

Chapitre 1

Géochimie des eaux

De ce qui précède, il résulte que les modifications de la qualité de l'eau lors de son transfert dans les sols sont un fil directeur essentiel de ce travail. Ce chapitre présente les processus en jeu.

1.1 La qualité de l'eau et ses interactions avec les roches et les sols

1.1.1 Les modifications de la qualité de l'eau lors du cycle hydrologique

Les eaux de pluie traversent les sols et les roches avant d'émerger à la surface (TARDY, 1993). La pluie se forme par condensation de la vapeur d'eau autour de particules solides présentes dans l'atmosphère. La pluie est très peu minéralisée, la minéralisation étant limitée à la dissolution de particules présentes dans l'atmosphère (poussières de minéraux, aérosols, sels marins) et aux gaz qui peuvent se dissoudre dans les gouttes d'eau (CO_2 , différents acides). Le plus grand changement de la composition chimique des eaux se produit lorsque l'eau traverse les horizons superficiels du sol. Ces changements dépendent de la nature des terrains traversés, du climat et de la durée du parcours. L'eau alimente des nappes superficielles (nappes phréatiques), et parfois des nappes plus profondes.

La minéralisation de l'eau dépend principalement de ces interactions eau-roche favorisées par une pression partielle de CO_2 10 à 100 fois supérieure à celle de l'atmosphère; CO_2 est produit dans les sols par l'oxydation de la matière organique (*respiration*) et diffuse vers l'atmosphère *extérieure*. Par conséquent, en dissolvant CO_2 de l'atmosphère du sol, l'eau de pluie devient plus acide, ce qui lui permet de réagir avec les minéraux des sols, selon leur solubilité (BOURRIÉ, TROLARD et FREYTET, 2008). Il ne faut cependant pas oublier une augmentation de la minéralisation de l'eau liée à l'évaporation de l'eau lors de son infiltration dans le sol. D'autres

réactions/processus que la dissolution des minéraux entraînent une évolution de la chimie des eaux dans le sol ou plus en profondeur dans la nappe : adsorption/désorption, échanges ioniques, mélange entre différentes masses d'eau (Figure 1.1, (TERCÉ, 1998)). La minéralisation ainsi acquise par l'eau permet d'approvisionner les plantes en éléments indispensables à leur croissance.

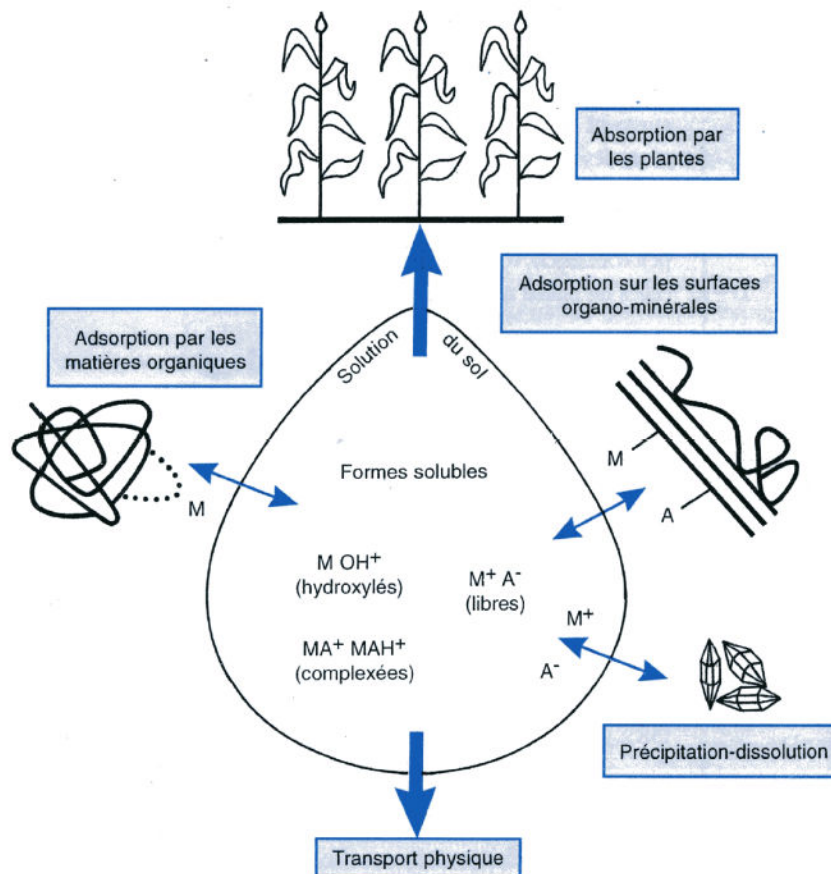


Figure 1.1 : Interactions sol / solution, d'après TERCÉ, 1998.

M= cations et A= anions

1.1.2 Les mécanismes d'acquisition de la composition chimique des eaux

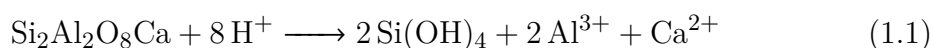
1.1.2.1 Les réactions d'hydrolyse dans la zone critique

Pendant son infiltration dans le sol, l'eau traverse des horizons organiques ou organo-minéraux et se charge en CO_2 dissous. Le CO_2 dissous peut fournir des H^+ par dissociation permettant le déroulement de réactions d'hydrolyse des minéraux

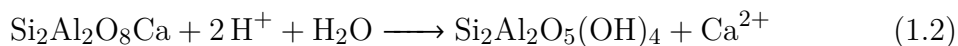
altérables (BOURRIÉ, TROLARD et FREYTET, 2008). Les réactions d'hydrolyse ont pour effet d'accroître la charge dissoute des eaux naturelles. Ces réactions libèrent les éléments constitutifs de ces minéraux en solution, comme des alcalins (Na, K...), des alcalino-terreux (Mg et Ca...), des métaux de transition (Al, Fe...), et des métalloïdes (Si, P et S). Dans les gammes de pH et de potentiel d'oxydo-réduction du domaine de stabilité de l'eau, trois groupes d'éléments se distinguent d'après leur charge électrique :

- de faible charge électrique (I et II) : ils sont entourés d'une sphère de molécules d'eau (cations hydratés Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) ;
- de charge +III : ils sont sous forme de cations à pH acide, de molécules neutres à pH neutre, d'anions à pH alcalin. Ils ont donc un caractère acide marqué (Fe^{3+} , Al^{3+}) et forment des hydroxydes insolubles à pH neutre et des anions à pH alcalin ;
- de charge supérieure à +III, ils sont présents sous forme de molécule neutre ($\text{Si}(\text{OH})_4$) ou d'oxy-anions (PO_4^{3-} , SO_4^{2-}).

