

COLLECTION SYSTÈME TERRE - ENVIRONNEMENT

Série Les sols



Volume 3

**Les sols
au cœur de la zone critique 3**

circulation de l'eau

sous la direction de
Guilhem Bourrié

ISTE
editions

Les sols au cœur de la zone critique 3

First published 2018 in Great Britain by ISTE Editions Ltd.

Apart from any fair dealing for the purposes of research or private study, or criticism or review, as permitted under the Copyright, Designs and Patents Act 1988, this publication may only be reproduced, stored or transmitted, in any form or by any means, with the prior permission in writing of the publishers, or in the case of reprographic reproduction in accordance with the terms and licenses issued by the CLA. Enquiries concerning reproduction outside these terms should be sent to the publishers at the undermentioned address:

ISTE Editions Ltd
27-37 St George's Road
London SW19 4EU
UK

© ISTE Editions Ltd 2018

The rights of the authors of this work have been asserted by them in accordance with the Copyright, Designs and Patents Act 1988.

British Library Cataloguing-in-Publication Data

A CIP record for this book is available from the British Library

ISBN: 978-1-78405-382-6 (print)

ISBN: 978-1-78406-382-5 (e-book)



Printed and bound in Great Britain by CPI Group (UK) Ltd., Croydon, Surrey CR0 4YY, June 2018

Série *Les sols*
sous la direction de Christian Valentin

Les sols au cœur de la zone critique 3

circulation de l'eau

sous la direction de
Guilhem Bourrié

ISTE
editions

Collection dirigée par André Mariotti

Série *Les sols*

Volume 1 – Jacques Berthelin, Christian Valentin,
Jean Charles Munch

Les sols au cœur de la zone critique : fonctions et services

Volume 2 – Guillaume Dhérissard

Les sols au cœur de la zone critique : enjeux de société

Volume 4 – Guilhem Bourrié

Les sols au cœur de la zone critique : qualité de l'eau

Volume 5 – Christian Valentin

Les sols au cœur de la zone critique : dégradation et réhabilitation

Volume 6 – Philippe Lemanceau, Manuel Blouin

Les sols au cœur de la zone critique : écologie

Table des matières

| | |
|--|----|
| Préface | 1 |
| André MARIOTTI | |
| Introduction | 5 |
| Guilhem BOURRIÉ | |
| Chapitre 1. Physicochimie du système sol-eau | 7 |
| Guilhem BOURRIÉ | |
| 1.1. Les propriétés « anormales » de l'eau | 7 |
| 1.1.1. Les propriétés thermodynamiques de l'eau pure | 9 |
| 1.1.2. Le domaine de stabilité de l'eau en fonction du pH et du pe | 9 |
| 1.1.2.1. Représentation graphique | 10 |
| 1.2. Les propriétés de la molécule d'eau isolée | 12 |
| 1.2.1. La géométrie de la molécule d'eau isolée | 12 |
| 1.2.2. Les orbitales moléculaires de l'eau | 13 |
| 1.2.3. Le premier gaz à effet de serre : l'eau | 15 |
| 1.3. L'eau liquide pure | 16 |
| 1.3.1. Les forces de dispersion | 16 |
| 1.3.2. Les liaisons hydrogène | 17 |
| 1.3.3. Les associations de molécules d'eau | 17 |
| 1.3.4. L'apport de la théorie de la fonctionnelle de la densité | 18 |
| 1.3.5. Une nouvelle vision de l'eau liquide | 18 |
| 1.4. Les propriétés des solutions | 19 |
| 1.4.1. Le potentiel ionique de Goldschmidt | 19 |
| 1.4.2. Le pseudoconcept de cation basique | 21 |
| 1.4.3. Le modèle de charges partielles de Jolivet | 23 |
| 1.4.3.1. L'électronégativité comme potentiel chimique des électrons au niveau microscopique | 23 |
| 1.4.3.2. Électronégativités de quelques molécules et ions | 26 |

| | |
|--|-----------|
| 1.4.4. Application du modèle de charges partielles aux formes des cations dans l'eau | 27 |
| 1.4.5. L'interaction hydrophobe et le rôle biologique de l'eau | 29 |
| 1.4.6. Le potentiel osmotique | 29 |
| 1.4.7. L'équation de Gibbs-Duhem | 31 |
| 1.4.8. L'activité des sels dissous | 31 |
| 1.4.9. Les coefficients d'activité | 32 |
| 1.5. Le calcul des coefficients d'activité | 35 |
| 1.5.1. Les théories de Debye-Hückel | 35 |
| 1.5.2. Le modèle de Pitzer | 36 |
| 1.5.3. La théorie d'interactions spécifiques (SIT) | 37 |
| 1.5.4. Mise en œuvre pratique des modèles de calcul des coefficients d'activité | 38 |
| 1.5.5. Exemples d'application des calculs d'activité | 39 |
| 1.5.5.1. Exemple d'une eau de source sur granite | 40 |
| 1.5.5.2. Exemple d'une eau issue de sols salés | 43 |
| 1.5.6. Une autre piste : le modèle de réseau | 46 |
| 1.6. Le potentiel matriciel | 48 |
| 1.7. Potentiel osmotique et potentiel matriciel | 50 |
| 1.8. L'interaction avec les surfaces solides | 51 |
| 1.9. Hétérogénéité du sol et micromilieus | 52 |
| 1.10. Annexe. Conditions de stabilité de l'eau | 52 |
| 1.10.1. Stabilité de l'eau en milieu acide | 52 |
| 1.10.2. Neutralité acidobasique | 53 |
| 1.10.3. Stabilité de l'eau suivant les conditions d'oxydoréduction | 53 |
| 1.10.3.1. Équilibre eau-hydrogène gaz | 54 |
| 1.10.3.2. Équilibre eau-oxygène gaz | 54 |
| 1.10.4. Neutralité d'oxydoréduction de l'eau | 55 |
| 1.11. Bibliographie | 55 |
| Chapitre 2. Mouillabilité des sols | 59 |
| Philippe BELTRAME | |
| 2.1. Introduction | 59 |
| 2.2. Mouillabilité d'un substrat | 60 |
| 2.2.1. Angle de contact | 60 |
| 2.2.2. Tension de surface | 61 |
| 2.2.3. Pression de Laplace | 62 |
| 2.2.4. Relation de Young-Dupré | 63 |
| 2.2.5. Paramètre d'étalement | 64 |

| | |
|---|----|
| 2.3. Interface diffuse | 65 |
| 2.3.1. Pression de disjonction | 65 |
| 2.3.1.1. Interaction de van der Waals | 65 |
| 2.3.1.2. Autres interactions | 66 |
| 2.3.2. Mouillage pseudopartiel | 67 |
| 2.3.2.1. Démouillage spontané | 67 |
| 2.3.2.2. Film précurseur | 69 |
| 2.4. Dynamique du mouillage | 71 |
| 2.4.1. Paradoxe de la ligne triple | 71 |
| 2.4.2. Hystérésis de l'angle de contact | 72 |
| 2.4.3. Instabilité du front | 72 |
| 2.4.3.1. Digitation visqueuse | 72 |
| 2.4.3.2. Digitation par hystérésis de l'angle de contact | 73 |
| 2.5. Capillarité | 73 |
| 2.5.1. Longueur capillaire | 73 |
| 2.5.2. Hauteur capillaire et loi de Jurin | 76 |
| 2.5.3. Pression capillaire | 79 |
| 2.5.4. Équation de Darcy-Richards | 82 |
| 2.6. Mouillabilité des sols : au-delà de la capillarité | 82 |
| 2.6.1. Sols hydrophobes | 82 |
| 2.6.2. Mouillabilité d'un milieu poreux | 85 |
| 2.6.3. Genèse d'écoulements préférentiels dans les micropores | 86 |
| 2.7. Conclusion | 88 |
| 2.8. Bibliographie | 88 |

