MARTHE. Modélisation d'Aquifères par maillage Rectangulaire en régime Transitoire pour le calcul Hydrodynamique des Ecoulements *Document BRGM n° R 32210*.

THIERY, 1993a. Logiciel MARTHE Nouvelles fonctionnalités de la version 5.4. Rapport BRGM, n° R 38085.

THIERY, 1993b. Modélisation 3D des écoulements avec interactions chimiques avec le logiciel MARTHE - version 5.4.  $n^{\circ}R$  38463.

THIERY, 1994a. Résolution matricielle et nouvelle géométrie dans le logiciel MARTHE Document BRGM n° R 37762.

THIERY, 1994b. Modélisation 3D des écoulements en zone non saturée avec le logiciel MARTHE - version 5.4., *Rapport BRGM, n° R 38108*.

THIERY, 1995. Modélisation 3D du transport de masse avec le logiciel MARTHE - version 5.4., *Rapport BRGM*, n° R 38149.

THIERY, 2001. Developments in MARTHE Codes PEGASE Project Document BRGM.

TOMASELLA J. and HODNET M.G., 1997. Estimating unsaturated hydraulic conductivity of Brazilian soils using soil-water retention data, *Soil Science, vol 162, pp 703-712*.

TOPP G.C., DAVIS J.L. and ANNAN A.P., 1980. Electromagnetic determination of water content: measurements in coaxial transmission line, *Water Resour. Res., vol 16, pp 574-582.* 

TORRENTS A. and JAYASUNDERA S., 1997. The sorption of non-ionic pesticides onto clays and the influence of natural organic carbon, *Chemosphere, vol 35, n°7, pp 1549-1565*.

VAN GENUCHTEN M.T., 1980, A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsatured soil, *Soil Sci. Soc. of Ame. J., vol 44, pp 892-898.* 

VAUCLIN M. et CHOPART J.L., 1992. L'infiltrométrie multidisques pour la détermination *in situ* des caractéristiques hydrodynamiques de la surface d'un sol gravillonnaire de Côted'Ivoire, *Agronomie Tropicale, vol 46, 4 pp.* 

VAUCLIN M., 1993. Modélisation du transport de solutés dans la zone non saturée du sol. Revue et état de l'art. In « Modélisation du comportement des polluants dans les hydrosystèmes ». Séminaire Eaux-Environnement n°3, Paris, Ministère de la Recherche, pp 57-76

VEEH R.H., INSKEEP W.P., CAMPER A.K., 1996. Soil depth and temperature effects on microbial degradation of 2,4-D, *J. Environ. Qual., vol 25, pp 5-12.* 

VEREECKEN H., MAES J., FEYEN J., 1990. Estimating unsatured hydraulic conductivity from easily measured soil properties, *Soil Science, vol 149, pp 1-12*.

VEREECKEN H., MAES J., FEYEN J., DARIUS, 1989. Estimating the soil moisture retention characteristic from texture, bulk density and carbon content", *Soil Science, vol 148, pp 389-403.* 

VOOS G. and GROFFMAN P.M., 1997a. Dissipation of 2,4-D and dicamba in a heterogeneous landscape, *Applied Soil Ecology, vol 5, pp 181-187.* 

Le numero 1 mondial du mémoires

VOOS G. and GROFFMAN P.M., 1997b. Relationships between microbial biomass and dissipation of 2,4-D and dicamba in soil, *Biol. Fertil. Soils, vol 24, pp 106-110.* 

WALKER A. and BROWN P. A., 1985. The relative persistence in soil of five acetanilide herbicides, *Bull. Environ. Contam. Toxicol., vol 34, pp 143-149.* 

WALKER A. and JURADO-EXPOSITO M., 1998. Adsorption of isoproturon, diuron and metsulfuron-methyl in two soils at high soil:solution ratios, *Weed Res., vol 38, pp 229-238*.

WEBER J.B., 1988. Pesticide dissipation in soil as a model for xénobiotic behaviour, *Sympo. Food and Environmental Implication A.E.A. Vienna* 

WEBER J.B., 1994. Properties and behavior of pesticides in soil, *chap 2, Mechanisms of pesticide movement into ground water, pp 15-41, edited by HONEYCUTT RC and SCABACKER DJ, Lewis publishers.* 

WEBER J.B., and MILLER C.T., 1989. Organic chemical movement over and through soil, *Soil Sci. Soc. of Ame. Soc. of Agronomy, vol 677, pp 305-334.* 

WEBER J.B., 1990. Fate and behaviour of herbicides in soil, 10<sup>th</sup> Inter. Congress of the Southern African Weed Sciences Society.