Par exemple, l'aluminosilicate de calcium (l'anorthite) est un minéral courant et facilement altérable des roches continentales. La réaction d'hydrolyse de ce minéral s'écrit :



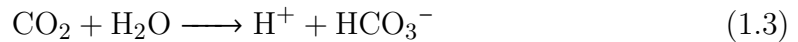
Toutefois dans le cas où le pH est neutre, l'aluminium est insoluble et précipite sous forme d'hydroxyde, $\text{Al}(\text{OH})_3$, la gibbsite, ou sous forme de kaolinite qui est un minéral très commun dans les sols tempérés ou tropicaux. Pratiquement tout l'aluminium libéré par la réaction (1.1) reprécipite. La concentration en aluminium dans l'eau est alors très faible ($10^{-6} - 10^{-5}$ mol/L). La dissolution de l'anorthite associée à la précipitation de kaolinite (eq. 1.2) mène à la libération de Ca^{2+} en solution.



L'hydrolyse d'autres silicates est à l'origine de la présence d'autres cations (Na^+ , K^+ et Mg^{2+}) et de la silice en solution.

69 **1.1.2.2 La dissociation de CO₂ et l'altération des roches comme puits**
 70 **de CO₂**

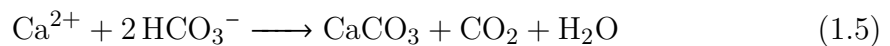
71 La dissociation de CO₂ dissous est la source principale des protons et fournit des
 72 ions bicarbonates :



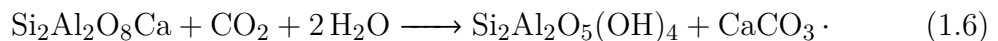
73 De ce fait, l'alcalinité de la solution et le pouvoir tampon de l'eau par rapport au pH
 74 augmentent (BOURRIÉ, 1976). L'altération des minéraux des roches continentales est
 75 limitée. Dans les sols jeunes, la limite est fixée par le nombre de protons disponibles,
 76 et dans les sols vieux par la quantité de minéraux altérables. Dans un sol jeune, la
 77 combinaison des réactions (1.2) et (1.3) donne :



78 Ceci montre que l'altération consomme deux molécules de CO₂ du sol. Le calcium
 79 et les deux ions hydrogénocarbonates sont exportés des continents vers les bassins
 80 sédimentaires, précipitant sous forme de calcite et relâchant CO₂ dans l'atmosphère,
 81 suivant la réaction :



82 Donc, globalement, l'altération des silicates de calcium retire une molécule de CO₂
 83 de l'atmosphère et la piège sous forme de calcaire :



84 L'altération des silicates de calcium avec formation des argiles dans les sols et de
 85 calcite dans les bassins sédimentaires est le puits majeur de CO₂. La réaction peut
 86 se simplifier comme suit :

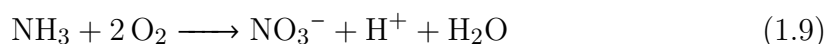


87 Le processus, décrit ci-dessus avec Ca²⁺, existe aussi avec les autres alcalins et
 88 alcalino-terreux. Mais dans les bassins sédimentaires, Na⁺ et K⁺ reprécipitent sous
 89 forme de silicates et le CO₂ repart dans l'atmosphère, ce qui fait que le bilan est
 90 nul pour CO₂. Pour Mg²⁺, une partie précipite sous forme de silicate (argiles ma-
 91 gnésiennes) et une partie sous forme de dolomite CaMg(CO₃)₂. C'est cette dernière

92 qui contribue aussi à piéger le CO_2 atmosphérique.

93 1.1.2.3 L'oxydation de N et S de la matière organique

94 L'azote sous forme N(-III) est un élément constitutif des acides aminés dans la
 95 matière organique. Le soufre y est présent sous forme S(-II) dans les radicaux -SH.
 96 La minéralisation de la matière organique des sols est pratiquement une combinai-
 97 son entre une hydrolyse et une oxydation. Lorsque l'azote est absorbé sous forme
 98 ammoniacale, la réaction inverse a lieu à l'interface racine / solution et le bilan de
 99 protons est nul. La transformation de l'ammonium N(III) en nitrate N(V) libère
 100 un proton (équation 1.9). Néanmoins, l'absorption de nitrate à l'interface racine/so-
 101 lution libère un OH^- en échange, et donc le bilan de protons est également nul.

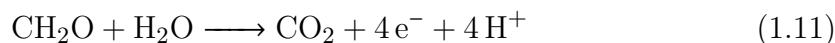


104 Des réactions du même type affectent le soufre organique.

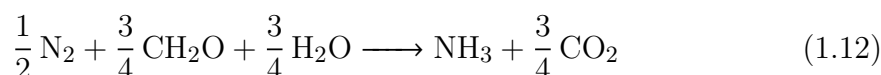
105 Ceci peut paraître paradoxal, parce que l'utilisation d'engrais ammoniacaux
 106 conduit à acidifier les sols. Et pourtant, il est clair que si des éléments subissent
 107 des cycles d'oxydation et de réduction qui les ramènent à l'état initial, les bilans
 108 d'électrons et de protons ne peuvent qu'être nuls. Le résultat reste le même si on
 109 ajoute les échanges d'azote avec l'atmosphère, fixation symbiotique de l'azote et
 110 dénitrification. La fixation de l'azote s'écrit :



111 Le donneur d'électrons est le carbone organique fourni par la plante au symbiote
 112 fixateur, ici représenté sous forme d'un hydrate de carbone CH_2O :



113 et en combinant les deux demi-réactions, de façon à éliminer les électrons, il vient :



114 Cette réaction montre bien que la fixation symbiotique de l'azote, nécessairement
 115 couplée à la respiration, est un processus inerte du point de vue acido-basique.

116 En fait, le bilan est tout simplement nul s'il n'y a pas d'exportations de sels
 117 minéraux. C'est différent s'il y a exportation d'éléments minéraux (agrosystèmes),
 118 lorsqu'on n'exporte pas seulement des carbohydrates (CH_2O), ou s'il y a des « fuites »
 119 de cations et d'anions vers les nappes : un ion nitrate non absorbé par les plantes
 120 correspond à un ion OH^- non excrété par la pompe à protons racinaire. Le bilan
 121 doit donc être fait pour l'ensemble des éléments minéraux majeurs et intégré sur
 122 l'ensemble de la « zone critique ».