Chapitre 3. Le prélèvement d'eau par les plantes 91

Claude DOUSSAN et Loïc PAGÈS

| | |
|--|----|
| 3.1. Introduction | 91 |
| 3.1.1. Un système avec deux acteurs principaux soumis au climat | 91 |
| 3.1.2. La circulation de l'eau depuis le sol jusqu'au collet de la plante est soumise aux lois physiques | 92 |
| 3.1.3. Analyse des processus et synthèse grâce à des modèles de simulation | 92 |
| 3.2. La théorie de la cohésion-tension | 92 |
| 3.3. Rôles du sol | 93 |
| 3.3.1. Stockage et rétention de l'eau dans le sol | 94 |
| 3.3.2. Transport de l'eau dans le sol – Notions de potentiel hydrique et de conductivité hydraulique | 96 |
| 3.3.2.1. Notion de potentiel hydrique | 96 |
| 3.3.2.2. Notion de conductivité hydraulique, loi de Darcy | 98 |
| 3.3.3. Transfert hydrique du sol à la racine | 98 |

| | |
|--|------------|
| 3.4. Rôles des racines | 100 |
| 3.4.1. Mise en place d'une surface d'échange et de transport, notion d'architecture racinaire | 100 |
| 3.4.2. Types de racines | 100 |
| 3.4.3. Processus de développement | 101 |
| 3.4.3.1. Formation de racines depuis la partie aérienne | 101 |
| 3.4.3.2. Allongement | 102 |
| 3.4.3.3. Ramification | 102 |
| 3.4.3.4. Croissance radiale | 102 |
| 3.4.3.5. Mortalité et abscission | 103 |
| 3.4.4. Gradients de propriétés le long des racines | 103 |
| 3.4.5. Autres structures portées par les racines | 103 |
| 3.4.6. Stratégies de mise en place de diverses espèces | 104 |
| 3.5. Interactions sol/racines | 104 |
| 3.5.1. Le sol module le développement racinaire de différentes manières | 104 |
| 3.5.1.1. Température | 105 |
| 3.5.1.2. Résistance mécanique | 105 |
| 3.5.1.3. Disponibilité en oxygène | 106 |
| 3.5.2. Les racines modifient le sol environnant : la rhizosphère | 106 |
| 3.6. Modèles biophysiques du système sol/racines | 107 |
| 3.6.1. Représentation des mécanismes de transport de l'eau dans le sol | 107 |
| 3.6.2. Représentation de la dynamique de l'architecture racinaire | 111 |
| 3.6.3. Représentation de l'architecture hydraulique et du transfert dans le système racinaire – Couplage avec les transferts dans le sol | 112 |
| 3.6.4. Modulation de la conductivité hydraulique racinaire dans le temps et processus liés aux aquaporines et à l'embolisme | 117 |
| 3.6.5. Couplage des transferts hydriques vers/dans le système racinaire avec les transferts dans le sol | 119 |
| 3.7. Conclusion | 122 |
| 3.8. Annexe. Démonstration de la relation [3.4] | 123 |
| 3.9. Bibliographie | 124 |
| | |
| Chapitre 4. Les écoulements préférentiels | 129 |
| Yves COQUET et Ary BRUAND | |
| 4.1. Le transport de l'eau et des solutés | 130 |
| 4.1.1. Transport de l'eau | 130 |
| 4.1.2. Transport des solutés | 133 |

| | |
|---|------------|
| 4.2. La notion d'«écoulement préférentiel» | 137 |
| 4.3. L'étude expérimentale | 137 |
| 4.3.1. Colonnes de sol | 138 |
| 4.3.2. Lysimètres | 138 |
| 4.3.3. Traçages <i>in situ</i> | 139 |
| 4.3.4. Parcelles drainées | 140 |
| 4.4. Les mécanismes à l'origine | 142 |
| 4.4.1. Rôle des macropores | 142 |
| 4.4.2. Rôle des discontinuités texturales | 146 |
| 4.4.2.1. Instabilité du front d'infiltration | 146 |
| 4.4.2.2. Zones à faible conductivité hydraulique à saturation | 146 |
| 4.5. Les modèles | 147 |
| 4.5.1. Le modèle «eau mobile/eau immobile» (MIM) | 148 |
| 4.5.2. Les modèles à double perméabilité | 149 |
| 4.6. Bibliographie | 150 |
| Chapitre 5. Les inondations | 155 |
| Marcel MASSON | |
| 5.1. Quand la société programme les catastrophes | 155 |
| 5.2. De l'empirisme à la modélisation | 157 |
| 5.2.1. La laborieuse évolution de la prévision des inondations | 158 |
| 5.3. L'alternative naturaliste | 160 |
| 5.3.1. Le refus implicite de la rationalité | 163 |
| 5.4. Le milieu alluvial, lieu d'affrontements | 164 |
| 5.4.1. La pression agricole | 164 |
| 5.4.2. La pression de l'urbanisation | 166 |
| 5.4.3. Protéger ou/et prévenir? | 167 |
| 5.4.4. Contradictions entre rôle régalién de l'État et logiques de la décentralisation | 171 |
| 5.5. Passer du défensif-curatif au préventif-innovant | 172 |
| 5.5.1. Les alternatives à l'urbanisation en zones inondables | 172 |
| 5.5.2. Mise en synergie de problématiques : prévention des inondations et économie agraire | 173 |
| 5.6. Vers une gestion qualitative de l'espace? | 174 |
| 5.7. Bibliographie | 175 |
| Liste des auteurs | 177 |
| Index | 179 |
| Sommaires des autres volumes de la série | 183 |

Préface

Les éditions scientifiques ISTE ont constitué un domaine éditorial pluridisciplinaire intitulé : « Système Terre – Environnement » et, dans ce cadre, nous présentons aujourd'hui une série d'ouvrages intitulée *Les sols*, coordonnée par Christian Valentin, dans le cadre du groupe « Sols » émanant de l'Académie d'agriculture de France.

Les objectifs de cette série d'ouvrages, consacrée à l'étude du rôle et du fonctionnement des sols au sein de la zone critique méritent quelques commentaires.

La zone critique (ZC), nommée *critical zone* en anglais, concept qui s'impose maintenant au niveau international, désigne le lieu des interactions entre l'atmosphère, l'hydrosphère, la pédosphère, ou *pedosphere* en anglais (couche la plus externe de la croûte terrestre, composée des sols et soumise aux processus de formation des sols, née des interactions avec les autres composantes de la surface), la lithosphère et les écosystèmes. En son sein se produisent des échanges essentiels d'eau, de matière et d'énergie, échanges qui interagissent avec les autres enveloppes, océaniques et atmosphériques, du système Terre. Sa très grande réactivité, physique, chimique et biologique, est un facteur essentiel de la régulation globale de ce système Terre.

Support de la vie, cette fine enveloppe est en forte interaction avec les activités humaines : agriculture, urbanisation, extraction des ressources, gestion des déchets, activité économique, etc.

Ce concept de zone critique (ZC) renouvelle totalement l'approche environnementale, permettant tout à la fois une vision intégrée, descriptive, explicative et prédictive du système Terre, de ses grands cycles biogéochimiques et de leur interaction avec le système climatique : la vision devient dynamique, explicative de l'ensemble des interactions, et ouvre la voie à une modélisation prédictive, nécessairement intégrée aux modèles globaux, avec une attention toute particulière portée au cycle hydrologique.

Au sein de la ZC, le sol est une composante fondamentale, avec un rôle prééminent sur le stockage, la dynamique et la transformation des éléments biogènes (C, N, P) et de tous les contaminants inorganiques, organiques ou microbiologiques, ce qui contribue à affecter intimement la quantité et la qualité de ressources essentielles à l'activité humaine : le sol, les eaux, la qualité de l'air.

Les sols reviennent ainsi sur le devant de l'agenda international du fait des grands défis que doit relever toute civilisation : production agricole, changements climatiques, changements et conflits d'usages (déforestations, urbanisation, accaparement, etc.), biodiversité, grands cycles (eau, C, N, P), pollutions, santé, déchets, économie circulaire, etc. Ils apparaissent dès lors légitimement dans les « objectifs de développement durable » (*Sustainable Development Goals*) des Nations unies à l'horizon 2030. En effet, l'ODD15 s'intitule : « Préserver et restaurer les écosystèmes terrestres, en veillant à les exploiter de façon durable, gérer durablement les forêts, lutter contre la désertification, enrayer et inverser le processus de dégradation des terres et mettre fin à l'appauvrissement de la biodiversité ».

L'étude des sols, au cœur de la zone critique, doit ainsi ne pas être abordée que par la science des sols, mais également par de très nombreuses disciplines des sciences de la terre, de la vie, des sciences humaines et sociales. Les sols, au centre d'interactions multiples, représentent un ensemble complexe, un nexus reliant les paramètres essentiels que sont l'alimentation, l'eau, l'énergie, le climat et la biodiversité.

Ces sols, à la structure, à la dynamique et au fonctionnement complexes, sont sensibles aux changements globaux qui y induisent des évolutions obéissant à des phénomènes de seuils et à des questions de résilience, ce qui implique, pour leur étude, de ne pas prendre en compte que les temps courts mais aussi les temps longs, comme l'a souligné le livre blanc sur les sols du CNRS en 2015 (www.insu.cnrs.fr/node/5432). Les dynamiques des grands cycles, notamment biogéochimiques, présentent des temps caractéristiques qui peuvent être séculaires, voire bien au-delà...

Il est incontestable que parmi les grandes composantes de l'environnement, les sols sont les moins bien connus du grand public, des pouvoirs publics, mais également des milieux académiques. Il devient dès lors primordial de fournir au plus grand nombre d'enseignants et d'étudiants les bases conceptuelles pour aborder les sols avec la complexité de leur nature, de leur fonctionnement, de leur diversité, ainsi que de leurs interactions avec les autres composantes, au sein de la zone critique.

C'est ce à quoi se sont attachées les réflexions, les analyses et les prospectives menées par tous les auteurs de cette série, scientifiques de haut niveau d'expertise internationale dans leur discipline. Ils ont eu le souci de pratiquer une approche holistique de l'étude des sols, en portant une attention toute particulière aux aspects finalisables d'une science interdisciplinaire ouverte, au-delà de la seule communauté scientifique,

aux décideurs, aux gestionnaires et à tous ceux qui s'intéressent à l'évolution de notre planète, et d'adosser leur réflexion scientifique aux exigences de la formation et de la plus large diffusion des connaissances.