WILLEMS H.P.L., LEWIS K.J., DYSON J.S., LEWIS F.J., 1996. Mineralization of the 2,4-D and atrazine in the unsaturated zone of a sandy loam soil, *Soil Biol. Biochem., vol 28, n°8, pp 989-996.* 

WOLF D.C. and MARTIN J.P., 1975. Microbial decomposition of ring <sup>14</sup>C Atrazine, cyanuric acid, and 2-chloro-4,6-diamino-s-triazine ; *J. Environ. Qual., Vol 4, n°4, pp 134-139.* WU T.L., 1980. Dissipation of the herbicides atrazine and alachlor in a maryland corn field, *J. Environ. Qual. Vol 9, n°3, pp 459-462.* 

ZAMY C., 2004. Contribution à l'étude de l'hydrolyse et de la photolyse de quelques pesticides organophosphorés et de type carbamate en milieux aqueux, *Thèse de l'Université de Poitiers* 

ZIMDAHL R.L. and CLARK S.K., 1982. Degradation of three acetanilide herbicides in soil, *Weed Science, vol 30, pp 545-548.* 

## Liste des symboles utilisés

 $\varepsilon$  : risque de lixiviation  $\phi$ : porosité  $\phi_e$ : porosité efficace  $\theta$ : teneur en eau volumique  $\theta_f$ : teneur en eau au point de flétrissement  $\theta_{FC}$ : teneur en eau à la capacité au champ  $\theta_r$ : teneur en eau résiduelle  $\theta_{s}$ : teneur en eau à saturation  $\rho_{\rm S}$ : masse volumique du sol sec  $\rho_d$ : masse volumique des particules solides  $\rho_w$ : masse volumique du liquide AF : facteur d'atténuation AFT : log de AF BC : équation de Brook and Corey C : concentration globale en soluté  $h(\theta)$ : propriétés ou courbe de rétention,  $C(\theta)$  : capacité capillaire CEC : capacité d'échange cationique CC : index de couverture végétal C<sub>L</sub> : concentration dissoute en soluté C<sub>Le</sub> : conc. en soluté dissous à l'équilibre C<sub>Se</sub> : conc. en soluté adsorbé à l'équilibre CO: carbone organique COD : carbone organique dissous D : coefficient de diffusion moléculaire De : coefficient de diffusion effective  $D_h$ : dispersion hydrodynamique D<sub>m</sub> : coefficient de dispersion mécanique DT50 : temps de demie vie D<sub>w</sub> : diffusivité capillaire e : épaisseur de sol E<sub>a</sub>: énergie d'activation ETM : évapotranspiration maximale ETP : évapoTranspiration Potentielle ETR : évapoTranspiration Réelle  $E_v$ : évaporation f<sub>c</sub>: coefficient de prélèvement racinaire de soluté f<sub>oc</sub> : fraction en CO FPT : fonction de PedoTransfert F<sub>sp</sub>: fonction sources/puits g : accélération de la pesanteur GUS : indice d'exposition de Gustafson H : charge hydraulique H<sub>e</sub>: constante de Henry h<sub>a</sub> : potentiel d'entré d'air h<sub>g</sub>: potentiel gravitaire h<sub>i</sub>: potentiel initial h<sub>m</sub>: potentiel matriciel h<sub>t</sub> : potentiel total

 $h_0$ : potentiel osmotique J<sub>c</sub> : flux de soluté par convection J<sub>dm</sub>: flux soluté par dispersion mécanique J<sub>t</sub>: flux de soluté total k : constante de vitesse de dissipation globale  $K(\theta)$  :conductivité hydraulique en fonction de la teneur en eau K(h) : conductivité hydraulique en fonction du potentiel k<sub>c</sub> : coefficient cultural K<sub>d</sub> : coefficient de partition linéaire K<sub>f</sub>: coefficient de partition de Freundlich k<sub>H</sub>: constante de vitesse d'hydrolyse K<sub>oc</sub>: coefficient de partition rapportée à la teneur en carbone organique K<sub>r</sub>: conductivité hydraulique relative K<sub>ow</sub> : constante octanol/eau K<sub>S</sub> : conductivité hydraulique à saturation MO : matière organique MOD : matière organique dissoute P : précipitation pF: potentiel P<sub>o</sub> : pression de l'eau libre P<sub>w</sub>: pression de l'eau Q: débit q : flux hydrique R : constante des gaz parfaits R<sub>II</sub>: ruisellement RDU : réserve en eau difficilement utilisable RF : facteur de retard RFU : réserve en eau facilement utilisable RhoKD :constante d'adsorption volumique RU : réserve en eau utile S : stock d'eau  $S(\theta)$  : sorptivité en fonction de la teneur en eau SB : parcelle sol brun à caractère vertique SBA : parcelle sol brun à caractère andique Se : degré de saturation effective TDR : Time Domain Reflectometry Tp: transpiration potentielle VG : équation de Van Genuchten VG-M : équation de Van Genuchten - Mualem z : profondeur ZNS : zone non saturé ZS : zone saturée  $\phi_{\rm m}$ : potentiel de flux matriciel