123 S'il y a exportation, vers les plantes ou vers les nappes, la dynamique de l'azote
 124 peut être calculée d'après le bilan ($[\text{NH}_4^+]_{\text{in}} - [\text{NH}_4^+]_{\text{out}} - ([\text{NO}_3^-]_{\text{in}} - [\text{NO}_3^-]_{\text{out}})$)
 125 (BREEMEN, MULDER et DRISCOLL, 1983).

126 1.1.2.4 La pompe à protons racinaire

127 Les racines absorbent les éléments minéraux Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , H_2PO_4^- , SO_4^{2-} et
 128 Ca^{2+} . La somme des charges absorbées par les plantes est positive, car l'absorption
 129 est dominée par le potassium. La plante compense cet excès de charges positives
 130 par l'émission de protons vers le sol. De ce fait, le milieu racinaire (la rhizosphère)
 131 s'acidifie ce qui conduit à la dissolution des minéraux et à la mobilisation d'oligo-
 132 éléments. Par contre, la minéralisation de la matière organique consomme des H^+
 133 et les cendres issues de cette minéralisation ont un caractère basique. Donc, le bilan
 134 est nul s'il n'y a pas d'exportations nettes d'éléments minéraux et si le système est
 135 en état stationnaire.

136 1.1.2.5 Les flux entre compartiments et les bilans de protons

137 L'étude des flux et des bilans de protons se raisonne sur les écosystèmes dans les-
 138 quels on distinguera les écosystèmes naturels qui n'exportent pratiquement pas d'élé-
 139 ments minéraux et les agrosystèmes qui eux en exportent. L'analyse des flux entre
 140 compartiments dans un agrosystème est facilitée par la construction d'un graphe
 141 (figure 1.2) qui identifie des structures de l'éco-agrosystème.

142 Pour chacun des compartiments, la somme des flux est égale à la variation de
 143 stock. Par exemple, la variation de la biomasse est donnée par la relation :

$$\Delta BM = Q_p + Q_u - Q_{ex} - Q_l - Q_t \quad (1.13)$$

144 où Q_p est le flux d'apports atmosphériques à la végétation, Q_u le flux d'absorption
 145 par le système racinaire, Q_{ex} le flux d'exportation, Q_l le flux de restitution au sol par
 146 les retombées de litière, Q_t le flux d'éléments excrétés par les feuilles et lessivés le

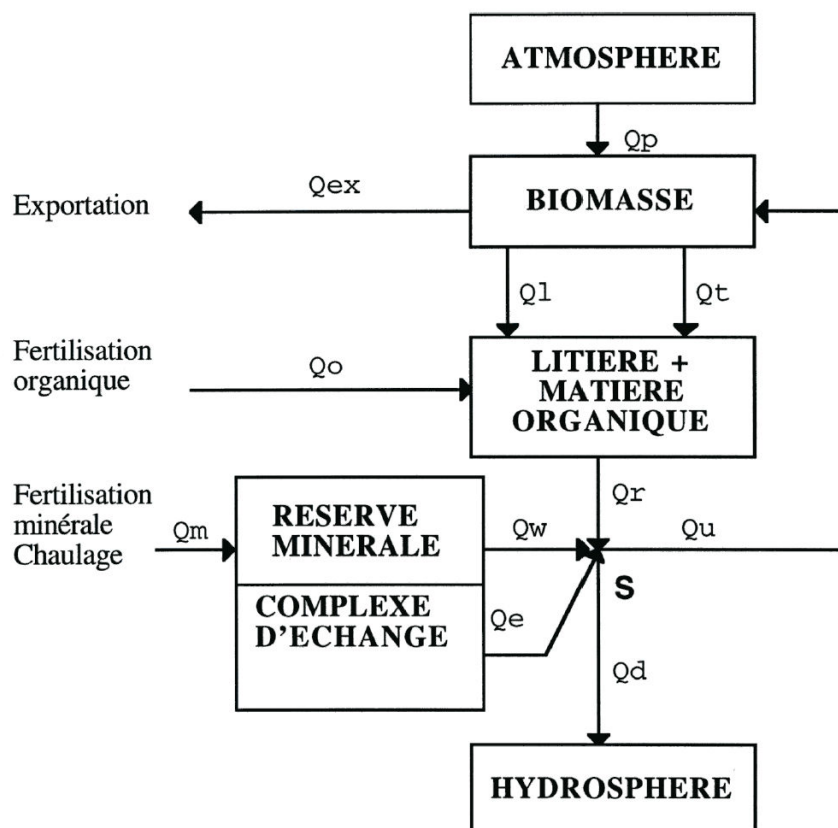


Figure 1.2 : Les flux entre différents compartiments dans un agrosystème, d'après (BOURRIÉ et LELONG, 1990 ; BOURRIÉ et LELONG, 1994)

147 long des troncs. La solution du sol (S) se représente comme un noeud, car sa capacité
 148 est très petite par rapport aux flux qui la traversent. Par conséquent, la somme des
 149 flux qui entrent et sortent est nulle. Suivant cette méthode, les équations de conserva-
 150 tion s'écrivent facilement (BOURRIÉ et LELONG, 1990 ; BOURRIÉ et LELONG, 1994).

151

152 D'une façon générale, il faut séparer les zones non irriguées des zones irriguées :
 153 dans ces dernières, le flux d'éléments minéraux apportés par les eaux d'irrigation
 154 peut être plus important que le flux apporté par l'atmosphère.

155 En effet, l'alcalinité de la solution (BOURRIÉ, 1976) est une combinaison linéaire
 156 des concentrations en cations conjugués de bases fortes et anions conjugués d'acides
 157 forts. La différence entre l'alcalinité entrante et l'alcalinité sortante donne donc
 158 directement la somme des flux internes de protons. L'étude de (BOURRIÉ et LELONG,
 159 1994) qui ont appliqués cette méthode au bassin versant du Mont Lozère a identifié
 160 les termes sources de protons :

- 161 • les pluies acides ;
- 162 • la dissociation de CO_2 produit dans le sol, ce qui conduit à la formation de
163 HCO_3^- ;
- 164 • la dynamique de l'azote, calculée d'après le bilan ($[\text{NH}_4^+]_{\text{in}} - [\text{NH}_4^+]_{\text{out}} -$
165 ($[\text{NO}_3^-]_{\text{in}} - [\text{NO}_3^-]_{\text{out}}$) (BREEMEN, MULDER et DRISCOLL, 1983) ;
- 166 • l'absorption nette de cations qui s'accompagne de la production d' H^+ par la
167 biomasse.