La série se présente sous la forme de six volumes :

– *Les sols au cœur de la zone critique : fonctions et services*, volume qui servira d'introduction générale ;

– *Les sols au cœur de la zone critique : enjeux de société* ;

– *Les sols au cœur de la zone critique : circulation de l'eau* ;

– *Les sols au cœur de la zone critique : qualité de l'eau* ;

– *Les sols au cœur de la zone critique : dégradation et réhabilitation* ;

– *Les sols au cœur de la zone critique : écologie*.

Enfin, il convient de rappeler que cette série a été élaborée pour l'essentiel au sein du groupe « Sols » de l'Académie d'agriculture de France, sous la houlette débonnaire, mais opiniâtre et ferme de Christian Valentin. Nous devons être reconnaissants à ce groupe de scientifiques et à son leader pour cette réalisation.

André MARIOTTI

Professeur émérite à l'université Pierre et Marie Curie

Membre honoraire de l'Institut universitaire de France

Coordinateur de la collection « Système Terre – Environnement », ISTE Editions

Introduction

Sans eau, pas de vie. Sans vie terrestre, pas de sols. Sans sols, pas de vie terrestre. Les relations entre l'eau, la vie et les sols sont beaucoup plus qu'une simple suite d'interactions ou de phénomènes aux interfaces. Il s'agit d'un système.

Lorsque l'homme explore l'Univers à la recherche d'autres formes de vie, que ce soit sur les autres corps du système solaire – Mars, les satellites de Jupiter ou de Saturne – ou sur les exoplanètes, il cherche l'eau à l'état liquide ou des preuves de son existence passée, telles qu'une stratification sédimentaire, des formations superficielles, preuves d'un ruissellement, d'une hydrographie.

Les propriétés particulières et fascinantes de l'eau jouent un rôle fondamental, notamment les liaisons hydrogène, réalité complexe masquée plus qu'expliquée par cette expression de « liaison hydrogène ». Pour l'eau, comme pour les sols, et par conséquent pour leurs interactions, il faut sans cesse passer du continu au discontinu.

L'eau liquide est constituée de molécules distinctes, mais ces molécules interagissent de proche en proche à très longue distance. Le calcul de ces interactions deux à deux, trois à trois, etc. par les méthodes *ab initio* dépasse très vite les possibilités de calcul, et il faut utiliser des propriétés moyennes, « macroscopiques », comme si l'eau était un milieu continu.

Les pédologues découpent les sols verticalement en horizons et latéralement en toposéquences, dénommant le tout « couverture pédologique ». Les propriétés varient continuellement, mais parfois changent d'une façon abrupte. Les transitions peuvent être progressives ou brutales. Parfois, les propriétés volumiques dominent, par exemple pour la réserve en eau, si importante pour la vie ; parfois, ce sont les changements aux

limites qui dominent, par exemple pour la perméabilité. Parfois, le sol doit être considéré comme constitué de grains ou d'agrégats distincts ; parfois, il est plus opportun de l'envisager comme un milieu continu, même s'il est hétérogène.

Le volume 3 de cette série, *Les sols au cœur de la zone critique 3* est consacré à la circulation de l'eau dans les sols, ce qui fait partie de l'hydrologie quantitative. Après un premier chapitre sur la physicochimie du système sol-eau, quatre chapitres sont consacrés aux flux d'eau dans les sols, à chaque fois considérés sous l'angle de la façon dont les sols, par leurs propriétés, orientent le devenir de l'eau : mouiller ou non les sols (chapitre 2), être absorbée par les plantes (chapitre 3), s'infiltrer ou ruisseler continuellement ou suivant des écoulements préférentiels (chapitre 4), se concentrer ou non dans certaines parties des vallées lors de crues et provoquer ou non des inondations, dont le caractère catastrophique résulte bien souvent de l'absence ou de l'insuffisance des mesures de prévention (chapitre 5).

Le volume 4 de cette série, *Les sols au cœur de la zone critique 4* est consacré à la qualité de l'eau, ce qui fait partie de l'hydrologie qualitative. Les transformations de la qualité de l'eau dans les sols sont la face cachée de la pédogenèse (chapitre 1) et influencent les grands cycles biogéochimiques à l'échelle du globe. La solution du sol change de composition, se charge de sels dissous, recharge les nappes, ressources d'eau potable. L'irrigation en zone méditerranéenne à semi-aride doit tenir compte de la qualité de l'eau pour éviter de saliniser les sols (chapitre 2). Les sols constituent ainsi un « système de transfert », et la gestion intégrée des bassins versants (chapitre 3) permet par exemple de maîtriser les flux de phosphore particuliers et dissous, responsables de l'eutrophisation culturelle, et ainsi de restaurer la qualité des eaux tout en protégeant les sols et ce qu'on appelle aujourd'hui globalement leurs services écosystémiques.

À tous les niveaux d'organisation de la matière, de l'atome à la molécule, et jusqu'à la Terre entière, aucune des approches d'éléments distincts ou de milieux continus (éléments de volume représentatifs) ne peut donner à elle seule la clef. Il faut sans cesse passer de l'une à l'autre, bien qu'elles soient logiquement exclusives ! C'est vrai aussi pour les êtres vivants, tantôt considérés individuellement, tantôt comme des ensembles de populations, parfois redondantes, qui assurent globalement des fonctions continues. Ces biocénoses habitent aussi des écosystèmes distincts, séparés par des limites, abruptes ou progressives elles aussi, appelées écotones.

L'hétérogénéité des sols n'est donc pas un écart à un milieu homogène idéal. C'est une caractéristique fondamentale du système sol-eau, dans toutes ses composantes, physique, chimique et biologique.

Physicochimie du système sol-eau

La Terre est à une distance du Soleil permettant à l'eau d'être stable sous les trois états, solide, liquide et gazeux. Les propriétés de l'eau ont été soigneusement mesurées (tableau 1.1), d'abord par les méthodes de la thermodynamique, puis par des méthodes spectroscopiques (UV, IR, Raman), tandis que les physiciens et chimistes essayaient de faire le lien entre les données macroscopiques et les données atomiques et moléculaires par la physique statistique et la chimie physique. Ce lien n'est pas encore complètement établi et reste semi-empirique. L'eau reste encore à la fois un « constituant chimique unique » [Fra79] et un « composé biologique oublié », trop banal et omniprésent pour être regardé attentivement.

| État | Pression /bar | Température /K |
|--|--------------------|----------------|
| Point triple glace I _h , liquide, vapeur | 6×10^{-3} | 273,2253 |
| Point triple glace I _h , glace VII, liquide | 22 112 | 354,75 |
| Point critique | 220,64 | 647,096 |

Tableau 1.1. Coordonnées de deux points triples et du point critique de l'eau

1.1. Les propriétés « anormales » de l'eau

L'eau a des propriétés « anormales » par rapport aux autres liquides [Car92] :

– H₂O est liquide dans les conditions standard (STP : 25 °C, 1 bar), alors que H₂S est gazeux, bien que O soit plus léger que S ;

- la glace I_h est moins dense que le liquide. S'il en était autrement, lors des glaciations, une couche continue de glace aurait sédimenté au fond des océans et n'aurait jamais dégelé ! La masse volumique de $H_2O_{(l)}$ passe par un maximum à $3,984\text{ °C}$;
- le coefficient de compressibilité passe par un minimum à $46,5\text{ °C}$;
- la chaleur spécifique passe par un minimum à $37,5\text{ °C}$;
- la vitesse du son passe par un maximum vers 70 °C ;
- la viscosité est très élevée et passe par un minimum quand la pression s'élève ;
- la tension superficielle et la constante diélectrique ϵ sont toutes deux très élevées et décroissent avec la température ;
- le diagramme de phase de l'eau est très complexe, avec au moins 15 variétés de glace, dont deux amorphes.