168 et les termes puits de protons :

- 169 • l'absorption nette des anions Cl^- et SO_4^{2-} , qui s'accompagne de la production
170 d' OH^- par la biomasse ;
- 171 • la libération des cations par l'altération des minéraux ;
- 172 • la fixation des anions Cl^- et SO_4^{2-} sur les constituants solides des sols.

173 Pour pouvoir appliquer cette analyse à d'autres écosystèmes, il faut d'abord éta-
174 blir des graphes pertinents de l'écosystème considéré dans son environnement atmo-
175 sphérique et hydrosphérique. En fonction du contexte, les apports par l'atmosphère
176 et les eaux d'irrigation peuvent ne pas être négligeables.

177 1.1.2.6 La concentration des eaux par évaporation et les mélanges

178 La concentration des eaux par évaporation, le mélange entre des eaux de com-
179 position différentes sont des processus qui engendrent des variations de composition
180 chimique de l'eau. La concentration des eaux d'irrigation en climat semi-aride ou
181 aride conduit en effet en quelques décennies à la salinisation secondaire des sols et à
182 la désertification. D'après (BREEMEN et WIELEMAKER, 1974 ; AL DROUBI, 1976 ;
183 VALLÈS, 1987), l'alcalinité résiduelle permet de prévoir l'évolution du pH lors de la
184 précipitation de minéraux tels que la calcite ou le gypse.

185 1.1.2.7 Les effets d'apport d'engrais minéraux

186 Les engrais phosphopotassiques sont des minéraux choisis pour être assez so-
187 lubles, et conditionnés industriellement pour présenter des granulométries adaptées
188 à une libération progressive des éléments P et K dans l'eau. Ces engrais binaires
189 "P-K", sont constitués principalement de quatre minéraux solubles (ASTUCE &
190 TIC, 2011) :

- 191 • le dihydrogénophosphate de calcium monohydrate, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- 192 • le gypse, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ou l'hémihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- 193 • le sulfate de potassium, K_2SO_4 , l'arcanite ;
- 194 • le chlorure de potassium, KCl , la sylvite.

195 Ils apportent donc aussi du soufre sous forme de sulfate et du chlorure. Ces
196 engrais ont donc un apport salinisant, que l'on peut évaluer par un indice de salinité,
197 par rapport à une référence, comme le nitrate de sodium (MOUGHLI, 2000). Les
198 engrais phosphopotassiques formés à partir de superphosphate simple ou triple et
199 de sulfate ou chlorure de potassium n'ont par contre pas d'effets à long terme sur le
200 pH du sol (MOUGHLI, 2000). En effet, la sylvite et l'arcanite sont des sels neutres.
201 Pour les autres engrais, H_2PO_4^- et K^+ sont absorbés intégralement, l'effet net sur
202 le pH du sol via la pompe à protons racinaire sera nul dès lors que les OH^- excrétés
203 en échange de H_2PO_4^- et de SO_4^{2-} compensent les H^+ excrétés en échange de
204 K^+ . Dans ce cas, pour qu'il n'y ait pas d'effet sur le pH, le nombre de Ca^{2+} dans la
205 formule de l'engrais doit être la moitié du nombre de moles de Cl^- . c'est-à-dire que
206 les éléments non absorbés forment un sel neutre tel que CaCl_2 . C'est généralement
207 le cas, mais dans l'analyse chimique publiée des engrais, *i.e.* étiquette sur les sacs
208 d'engrais, P, K, parfois S figurent, mais rarement Ca et Cl (ASTUCE & TIC, 2011).

209 1.2 Les indicateurs environnementaux de qualité 210 des sols et des eaux

211 1.2.1 Les risques géochimiques concernant les sols et les 212 eaux

213 Les principaux risques environnementaux identifiés pour les sols (ASTUCE &
214 TIC, 2011) sont :

- 215 • l'acidification des sols, c'est-à-dire la baisse du pH des sols ;
- 216 • l'alcalinisation, c'est-à-dire l'augmentation du pH des sols ; le moteur ici est
217 l'évaporation ;
- 218 • la salinisation des sols, qui est une des causes de la désertification ;

- 219 • la dégradation de la structure des sols, la dégradation du drainage des sols ;
220 ceci est particulièrement marqué lorsque sont présentes des argiles gonflantes
221 et des concentrations élevées en ions sodium ; c'est un problème majeur dans
222 les périmètres irrigués en zones méditerranéennes et semi-arides ;
- 223 • l'érosion des sols, facilitée par l'intensité des pluies (érosivité des pluies) et
224 par l'érodibilité des sols ; celle-ci augmente, même sur pente faible, lorsque la
225 structure des sols se dégrade ou lorsque les sols sont tassés ;
- 226 • l'imperméabilisation des sols due à l'étalement urbain ("soil sealing").
227

228 Le dernier risque est pris en compte par l'approche de l'artificialisation des sols.

229 En ce qui concerne l'eau de la nappe, le risque environnemental est de deux types :

- 230 • la salure de la nappe, la rendant impropre à satisfaire les besoins des cultures,
231 du fait d'un potentiel osmotique trop élevé ;
- 232 • la non potabilité de l'eau.

233 1.2.2 Le risque d'acidification des sols

234 Les tendances géochimiques générales sont appréciées par les indices de satura-
235 tion des solutions du sol et de la nappe par rapport à des minéraux. Le système
236 calcite/CO₂ est le premier système influençant le pH, variable majeure de l'environ-
237 nement et de la qualité des sols et des eaux. L'indice de saturation (SI) des eaux
238 vis-à-vis de la calcite permet d'apprécier l'impact des modifications de l'occupation
239 des sols sur le pH, le pouvoir tampon et les conditions de fertilité des sols, cet indice
240 est défini par :

$$SI = \log IAP - \log K_{sp} \quad (1.14)$$

$$IAP = \frac{\{Ca^{2+}\}\{CO_3^{2-}\}}{\{Calcite\}} \quad (1.15)$$

$$K_{sp} = 10^{-8.3}, 25^\circ C, 1 \text{ bar}, \quad (1.16)$$

241 Les grandeurs entre accolades $\{\}$ sont les activités des éléments (sans dimension).
242 Si la calcite est pure et à l'état standard, l'activité de la calcite est égale à 1. La
243 solubilité de la calcite diminue lorsque la température augmente, c'est le contraire
244 de la plupart des minéraux.

245 1.2.3 Le risque d'alcalinisation des sols et des eaux

246 À partir de l'alcalinité de l'eau et du degré de la concentration par l'évaporation,
 247 on peut apprécier le risque d'alcalinisation des sols et des eaux. La variation du
 248 pH lors de la concentration par évaporation est donnée par le signe de l'alcalinité
 249 (BOURRIÉ, 1976) :

250

$$\begin{cases} [Alc] > 0, & \text{le pH augmente;} \\ [Alc] = 0, & \text{le pH reste constant;} \\ [Alc] < 0, & \text{le pH diminue.} \end{cases}$$

251 Si le pH augmente, à $p\text{CO}_2$ constante, la concentration en carbonate augmente.

252 En même temps, la concentration par évaporation fait augmenter la concentra-
 253 tion de tous les éléments en solution dont Ca_2^+ et le carbone dissous. Lorsque la
 254 saturation avec la calcite est atteinte, et si la calcite précipite, alors, pour maintenir
 255 constant le produit ionique d'activités IAP, il y a deux possibilités : soit le calcium
 256 augmente et le carbonate diminue, soit c'est l'inverse, le carbonate augmente et le
 257 calcium diminue. Le système bifurque donc (AL DROUBI, FRITZ et TARDY, 1976 ;
 258 AL-DROUBI et al., 1980). L'évolution ultérieure peut être prédite en considérant le
 259 signe de l'alcalinité résiduelle, définie par :

$$[Alc]_{res.} = [Alc] - 2[\text{Ca}^{2+}]_t. \quad (1.17)$$

260 La règle est la même que ci-dessus :

261

$$\begin{cases} [Alc]_{res.} > 0, & \text{le pH augmente;} \\ [Alc]_{res.} = 0, & \text{le pH reste constant;} \\ [Alc]_{res.} < 0, & \text{le pH diminue.} \end{cases}$$

262 Le calcul peut être conduit de la façon suivante :

- 263 1. si l'indice de saturation par rapport à la calcite est négatif, le risque est nul ;
- 264 2. si l'indice de saturation par rapport à la calcite est positif, on calcule l'alcalinité
 265 résiduelle calcite et le risque est encore nul si le signe de celle-ci est négatif ;
- 266 3. si le signe de l'alcalinité résiduelle calcite est positif, un modèle géochimique

267 peut être utilisé pour simuler l'augmentation du pH et de l'alcalinité de l'eau
 268 lors de sa concentration par évaporation et évaluer le risque.

269 1.2.4 Le risque de salinisation des sols

270 Le risque de salinisation des sols peut être estimé à partir de l'indice de saturation
 271 par rapport au gypse, considéré comme seuil de risque de salinisation, même si les
 272 sols gypseux ne sont pas à proprement parler des sols salés. Les conséquences de la
 273 salinisation sont (CHEVERRY et BOURRIÉ, 1998) :

- 274 • la privation d'eau pour les plantes et une diminution de rendement ;
- 275 • l'accumulation excessive de sels (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) s'ac-
 276 compagne d'accumulation d'éléments de transition (B, Se, As) ou de métaux
 277 lourds (Cd, Hg...) entraînant des phénomènes de carence ou de toxicité dans
 278 la plante ;
- 279 • l'élévation du pH entre 9 -10 entraîne l'insolubilisation et la non disponibilité
 280 de nombreux éléments nutritifs pour la plante ;
- 281 • une acidification importante du pH entre 2 - 4 entraîne une toxicité par l'alu-
 282 minium et le fer des plantes et une stérilisation du sol ;
- 283 • la précipitation de sels plus solubles que le gypse, carbonates ou sulfates de
 284 sodium par exemple ; l'indice de saturation par rapport au gypse peut être pris
 285 comme seuil de risque, c'est-à-dire qu'une valeur significativement négative (<
 286 -0.3) indique que le risque de salinisation des sols est négligeable.

287 La conductivité de "l'extrait de pâte saturée" EC_{se} , donnée par l'analyse de sols
 288 permet de distinguer trois classes de sols (IUSS WORKING GROUP WRB, 2006) :

289

$$\left\{ \begin{array}{ll} EC_{se} < 4 \text{ dS m}^{-1}; & \text{la salinité est faible;} \\ 4 \text{ dS m}^{-1} < EC_{se} < 15 \text{ dS m}^{-1}; & \text{la salinité est moyenne;} \\ EC_{se} > 15 \text{ dS m}^{-1}; & \text{la salinité est forte.} \end{array} \right.$$

290 1.2.5 Le risque de dégradation de la structure des sols

291 Le risque de dégradation de la structure des sols est classiquement estimé à partir
 292 du SAR (Sodium Adsorption Ratio) et de la conductivité électrique normalisée à

293 25 °C ou de la force ionique. Ces deux paramètres jouent en sens inverse. En effet,
 294 à force ionique élevée, les argiles flocculent, alors qu'elles se dispersent si la force
 295 ionique est faible et le SAR élevé. Le SAR est défini par :

$$SAR = \frac{[Na^+]}{\sqrt{([Ca^{2+}] + [Mg^{2+}])/2}} \quad (1.18)$$

296 L'élévation du *SAR* signifie que le sodium domine dans la solution, et il a tendance
 297 à remplacer les cations bivalents Ca^{2+} et Mg^{2+} sur les sites d'échange des argiles.
 298 De ce fait, le pourcentage de sodium échangeable (Exchangeable Sodium Percen-
 299 tage, *ESP*) augmente. En présence d'argiles gonflantes, des valeurs de *ESP* élevées
 300 conduisent à la dégradation de la structure du sol du fait de la dispersion de ces ar-
 301 giles (CHEVERRY et BOURRIÉ, 1998). Ceci conduit à l'imperméabilisation du sol. Il
 302 est en effet alors nécessaire de restaurer une bonne structure du sol, par des échanges
 303 Ca^{+2} / Na^+ pour améliorer la perméabilité et pouvoir lessiver les sels.