Beaucoup de propriétés (73 !) montrent ainsi des variations non monotones, non linéaires avec T et P , mais les extremums sont observés à des valeurs de P et T différentes selon la grandeur considérée. Certaines propriétés de l'eau sont présentées dans le tableau 1.2. La chaleur latente de fusion de la glace I à 0 °C est voisine de $6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, et la chaleur latente de vaporisation de l'eau liquide à 100 °C de $41\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

| Propriété | Pression | Température | Valeur |
|---|----------|-------------------|----------|
| | /bar | $l^\circ\text{C}$ | |
| $V_s(\text{glace } I_h) / \text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ | 1 | 0 | 1,091 |
| $V_s(\text{liquide}) / \text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ | 1 | 0 | 1,000132 |
| $V_s(\text{liquide}) / \text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ | 220,64 | 373,946 | 3,1055 |
| $\Delta H^\circ \text{ fusion} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | 1 | 0 | 6,00678 |
| $\Delta H^\circ \text{ vaporisation} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | 1 | 100 | 40,657 |
| constante diélectrique ϵ | 1 | 0 | 87,9 |
| constante diélectrique ϵ | 1 | 25 | 78,4 |
| constante diélectrique ϵ | 1 | 100 | 55,6 |
| constante diélectrique ϵ | 220,64 | 373,946 | 6 |

Tableau 1.2. Valeurs du volume spécifique, de l'enthalpie et de la constante diélectrique de l'eau à 0 °C , 100 °C et 1 bar et au point critique. Voir Chaplin, Martin « *Water structure and science* », www1.lsbu.ac.uk/water et les nombreuses références citées

1.1.1. Les propriétés thermodynamiques de l'eau pure

L'eau est le corps pur le plus étudié, et depuis le plus longtemps, sous forme liquide, solide ou vapeur – voir l'importance de la machine à vapeur¹ –, mais on n'a toujours pas d'équation d'état simple pour l'eau. Outre la glace I_h , hexagonale, et la glace I_c , cubique, il existe 13 autres variétés d'eau solide, dont deux phases amorphes, suivant la pression et la température.

Le potentiel chimique de l'eau liquide pure *libre*, c'est-à-dire non liée au sol (voir section 1.6), ne dépend que de P et T :

$$\mu_{w,l} = \mu^\circ_{w,l} \equiv \Delta_f G^\circ(T^\circ)(\text{H}_2\text{O}, l) \quad [1.1]$$

Il est identique à l'énergie libre de Gibbs de formation de l'eau liquide à partir de l'oxygène et de l'hydrogène purs. Dans les conditions standard de température et de pression ($P^0 = 10^5 \text{ Pa}$, $T^0 = 298,15 \text{ K}$), sa valeur est de $-237,140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les propriétés thermodynamiques de l'eau dans les conditions STP sont données dans le tableau 1.3.

| Espèce ou réaction | $\Delta_f G^\circ(T^\circ)$ /kJ mol ⁻¹ | $\Delta_f H^\circ(T^\circ)$ /kJ mol ⁻¹ | $\Delta_f S^\circ(T^\circ)$ /J mol ⁻¹ ·K ⁻¹ | log $K(T^\circ)$ |
|--|--|--|--|------------------|
| $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ | -237,140 | -285,830 | -163,307 | 41,545 |
| $\frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + e \rightleftharpoons \text{OH}^-$ | -157,220 | -230,015 | -244,156 | 27,544 |
| $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ | 79,920 | 55,815 | -80,849 | -14,001 |

Tableau 1.3. Propriétés thermodynamiques de l'eau liquide pure et de OH^- dans les conditions standard [Bra89]

La valeur élevée des chaleurs de changement d'état de l'eau découle directement des propriétés « anormales » de l'eau et de la forte cohésion de l'eau liquide. Elle a pour conséquence la forte influence de l'évaporation et de la condensation sur la régulation du climat.

1.1.2. Le domaine de stabilité de l'eau en fonction du pH et du pe

L'eau pure peut se dissocier en H^+ et OH^- ou en H_2 et O_2 . L'écriture des réactions d'équilibre et de la contrainte de bilan de matière permet de définir les conditions de

1. L'International Association on Properties of Water and Steam, IAPWS, est une des plus anciennes sociétés savantes.

stabilité de l'eau. Le pH est défini par :

$$\text{pH} = -\log\{\text{H}^+\} \quad [1.2]$$

où $\{\text{H}^+\}$ est l'activité du proton hydraté $\text{H}^+(\text{aq})$.

Le pe est défini par :

$$\text{pe} = -\log\{\text{e}^-\} \quad [1.3]$$

où $\{\text{e}^-\}$ est l'activité de l'électron. Le pe est relié au potentiel d'oxydoréduction E par la relation de Nernst :

$$\text{pe} = \frac{FE}{(\ln 10)RT} \quad [1.4]$$

où F est la constante de Faraday, R la constante des gaz parfaits², T la température absolue, en kelvins, telle que $T = t + 273,15$, où t est la température en degrés Celsius, et E le potentiel d'oxydoréduction, en volts. Le zéro de l'échelle des potentiels est défini par convention comme le couple $\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$, dit électrode normale à hydrogène. Les diagrammes (pe, pH) sont équivalents aux diagrammes (Eh, pH) [Pou63], avec l'avantage que le pe et le pH sont sans dimension. Ce sont des variables maîtresses pour l'étude des conditions de stabilité des espèces chimiques et des phases solides en solution [Sil67]. Les écarts-types de mesures en conditions thermostatées dans des milieux stables sont typiquement de l'ordre de 0,03 pour le pH et 1,7 pour le pe.

1.1.2.1. Représentation graphique

Les équations :

$$\text{pH} = 0 \quad [1.5]$$

$$\text{pH} = 14 \quad [1.6]$$

$$\text{pe} + \text{pH} = 0 \quad [1.7]$$

$$\text{pe} + \text{pH} = 20,77 \quad [1.8]$$

délimitent le domaine d'existence de l'eau en fonction des conditions de pe et pH dans les conditions standard de température et de pression ($P = 1$ bar et $T = 298,15$ K) (voir la démonstration en annexe, section 1.10). Ce domaine est très large : 14 ordres de grandeur de l'activité de H^+ et 21 ordres de grandeur de l'activité de l'électron (figure 1.1). L'eau permet donc à beaucoup de réactions acide-base et d'oxydoréduction de se dérouler.

² Les valeurs recommandées par le groupe de travail CODATA sont :

$F = (96\,485,332\,89 \pm 0,000\,59) \text{ C/mol}$ et $R = (8,314\,459\,8 \pm 0,000\,004\,8) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [MNT15]. À 25 °C, la relation [1.4] devient numériquement : $\text{pe} \simeq E/0,059\,16$.

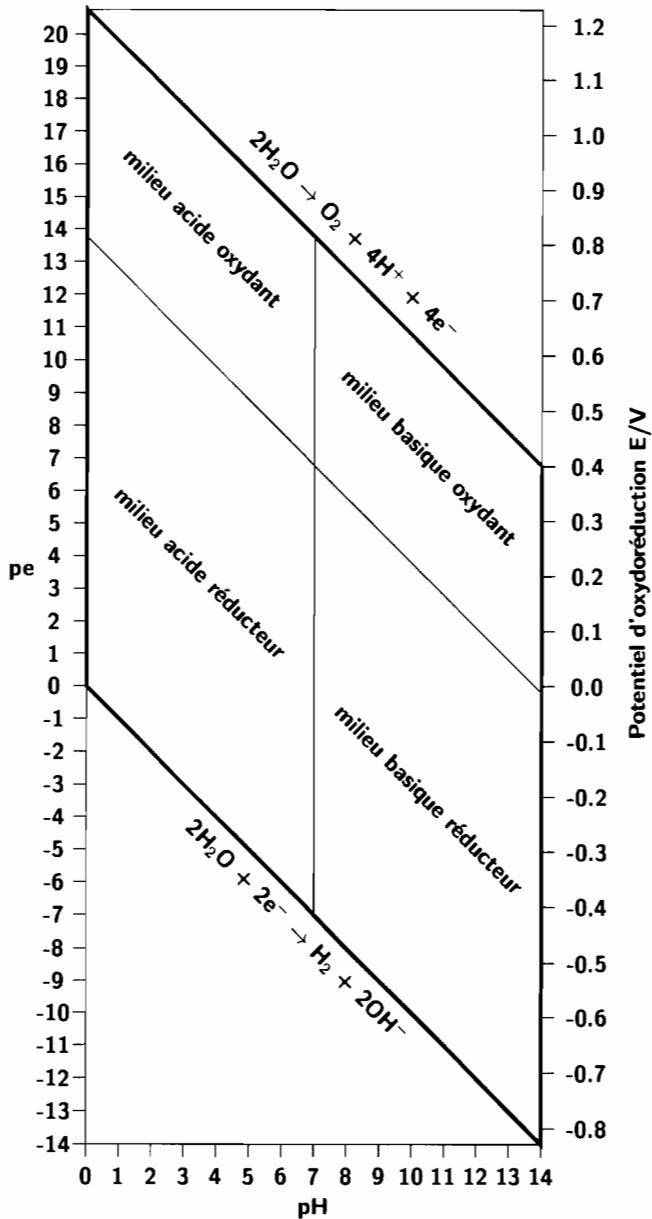


Figure 1.1. Domaine de stabilité de l'eau dans le diagramme pe , pH à 25°C, 1 bar

Les équations :

$$\text{pH} = 7,0 \quad [1.9]$$

$$\text{pe} + \text{pH} = 13,8 \quad [1.10]$$

définissent les droites de neutralité de l'eau. Leur point d'intersection définit le point de neutralité de l'eau pure.

1.2. Les propriétés de la molécule d'eau isolée

1.2.1. La géométrie de la molécule d'eau isolée

La molécule d'eau est un dipôle (figure 1.2). Dans une première représentation simplifiée, chaque liaison covalente est figurée avec une paire d'électrons mis en commun entre O et H, et il reste donc deux paires d'électrons libres.

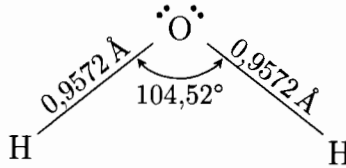


Figure 1.2. Structure de la molécule d'eau isolée. L'angle vaut $\alpha = 104,52^\circ$, et la distance O-H vaut $(0,9572 \pm 0,0003) \text{ \AA}$

La molécule d'eau *isolée* présente un moment dipolaire élevé :

$$\mu_D = (1,856 \pm 0,004) \text{ Debye}^3$$

EXERCICE 1.1.— Calculer à partir du moment dipolaire de la molécule d'eau et de la géométrie de la molécule d'eau (figure 1.2) la charge partielle portée par l'oxygène de la molécule d'eau.

SOLUTION 1.1.— En suivant les règles de la physique classique, d'après la longueur O-H et l'angle $\alpha = 104,52^\circ$, la distance entre l'atome d'oxygène et le barycentre des charges +, c'est-à-dire le milieu des deux atomes d'hydrogène est : $d = 0,9572 \cos \frac{\alpha}{2} = 0,586 \text{ \AA}$. Le moment dipolaire est le produit de la charge par la distance. En multipliant le moment dipolaire (1,856) par le facteur de conversion (0,208 194 34) et en

3. Le Debye n'est pas une unité SI : 1 Debye $\simeq 0,20819434 e\text{\AA}$, où e est la charge de l'électron.

divisant par la distance ℓ (0,856), on obtient : $q = 0,66 e$, où e est la charge de l'électron. L'atome d'oxygène porte une charge d'environ $-2/3$ de la charge élémentaire de l'électron, et chacun des atomes d'hydrogène $+1/3$.

Un calcul différent est donné plus loin sur la base du modèle des charges partielles [JHL94].

La molécule d'eau peut aussi être représentée sous forme d'un tétraèdre régulier dont deux sommets sont occupés par les atomes d'hydrogène, avec une charge $+q$, et deux occupés par des charges $-q$, représentant les doublets électroniques libres de l'oxygène [BS72]. L'angle observé ($104^\circ 52'$) n'est pas très différent de l'angle théorique d'un tétraèdre régulier ($109^\circ 28'$). Ce modèle rend bien compte de la tétracoordination des molécules d'eau dans la glace.

1.2.2. Les orbitales moléculaires de l'eau

Le fait que la molécule d'eau ne soit pas linéaire s'explique par la nature et l'occupation des orbitales moléculaires [Ket97, p. 51 ; Riv90, p. 179]. La molécule d'eau est de symétrie C_{2v} , avec un axe d'ordre 2, C_2 , et deux plans de symétrie contenant l'axe, le plan de la molécule σ_v et le plan perpendiculaire σ'_v , mais pas de centre de symétrie⁴.

Cinq orbitales moléculaires résultent de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO)⁵ de l'oxygène et de l'hydrogène. Seules peuvent se combiner les orbitales qui appartiennent à la même classe de symétrie du groupe C_{2v} , d'où les solutions (figure 1.3) :

- trois niveaux de symétrie a_1 , un liant (le niveau d'énergie inférieur), un peu liant (niveau d'énergie très proche des niveaux des atomes séparés) et le troisième antiliant (niveau d'énergie supérieur à celui des atomes séparés) ;

- deux niveaux de symétrie b_2 , l'un liant, l'autre antiliant.

À ces cinq niveaux d'orbitales moléculaires s'ajoute un niveau d'orbitale atomique de l'oxygène, de symétrie b_1 , correspondant à l'orbitale $2p_x$ de l'oxygène, perpendiculaire au plan de la molécule, qui ne peut se combiner, car les atomes d'hydrogène ne présentent pas d'orbitale atomique de symétrie b_1 .

4. C_{2v} dans la notation de Schönflies-Fedoroff, $mm2$ dans la notation d'Hermann-Mauguin = $A2M'M''$, voir [Ket97].

5. Linear combination of atomic orbitals.

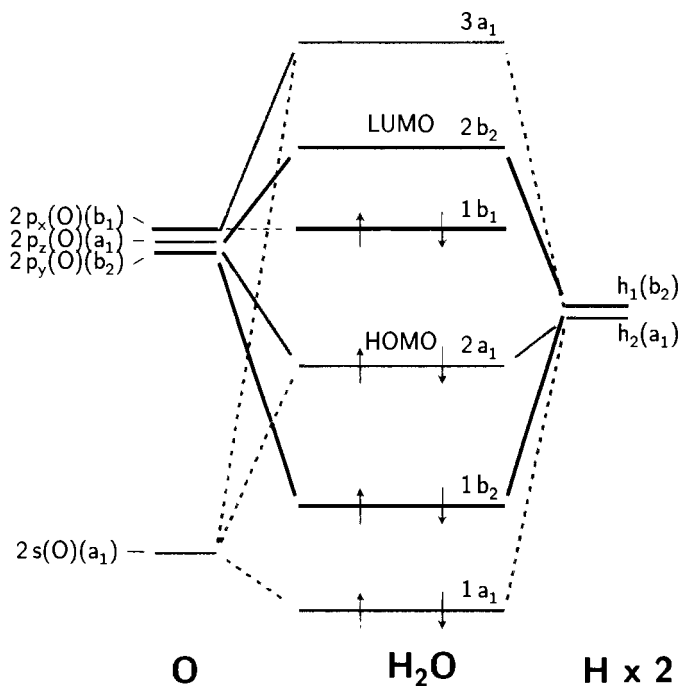


Figure 1.3. Diagramme des orbitales moléculaires de l'eau. En bas, les premières orbitales moléculaires $1 a_1$, $1 b_2$ et $2 a_1$ sont des orbitales liantes ; au centre, l'orbitale atomique $1 b_1$ est non liante ; en haut, les orbitales $2 b_2$ et $3 a_1$ sont antiliantes. HOMO = Highest Occupied Molecular Orbital, LUMO = Lowest Unoccupied Molecular Orbital (source : [Cha16], modifié).

La plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) est le deuxième niveau a_1 , dont l'énergie est abaissée dans la géométrie triangulaire par rapport à sa valeur pour une géométrie linéaire. Cela est conforme à la règle de Walsh : à l'équilibre, une molécule adopte une structure qui abaisse le dernier niveau occupé ou, si l'énergie de ce niveau est indépendante de la géométrie, le niveau immédiatement au-dessous [Riv90, p. 179]. En l'occurrence, le niveau b_1 , occupé par une paire d'électrons de l'oxygène, ne change pas et le deuxième niveau a_1 baisse par rapport au niveau π_u de la molécule linéaire.

Cette représentation est différente des représentations simplifiées (figures 1.2 et 1.4) : la molécule d'eau ne possède qu'un seul doublet électronique libre, l'orbitale atomique b_1 ($2 p_x$ de l'oxygène).

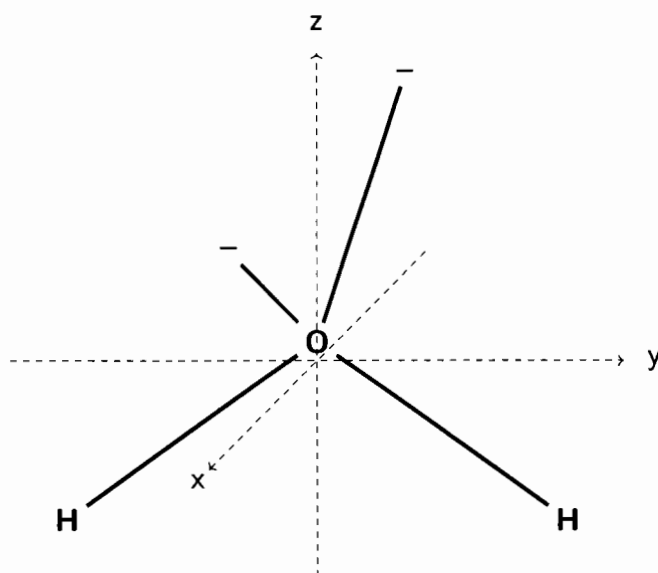


Figure 1.4. *Modèle tétraédrique de la molécule d'eau de [BS72]. L'oxygène est au centre d'un tétraèdre régulier, dont deux sommets sont occupés par les atomes d'hydrogène, situés dans le plan yz, et les deux autres par des charges négatives, situées dans le plan xz. La distance O-H est de 1 Å. Le centre de masse, origine du repère, est un peu en dessous du centre du tétraèdre. Les charges partielles portées par les sommets sont $q = \pm \eta e$, où $\eta = 0,2357$ et e est la charge de l'électron.*

1.2.3. Le premier gaz à effet de serre : l'eau

Les distances O-H et l'angle H-O-H peuvent varier suivant trois modes principaux de vibration :

- l'élongation symétrique : les deux distances O-H se raccourcissent et s'allongent ensemble ;
- l'élongation antisymétrique : une des distances augmente, tandis que l'autre diminue ;
- la torsion : l'angle varie, les deux H se rapprochant ou s'écartant ensemble.