304 Le *ESP* peut être obtenu directement à partir des analyses de sol. La sodicité
 305 des sols permet de distinguer trois classes (IUSS WORKING GROUP WRB, 2006) :

$$\left\{ \begin{array}{ll} ESP < 6\%; & \text{sodicité faible;} \\ 6 < ESP < 15\%; & \text{sodicité moyenne;} \\ ESP > 15\%; & \text{sodicité forte.} \end{array} \right.$$

307 Le potentiel dispersif des sols peut être estimé en combinant les informations
 308 sur la charge totale en cations (*TCC*) et le *SAR*. Les limites sont les suivantes
 309 (CHEVERRY et BOURRIÉ, 1998) :

$$\left\{ \begin{array}{ll} TCC > 1,21 \times SAR + 3,3; & \text{sols flocculés;} \\ 1,21 \times SAR + 3,3 > TCC > 0,16 \times SAR + 0,14 & \text{sols potentiellement dispersifs;} \\ TCC < 0,16 \times SAR + 0,14 & \text{sols dispersifs,} \end{array} \right.$$

311 où *TCC* est en $mmol L^{-1}$. La force ionique *I* peut être substituée à la charge to-
 312 tale en cations dans les inégalités ci-dessus. La force ionique étant exprimée en
 313 $mol L^{-1}$, il faut la multiplier par 1000 pour obtenir son équivalent en *TCC*. Ce-
 314 pendant, BOURRIÉ, 2014 a récemment recommandé de considérer simplement la
 315 concentration en calcium plutôt que le *SAR*, qui repose sur des bases aussi bien

316 fragiles sur le plan théorique que peu convaincantes sur le plan pratique.

317 1.2.6 Le risque de salure de l'eau

318 Le risque de salure de l'eau peut être estimé à partir de :

319

- 320 • la conductivité électrique de la solution, normalisée à 25 °C ;
- 321 • la force ionique de la solution, ce paramètre étant bien corrélé avec le précédent.

322 La force ionique d'une solution s'exprime en mole/kg d'eau (M). La force ionique
323 de l'eau pure est très faible, due simplement à l'auto-dissociation de l'eau, soit
324 environ 10×10^{-7} M. La force ionique est bien corrélée avec la conductivité électrique
325 de la solution (GRIFFIN et JURINAK, 1973) :

$$I = 0,0127EC - 0,0003, r^2 = 0,996, N = 131, \quad (1.19)$$

326 où la force ionique I est en mole/kg d'eau et la conductivité électrique EC en
327 mS cm^{-1} .

328 Des abaques empiriques permettent de relier la conductivité électrique et la perte
329 de rendement des cultures en fonction de leur tolérance à la salure (CHEVERRY et
330 BOURRIÉ, 1998). Les baisses de rendement sont négligeables ($\approx 1 - 2\%$) pour les
331 plantes modérément tolérantes ou tolérantes tant que la conductivité électrique à
332 25 °C ne dépasse pas 10 mS cm^{-1} (CHEVERRY et BOURRIÉ, 1998). L'activité de
333 l'eau est directement liée à l'effet osmotique et peut être calculée à partir de la
334 force ionique de l'eau suivant une loi valable jusqu'à des forces ioniques très élevées,
335 d'environ 4 M (BOURRIÉ et PEDRO, 1979).

336 1.2.7 Le risque de non potabilité physico-chimique de l'eau

337 La potabilité peut être appréciée par la comparaison entre la qualité de l'eau et
338 les normes nationales ou internationales (OMS). Les pesticides, les PCB, les hydro-
339 carbures et les pathogènes ne sont pas considérés dans notre travail. L'appellation
340 « eaux de table » est destinée à des eaux qui sont naturellement potables et qui sont
341 mises en bouteille sans traitement. Dans les autres cas, plus les eaux brutes sont de
342 mauvaise qualité, plus le coût de la potabilisation est élevé.

343 1.3 La modélisation des interactions eau / roches 344 (Les modèles géochimiques actuels)

345 Le programme développé à Berkeley, PATHCALC (HELGESON, GARRELS et
346 MACKENZIE, 1969; HELGESON et al., 1970), est à l'origine de beaucoup des pro-
347 grammes de calcul utilisés actuellement. EQUIL, puis EQUIL(T) développés à Stras-
348 bourg (FRITZ, 1975; FRITZ, 1981) incorporent l'équation plus générale de l'alca-
349 linité (BOURRIÉ, 1976; BOURRIÉ, 1978) et généralisent les équilibres d'oxydation-
350 réduction avec comme variable majeure l'activité de l'électron (SILLÉN, 1967). MIN-
351 TEQ, PHREEQE, et PHREEQC sont des logiciels dérivés de PATHCALC. Cepen-
352 dant, chacun a subi une évolution différente en fonction du contexte pour lequel il
353 était utilisé. EQUIL(T) a ainsi évolué pour des calculs à hautes températures avec
354 application à l'hydrothermalisme (FRITZ, 1981) et au confinement de déchets ra-
355 dioactifs. MINTEQ a été plus spécifiquement développé pour intégrer les composés
356 organiques. PHREEQC a été développé spécifiquement pour les systèmes carbona-
357 tés dans un premier temps, puis pour les sols, les réactions de surface et les réactions
358 d'échanges d'ions, et enfin pour les transferts, la cinétique et le non-équilibre. Ce
359 logiciel permet de simuler les réactions d'hydrolyse avec précipitation de nouveaux
360 minéraux, des mélanges réactionnels et la concentration des eaux par évaporation,
361 avec précipitation de nouveaux minéraux (pour plus de détails sur PHREEQC voir
362 le chapitre 3).

363 1.4 L'intérêt de la simulation des processus et des 364 données sur les eaux

365 Nous utiliserons une démarche de modélisation directe et une démarche de si-
366 mulation. L'acquisition de données régionales sur la qualité des eaux de nappe et
367 leur traitement par PHREEQC permettent d'identifier les faciès géochimiques des
368 eaux et de tester l'agressivité des eaux infiltrées sur les minéraux des sols et sur les
369 composés minéraux apportés par la fertilisation. La caractérisation minéralogique
370 des sols et des fertilisants permet d'identifier les phases solides qui peuvent modifier
371 la composition chimique des solutions du sol et fournir les éléments absorbés par les
372 plantes. La connaissance de la $p\text{CO}_2$ du sol, une des valeurs les plus élevées de la
373 $p\text{CO}_2$ équilibrante des nappes, permet d'obtenir la part des protons qui proviennent
374 de la dissociation de CO_2 . Il est alors possible, en combinant cette information avec

375 le nombre de protons fournis par la dynamique de l'azote et par la pompe à pro-
376 tons racinaire, de contraindre le degré d'avancement des hydrolyses et de caler la
377 modélisation directe pour en dériver un modèle régional adapté aux conditions de
378 l'environnement atmosphérique et hydrogéologique d'une part, aux conditions des
379 systèmes de culture d'autre part (ASTUCE & TIC, 2011). Sur cette base, il est pos-
380 sible de simuler des scénarios d'évolution pour estimer l'impact de décisions sur la
381 qualité des sols et des eaux. Les variations se reflètent dans les valeurs des indicateurs
382 environnementaux, pour répondre aux besoins des décideurs.