Ces vibrations absorbent les rayonnements infrarouges (tableau 1.4), et les molécules excitées reviennent lentement à l'état fondamental en dissipant l'énergie sous forme de chaleur ; compte tenu de l'abondance de la vapeur d'eau dans l'atmosphère terrestre, cela explique que *l'eau est le premier gaz à effet de serre*.

| Mode de vibration | Nombre d'onde /cm ⁻¹ | Longueur d'onde /μm | Temps de relaxation /ms |
|---------------------------|---------------------------------|---------------------|-------------------------|
| élongation symétrique | 3 657,1 | 2,73 | 240 |
| élongation antisymétrique | 3 755,9 | 2,66 | 13 |
| torsion | 1 594,7 | 6,27 | |

Tableau 1.4. Principaux modes de vibration de la molécule d'eau isolée H¹⁶O

L'atmosphère contient donc de l'eau sous forme vapeur, liquide et glace. Elle contient aussi des protons hydratés H₃O⁺, H₅O₂⁺, H₇O₃⁺, H₉O₄⁺,... H(H₂O)_n⁺ - n peut aller jusqu'à 10 dans la couche froide appelée mésopause ($T = 180 \text{ K} = -93 \text{ °C}$) à 85 km d'altitude – qui constituent les ions dominants de la région D de la mésosphère terrestre, à une altitude de 60 à 90 km. On trouve également dans l'atmosphère des bactéries glaciogènes qui viennent du sol et des végétaux terrestres.

1.3. L'eau liquide pure

1.3.1. Les forces de dispersion

La cohésion des liquides est due aux forces dites de *dispersion*⁶, en fait attractives, qui diminuent rapidement en fonction de la distance intermoléculaire r , en $1/r^6$. Ces forces sont beaucoup plus grandes dans l'eau que dans l'argon (tableau 1.5) : l'énergie d'interaction est 30 fois plus grande dans l'eau que dans l'argon.

| Molécule | α /Å ³ | μ /Debye | Keesom /% | Debye /% | London /% | U_{disp} /kT/molécule |
|------------------|--------------------------|--------------|-----------|----------|-----------|--------------------------------|
| Ar | 1,66 | 0 | 0 | 0 | 100 | 0,22 |
| H ₂ O | 1,48 | 1,85 | 69 | 7 | 24 | 7,0 |

Tableau 1.5. Comparaison des composantes des forces de dispersion dans l'argon et dans l'eau [Ger95, p. 11]. α est la polarisabilité de la molécule, μ son moment dipolaire électrique

Le diamètre de van der Waals de la molécule d'eau est voisin de 3 Å, proche de celui du néon, isoélectronique (2,82 Å), ce qui correspond à l'encombrement de deux molécules non liées par des liaisons hydrogène.

6. Le terme de dispersion fait référence à la dispersion de la lumière, et ces forces sont regroupées sous le nom de forces de van der Waals, car leur développement conduit à retrouver l'équation de van der Waals des gaz réels.

1.3.2. Les liaisons hydrogène

Aux forces de dispersion s'ajoutent les liaisons hydrogène. La très petite taille des atomes d'hydrogène et leur tendance à se polariser positivement permettent une forte interaction avec les atomes d'oxygène voisins, appelée *liaison hydrogène*, d'une énergie de 10 à 40 kJ/mol, donc dix fois plus forte que les forces de van der Waals (1 à 4 kJ/mol), mais vingt fois moins que les liaisons covalentes (200 à 800 kJ/mol) [Ger95, p. 12]. Il y a en outre un effet coopératif des liaisons hydrogène. La formation d'une liaison hydrogène affaiblit et allonge la liaison O–H du donneur, ce dont le modèle de sphères rigides ne rend pas compte.

C'est l'*addition des effets des forces de dispersion et des liaisons hydrogène* qui explique que l'eau soit *principalement liquide* dans les conditions de la surface de la Terre, alors que le néon est gazeux.

La molécule d'eau est donc polarisable et déformable [GAM16]. Cela explique que le moment dipolaire de l'eau augmente de 40 à 50 % quand on passe de la molécule d'eau isolée (phase gazeuse) (1,85 D) à l'eau liquide (2,95 D à 27 °C) ou à la glace I_h (3,09 D). La constante diélectrique est sensiblement proportionnelle au carré du moment dipolaire, d'où la *valeur très élevée de la constante diélectrique de l'eau pure*, $\epsilon \simeq 80$, et l'aptitude de l'eau à *dissoudre les minéraux, à transporter les éléments dissous et à jouer le rôle de milieu réactionnel*, voir dans le livre *Les sols au cœur de la zone critique 4* les chapitres traitant de la qualité de l'eau dans les sols (chapitre 1), de la qualité de l'eau d'irrigation en zone aride (chapitre 2) et de sa restauration face à l'eutrophisation due à l'excès de phosphore (chapitre 3).

1.3.3. Les associations de molécules d'eau

L'eau liquide est en fait constituée non seulement de molécules libres, mais aussi d'agrégats de molécules – dimère, trimère, hexamère, etc., voire icosaèdre $(H_2O)_{20}$ – entre lesquels sont échangées des molécules d'eau. Les liaisons hydrogène donnent à l'eau liquide sa viscosité élevée, et donnent à la glace I_h sa faible densité. En plus des modes normaux de vibration de la molécule isolée, il existe des oscillations de la molécule d'eau autour de son centre de gravité, oscillations limitées par les molécules environnantes et appelées *librations*. Cela se traduit par une bande d'absorption très large autour de 625 cm^{-1} [Ger95, p. 232].

Dans la glace, chaque molécule d'eau est liée par des liaisons hydrogène à quatre autres : on dit que la coordinence est de 4. Dans l'eau liquide, 90 % des molécules sont engagées dans plus de deux (3, 4 ou 5) liaisons hydrogène [Ger95, p. 227], en moyenne 3,5. Or, c'est à partir de 1,55 qu'il existe des chemins continus par les liaisons hydrogène d'un point du liquide à un autre, ce qu'on appelle le *seuil de percolation* [Ger95].

1.3.4. L'apport de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Une théorie de chimie physique récente, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), permet d'estimer la distribution spatiale de la densité électronique, dont en principe toutes les propriétés d'un système peuvent être déduites. Les orbitales moléculaires sont donc prises en compte. Les développements récents consistent à incorporer les effets des forces de dispersion et des transferts de charge dus aux molécules voisines.

Dans le cas de l'eau [GAM16], les effets quantiques sur les noyaux d'hydrogène ne sont pas négligeables, du fait que les protons sont de très petite taille et masse. Autrement dit, on ne peut pas vraiment faire l'approximation que les vitesses de déplacement des noyaux d'hydrogène sont négligeables par rapport aux vitesses de déplacement des électrons, ce qui est connu sous le nom d'approximation de Born-Oppenheimer. C'est en particulier faux pour un état de transition, passant par la formation d'un complexe activé.

L'application de la DFT à l'eau [GAM16] permet de retrouver convenablement les propriétés de la molécule d'eau isolée (moment dipolaire et moment quadrupolaire), celles du dimère (H₂O)₂, les distances O–O et O–H de la molécule d'eau, la distance O...H de la liaison hydrogène, ainsi que la coordinence 4 de l'eau dans les glaces et l'eau liquide. Plusieurs configurations d'hexamères (H₂O)₆ sont possibles. L'expérience montre que la configuration *prisme* est plus stable que les configurations *cage*, *livre* ou *anneau*, ce qui permet de discriminer les différents modèles fondés sur la DFT.

Malgré ces succès, la densité volumique de l'eau dans les conditions ambiantes (1 g·cm⁻³) est encore sous-estimée, et si la densité est fixée, la pression est alors surestimée. Les simulations de dynamique moléculaire sont encore limitées à 64 molécules individuelles, soit environ 4 couches d'eau autour de la molécule centrale, ce qui limite la prise en compte des effets à longue distance, à commencer par les forces de dispersion, et plus encore pour les solutions d'électrolytes, les effets des forces de Coulomb.

Ces méthodes ne sont donc pas encore utilisables dans les solutions de polyélectrolytes telles que l'eau de mer ou les solutions du sol, mais elles progressent rapidement et fournissent des valeurs de référence pour calibrer des modèles classiques, semi-empiriques.

1.3.5. Une nouvelle vision de l'eau liquide

L'eau liquide peut donc être considérée comme un ensemble de liaisons H–O...H–O–H formant un réseau lâche, une sorte de « filet à provisions » tridimensionnel enserrant des molécules d'eau libres, ou plus souvent en amas isolés (les

« provisions »), les liaisons hydrogène se faisant et se défaisant, avec une durée de vie proche de 3×10^{-12} s à la température ambiante [Ger95, p. 239]. Quand la température augmente au-dessus du point de fusion, les *librations* s'amplifient et des liaisons hydrogène se rompent. Des molécules d'eau non liées par des liaisons hydrogène peuvent alors pénétrer dans les assemblages de liaisons hydrogène, ce qui explique l'augmentation de densité de 0 à 4 °C.

Les *eaux les plus denses* se rassemblent donc *au fond des océans et des lacs assez profonds* et maintiennent une *température compatible avec une vie ralentie*. D'autre part, les icebergs dérivent avec des débris rocheux et une partie des sols arrachés par les glaciers qui leur ont donné naissance ; arrivés dans des eaux plus chaudes, ils libèrent brusquement leur charge solide, d'où des apports de sédiments terrigènes très hétérométriques, s'ajoutant à la sédimentation marine ; ce sont les « événements de Heinrich », utilisés dans les reconstitutions paléoclimatiques.

1.4. Les propriétés des solutions

L'eau de pluie dissout le CO_2 de l'atmosphère du sol, ce qui lui donne des propriétés acides, et favorise la dissolution des minéraux des sols et des roches. Du fait de sa constante diélectrique élevée, l'eau sépare les charges électriques : elle les écrante. Les solutions des sols sont donc des solutions d'électrolytes. Les ions en solution sont hydratés. Les dipôles des molécules d'eau s'orientent suivant le champ électrique des cations et des anions. À même charge électrique, les cations sont plus petits que les anions, donc plus polarisants. Les atomes d'oxygène des molécules d'eau sont volumineux et les cations sont le plus souvent entourés de six molécules d'eau, le cation étant au centre d'un octaèdre (figure 1.5). Dans la première sphère d'hydratation, la constante diélectrique de l'eau est très petite, environ 2,4, contre près de 80 dans l'eau liquide. Le champ électrique du cation central repousse les protons de cette sphère d'hydratation, qui peuvent être libérés, d'où le caractère acide des cations. Cela est très général et peut être quantifié en première approximation par le concept de potentiel ionique de Goldschmidt, et d'une façon plus approfondie par le modèle des charges partielles [JHL94].

1.4.1. Le potentiel ionique de Goldschmidt

Le pouvoir polarisant des cations augmente avec leur charge z et diminue avec leur rayon ionique r . Goldschmidt a proposé de considérer le rapport z/r , qu'il a appelé potentiel ionique (figure 1.6) :

1) lorsque Z/R est petit (< 3), les éléments sont stables sous forme de cations hydratés ; on y trouve tous les alcalins et alcalino-terreux, ainsi que Fe(II) et Mn(II) ; le nombre de molécules d'eau dans la première sphère d'hydratation est en général

de 6, mais le temps de résidence de l'eau y est petit, inférieur à 1×10^{-8} s pour les alcalins, de 1×10^{-7} à 1×10^{-5} s pour les autres [Ger95, p. 97 sqq.] ;

2) lorsque Z/R est compris entre 3 et 10, les éléments ont un comportement amphotère, c'est à dire qu'ils se déprotonent progressivement lorsque le pH augmente, et sont donc des polyacides ; c'est le cas de Al(III) et Fe(III) présents successivement sous formes de cations hydratés, de molécules neutres puis d'anions ; ils se dissocient dès les pH acides, et donnent des hydroxydes et des oxydes très insolubles ; le temps de résidence de l'eau dans la première sphère d'hydratation est de 1×10^{-4} s pour Fe(III) et de 10 s pour Al(III) (figure 1.5) : il faut même considérer pour Al(III) une deuxième sphère d'hydratation, liée à la première par des liaisons hydrogène pour expliquer la chaleur d'hydratation [Vei77 ; Vei78].

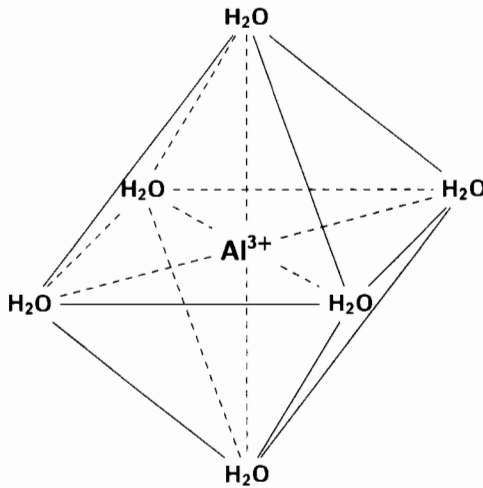


Figure 1.5. La première sphère d'hydratation de l'ion Al^{3+} , en coordination 6, octaédrique

En solution, l'aluminium migre avec ses deux couches d'hydratation. Lorsque le pH augmente, l'ion hexa-aquo-aluminium $Al(OH_2)_6^{3+}$ perd successivement un, puis deux, puis trois protons, pour donner les espèces monomères suivantes : $Al(OH)(OH_2)_5^{2+}$, $Al(OH)_2(OH_2)_4^+$, $Al(OH)_3(OH_2)_3^0$, l'existence de cette dernière étant d'ailleurs douteuse, mais à partir de 4, il n'y a plus que des OH^- dans la sphère d'hydratation, ce qui permet un arrangement plus compact et la coordination devient 4, la géométrie tétraédrique, et la charge négative, c'est l'anion aluminat $Al(OH)_4^-$. L'ion hexa-aquo-aluminium $Al(OH_2)_6^{3+}$ est donc un polyacide ; Fe(III) se comporte d'une façon analogue, mais est plus acide ;

3) lorsque Z/R est grand (> 10), les éléments sont stables sous forme de molécules neutres ou d'oxyanions, car les molécules d'eau d'hydratation sont entièrement déprotonées, les H^+ étant repoussés fortement par le cation central ; Si(IV) est pratiquement toujours présent sous forme de molécule neutre $Si(OH)_4^0$, puis d'anion $SiO(OH)_3^-$; P(V) est surtout présent sous forme d'anions $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} ; S(VI) est toujours présent sous forme d'anion SO_4^{2-} ; ces éléments ne donnent pas d'hydroxydes, mais seulement des sels d'oxyanions, peu solubles : silicates, phosphates et sulfates.

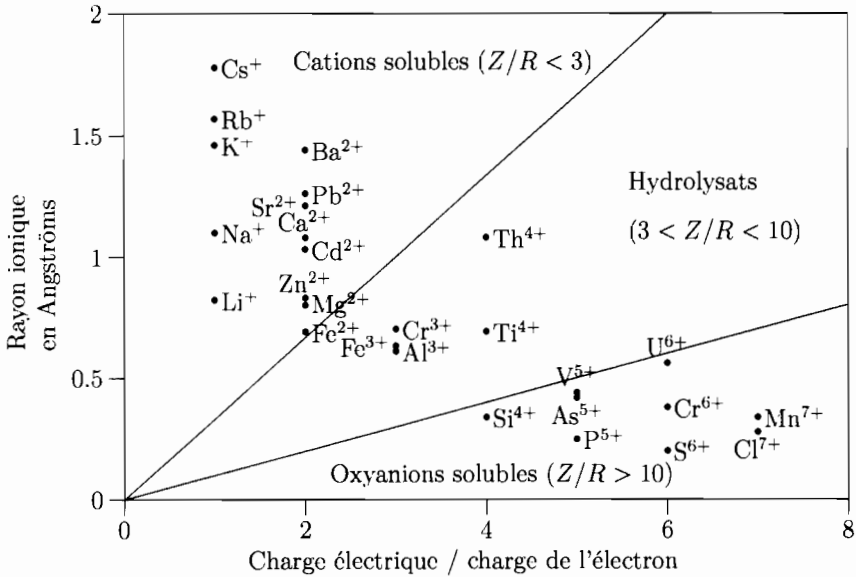


Figure 1.6. Formes des éléments chargés positivement en solution dans l'eau selon leur charge électrique nominale Z et leur rayon ionique R . Les rayons ioniques sont calculés pour un cation coordonné à 6 oxygènes, sauf pour les oxyanions, coordonnés à 4 oxygènes ; les valeurs sont tirées de [WM70].

Pour les cations, le temps de résidence de l'eau dans la première sphère d'hydratation augmente avec le potentiel ionique.

1.4.2. Le pseudoconcept de cation basique

Les cations alcalins Na^+ , K^+ et alcalino-terreux Mg^{2+} et Ca^{2+} , étant moins chargés, ont un caractère acide plus faible, voire très faible. Mais *un acide très faible n'est*

cependant pas une base, et la notion de cation basique répandue dans la littérature de science du sol est un *non-sens* !

Au sens de Brønsted, un acide est un donneur de protons et une base est un accepteur de protons. Il est clair que ni Na^+ , ni K^+ , ni Mg^{2+} , ni Ca^{2+} ne réagissent avec H^+ . Dans la mesure où ils sont hydratés, ils ont au contraire un caractère acide très faible, et par exemple la réaction :

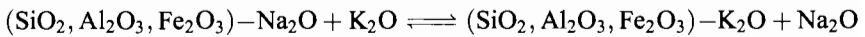


existe, avec $\text{p}K_a = 11,44$.