383 Chapitre 2

384 La zone d'étude : la plaine de la 385 Crau

386 2.1 Description du site d'étude : la plaine de la 387 Crau

388 2.1.1 Géographie

389 La plaine de la Crau est un territoire d'une surface de 642 km² qui forme un
390 triangle entre Arles à l'Ouest, Salon-de-Provence à l'Est et le golfe de Fos-sur-Mer
391 au Sud (Figure 2.1). Elle est située dans le département des Bouches-du-Rhône (13)
392 dans le sud-est de la France. Ses limites naturelles sont la chaîne des Alpilles au
393 Nord, la mer Méditerranée au Sud, l'étang de Berre à l'Est et le Rhône à l'Ouest.

394 La plaine de Crau est divisée en deux parties, la Crau humide (irriguée) et la Crau
395 sèche (coussoul). Le terme de Crau « correspond à une dénomination biogéogra-
396 phique : il s'applique à un espace occupé par une steppe herbeuse sans arbre, le
397 coussoul, qui s'est développée sur un sol caillouteux sous climat méditerranéen ; ce
398 sol provient d'un dépôt de galets laissés par un cours d'eau et cimentés par les li-
399 mons » (ALLAIN, 1998).

401 2.1.2 Climat

402 La plaine de la Crau est soumise à un climat typiquement méditerranéen, ca-
403 ractérisé par des étés chauds et secs, des hivers doux et quelques vagues de froid.
404 L'ensoleillement est important avec une insolation moyenne de 2700 - 3000 heures
405 par an. Le vent Mistral est fréquent et violent et souffle en moyenne 70 - 110 jours
406 par an à une moyenne de 60 km/h. Il est particulièrement remarquable dans la zone

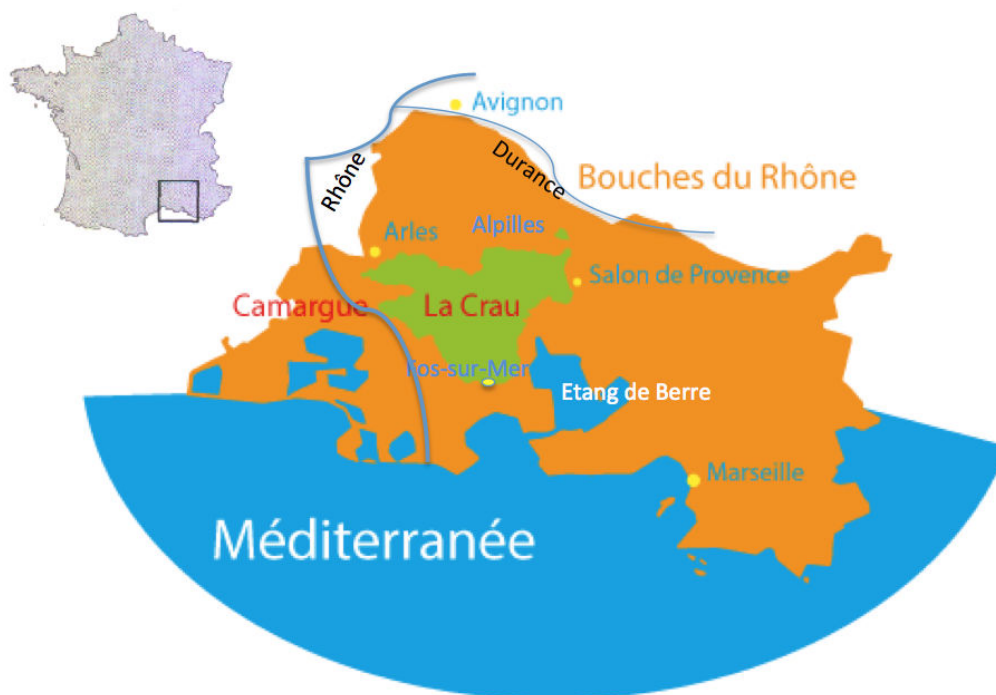


Figure 2.1 : La plaine de Crau

407 de coussoul du fait de l'absence des arbres. Les précipitations sont automnales avec
 408 une variation locale importante par rapport à la quantité. Le nord de la plaine,
 409 en piémont des Alpilles, tend à recevoir plus de précipitations que le centre et le
 410 sud de ce territoire (WOLFF et al., 2010). La moyenne annuelle de la pluviométrie
 411 est de 540-600 mm, avec un minimum de 350 mm et un maximum de 800 mm. La
 412 moyenne annuelle de la température est comprise entre 15 et 16 °C. La plus chaude
 413 partie de la Crau est le Coussoul à cause de l'effet des galets et la période la plus
 414 chaude de l'année est pendant juillet et août avec des moyennes entre 24 et 25 °C.
 415 Du fait de ces caractères climatiques, l'évapotranspiration potentielle est forte avec
 416 une moyenne annuelle de l'ordre de 1200 mm et qui est au maximum de sa valeur
 417 de février à septembre lorsque les précipitations sont rares (BESSONNET, 2002).

418 2.1.3 Géologie, pédologie et hydrologie

419 2.1.3.1 Géologie

420 La plaine de la Crau correspond à l'ancien cône de déjection de la Durance,
 421 elle est formée par ses alluvions. Durant le Pléistocène (-2 millions d'années) des
 422 paléo-chenaux de la Durance traversaient la Crau jusqu'à la mer, depuis le massif

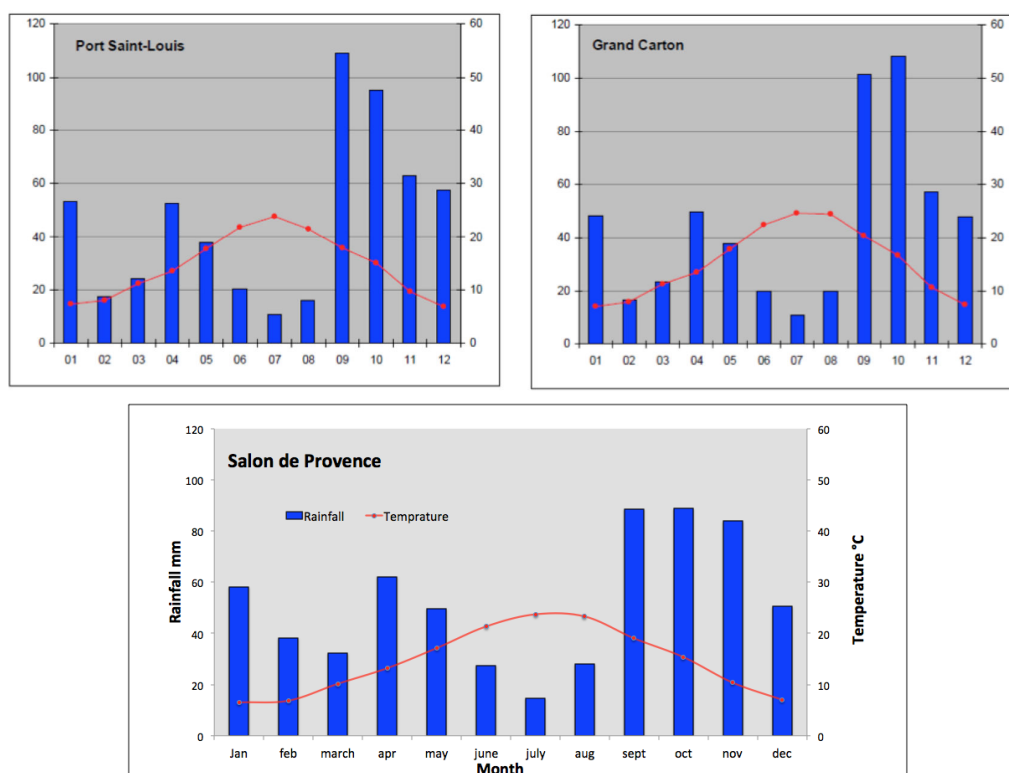


Figure 2.2 : Moyennes des distributions mensuelles des précipitations en mm et des températures en °C dans trois stations en Crau : à Saint-Martin, Port-Saint-Louis et Salon-de-Provence pendant la période de 1997 à 2006 (WOLFF et al., 2010) et à la station de Salon-de-Provence sur la période 1960-2013 (reconstituée d'après les données de MOHAMMED et al. (2016)).

423 des Alpes, en déposant des cailloutis glaciaires. Mais au début de l'Holocène (-20
 424 000 ans), le parcours du fleuve a été modifié et la Durance a été capturée par le
 425 Rhône à Avignon, du fait d'un mouvement tectonique qui a relevé le seuil de La-
 426 manon. L'aquifère formé par les alluvions de la Durance, n'est alors plus alimenté
 427 par celle-ci. Le substratum de cet aquifère est constitué, au Nord, par des argiles du
 428 Pliocène ou par des marnes bleues sableuses du Miocène et, au Sud, par des molasses
 429 calcaires et des marnes du Miocène (Figure 2.3).

430 Au cours des temps géologiques le fleuve Durance a changé de lit et de régime hydro-
 431 logique ; ce qui permet d'observer trois types de Crau qui sont, de la plus ancienne
 432 à la plus récente, la Crau d'Arles et de Saint-Pierre de Vence (La Vieille Crau), La
 433 Crau du Luquier et La Crau de Miramas (Figure 2.4 et 2.5). C'est la nature, la taille
 434 et l'abondance (de 40 à 70%) des galets en Crau qui caractérisent ces trois Craus.

435 La Crau de Miramas est une formation de cailloutis à galets siliceux dominants.
436 L'inventaire lithologique de la Crau de Miramas et de la Crau du Luquier sont simi-
437 laires. Sur l'ensemble de la Crau, les galets ont été ensuite cimentés par précipitation
438 d'une matrice carbonatée formant un poudingue appelé taparas. Puisque les eaux
439 de ruissellement provenant des Alpes sont chargées en carbonates, la cimentation
440 est assez importante en surface (COLOMB et ROUX, 1978). L'épaisseur de taparas
441 peut atteindre la dizaine de mètres en certains endroits (ANDRIEUX, 1981) et sa
442 profondeur d'apparition reste très variable.

443 2.1.3.2 Pédologie

444 Après la capture de la Durance par le Rhône, le territoire de la Crau s'est retrou-
445 vé sans réseau hydrographique naturel. Entre 1557 et 1558, Adam de Craponne a
446 entrepris la construction d'un canal depuis la Durance jusqu'en Crau pour apporter
447 de l'eau dans ce territoire à l'allure désertique. De ce fait la Crau peut être divisée
448 en deux ensembles pédologiques distincts :

449

- 450 • *la Crau sèche*, localement appelée coussoul, qui se caractérise par des sols
451 non irrigués et impropres à l'agriculture, mais qui sont utilisés comme aire de
452 pâturage pour les ovins. Ces sols présentent une couche de galets très gros-
453 siers à la surface et leurs profils comportent deux horizons, reposant sur un
454 encroûtement calcaire très induré ;
- 455 • *la Crau humide*, qui correspond à la zone dont les sols sont modifiés par l'irriga-
456 tion depuis le 16^e siècle. La granulométrie de ces sols ainsi que ses propriétés
457 acido-basiques résultent du dépôt des limons par l'irrigation gravitaire. Ces
458 sols forment une strate alluvionnaire limoneuse, riche en minéraux et sont
459 cultivés principalement en prairies. L'épaisseur de ces sols est liée à l'irriga-
460 tion ; avant la construction du barrage de Serre-Ponçon en 1969, les apports
461 de limon étaient relativement importants et ils ont construit en 400 ans des
462 sols agricoles fertiles dont l'épaisseur est proportionnelle à la durée d'irrigation
463 (ASTUCE & TIC, 2011 ; OLIOSO et al., 2013a) (Figure 2.6).

464 Les sols naturels de la Crau sont fersiallitiques fortement caillouteux et quatre
465 types de sols peuvent être distingués en Crau (BOUTEYRE et DUCLOS, 1994) :

- 466 • les sols non calcaires et rouges fersiallitiques, acides (pH 6,5) ; ces sols sont
467 caillouteux (Crau du Luquier et Crau de Miramas) et la croissance des ligneux