La confusion vient du glissement de sens entre échanges de cations et échanges de bases. Si on écrit un échange de cations compensateurs fixés sur des argiles :



sous la forme d'un échange d'oxydes :



la réaction apparaît bien comme un échange de bases, une argile pouvant être considérée comme le produit de la neutralisation d'un acide aluminosilicique par une base, mais c'est une conception artificielle et dépassée du mécanisme réactionnel ; dans la base Na_2O , c'est O^{2-} la base, et pas Na^+ !

Ce pseudoconcept de cation basique a conduit à des erreurs de raisonnement dans l'utilisation des amendements basiques : dans un apport de chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou CaCO_3 , souvent exprimé en CaO par une vieille habitude de chimie analytique), le calcium ne joue aucun rôle pour neutraliser l'acidité du sol. Les bases apportées sont OH^- ou CO_3^{2-} , en aucun cas Ca^{2+} [JT99].

Cela ne veut pas dire que les cations basiques n'existent pas dans les solutions du sol ! Considérons, par exemple, les fonctions acides successives de l'aluminium :



L'espèce amphotère $\text{AlOH}(\text{OH}_2)_5^{2+}$ est un cation, à la fois base dans la première réaction et acide dans la deuxième. Il existe donc bien des cations basiques, mais en aucun cas ceux que l'on désigne ainsi *classiquement* à tort. L'échange de cations ou d'anions est une *composante majeure* de la réactivité des sols, et la capacité d'échange un paramètre essentiel, mais l'emploi des expressions « bases échangeables » et « échange de bases » est à *proscrire*. Les cations alcalins et alcalino-terreux sont des *cations conjugués de bases fortes*, donc l'opposé de bases.

1.4.3. Le modèle de charges partielles de Jolivet

Dans la première sphère de coordination des cations, on peut trouver des molécules d'eau (complexe *aquo-*), des OH^- (complexe *hydroxo-*) ou des O^{2-} (complexe *oxo-*). Le passage du complexe *aquo-* au complexe *hydroxo-* s'appelle *olation*, et le passage du complexe *hydroxo-* au complexe *oxo-* *oxolation*. Dans la dimérisation, l'*olation* forme des ponts -ol (de type $\text{M}-\text{OH}-\text{M}$), et l'*oxolation* des ponts -oxo ($\text{M}-\text{O}-\text{M}$).

1.4.3.1. L'électronégativité comme potentiel chimique des électrons au niveau microscopique

Le modèle des charges partielles développé par Jolivet [JHL94] permet notamment d'expliquer pourquoi certains cations donnent des hydroxydes, d'autres des oxyhydroxydes ou des oxydes. Il repose sur l'idée que dans un ion hydraté ou dans une molécule neutre ou portant une charge électrique globale, le transfert de charges entre donneur et accepteur conduit à l'égalisation du potentiel chimique des électrons (principe d'égalisation de Sanderson). La théorie de la fonctionnelle de la densité permet de montrer que ce potentiel chimique microscopique est rigoureusement égal à la dérivée première de l'énergie totale d'un atome isolé en fonction du nombre d'électrons à valence constante, et peut donc se déduire de l'énergie de première ionisation I (perte d'un électron) et de l'affinité électronique A (gain d'un électron), considérées comme les valeurs d'une fonction continue et dérivable :

$$\chi_i^* \equiv - \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v = \frac{1}{2}(I + A) \quad [1.11]$$

La dérivée seconde est la *dureté* au sens de la théorie de Pearson des acides et bases durs et mous⁷ :

$$\eta_i^* \equiv - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v = \frac{1}{2}(I - A) \quad [1.12]$$

La dureté est proportionnelle à l'inverse d'une distance : plus les atomes sont compacts, moins ils sont polarisables, plus ils sont durs. Dans les équations [1.11] et [1.12], l'étoile désigne les atomes libres.

Lors de l'établissement d'une liaison entre deux atomes A et B, il y a transfert partiel de charge⁸, par exemple de A vers B, et les électronégativités et les duretés de A et B

7. *Hard and soft acids and bases*.

8. C'est une fraction inférieure à 1 de la charge de l'électron, puisque si c'est une charge entière, c'est une réaction d'oxydoréduction.

changent simultanément jusqu'à égalisation des électronégativités. L'électronégativité devient :

$$\chi_i = \chi_i^* + \eta_i^* \delta_i \quad [1.13]$$

où δ_i est la charge transférée sur l'atome i .

Jolivet, Henry et Livage [JHL94] choisissent l'échelle d'électronégativité d'Allred et Rochow, dont les valeurs sont connues pour tous les éléments (tableau 1.6). Il s'agit d'électronégativités absolues pour des atomes libres, proportionnelles à z_{eff}/r^2 , où z_{eff} est la charge nucléaire effective, calculée suivant les règles de Slater et r le rayon covalent de l'atome proposé par Pauling. La stabilité des gaz rares fait qu'il est à la fois difficile de leur enlever un électron et de leur en ajouter un, donc I et A sont toutes les deux élevées. Le néon et l'argon présentent les plus fortes électronégativités : $\chi^* = 5,10$. L'électronégativité décroît en général quand le numéro atomique augmente dans une colonne du tableau périodique, car les électrons sont plus loin du noyau. Ce sont les atomes de césium et de francium qui ont les électronégativités les plus petites, $\chi^* = 0,86$.

Comme la dureté est proportionnelle à l'inverse d'une distance, le choix de l'échelle d'Allred-Rochow entraîne :

$$\eta_i^* \propto \frac{1}{\sqrt{\chi_i^*}} \quad [1.14]$$

et par substitution dans l'équation [1.13] :

$$\chi_i = \chi_i^* + k\sqrt{\chi_i^*}\delta_i \quad [1.15]$$

où k est une constante d'ajustement. La valeur $k = 1,36$ est ajustée sur les valeurs de δ de NaF : $\delta_{\text{Na}} = -\delta_{\text{F}} = 0,75$. La conservation de la charge électrique globale de la molécule entraîne :

$$\sum_i \delta_i = Z$$

d'où :

$$\sum_i \frac{\chi - \chi_i^*}{k\sqrt{\chi_i^*}} = Z$$

et finalement :

$$\chi = \frac{\sum_i \sqrt{\chi_i^*} + 1,36Z}{\sum_i \frac{1}{\sqrt{\chi_i^*}}} \quad [1.16]$$

qui permet de calculer l'électronégativité moyenne d'une molécule chargée, à partir de sa charge z et des électronégativités des atomes libres χ_i^* , et également de calculer les charges partielles portées par les atomes ou groupements.

Tableau Périodique (Mendéléïeff) des Éléments Chimiques

avec les électronégativités d'Allred-Rochow's χ^*

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------------|--|---|---|--|--|--|--|---|---|---|--|--|--|--|---------------------------------------|---|--|--|--|--|--|--|---|--|---|---------------------------------------|--|---------------------------------------|---|---------------------------------------|---|--|------------------------------------|----------------------------------|
| 1 IA | | | | | | | | | | | | | | | | | 18 VIIIA | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 1.0079 H 2.10 Hydrogène | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 4.0026 He 2.20 Hélium | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 6.941 Li 1.01 Lithium | 3 9.0122 Be 1.57 Béryllium | | | | | | | | | | | | | | | | | 13 IIIA 10.811 B 2.02 Bore | 14 IVA 12.011 C 2.40 Carbone | 15 VA 14.007 N 3.07 Azote | 16 VIA 15.999 O 3.50 Oxygène | 17 VIIA 18.998 F 4.10 Fluor | 18 VIIIA 20.180 Ne 2.10 Neon | | | | | | | | | | | |
| 3 22.990 Na 0.93 Sodium | 4 24.309 Mg 1.26 Magnésium | 3 IIIA 69.723 Al 1.47 Aluminium | 4 IVB 44.956 Si 1.74 Silicium | 5 VB 68.942 P 2.11 Phosphore | 6 VIB 30.974 S 2.40 Soufre | 7 VIIB 35.453 Cl 2.89 Chlore | 8 VIIIB 39.948 Ar 1.88 Argon | 9 VIIIB 39.098 K 0.81 Potassium | 10 VIIIB 40.078 Ca 1.04 Calcium | 11 IB 69.923 Sc 1.37 Scandium | 12 IIB 78.942 Ti 1.32 Titane | 13 IIIA 92.906 V 1.56 Vanadium | 14 IVA 50.942 Cr 1.59 Chrome | 15 VA 54.938 Mn 1.55 Manganèse | 16 VIA 55.845 Fe 1.72 Fer | 17 VIIA 58.933 Co 1.75 Cobalt | 18 VIIIA 58.933 Ni 1.80 Nickel | 19 IIB 63.546 Cu 1.73 Cuivre | 20 IIB 65.38 Zn 1.65 Zinc | 21 IIIA 69.723 Ga 1.82 Gallium | 22 IVA 72.64 Ge 2.05 Germanium | 23 VA 74.922 As 2.20 Arsenic | 24 VIA 78.94 Se 2.50 Sélénium | 25 VIIA 79.904 Br 2.60 Brome | 26 VIIIA 83.8 Kr 2.32 Krypton | | | | | | | | | |
| 5 85.468 Rb 0.89 Rubidium | 6 87.62 Sr 0.95 Strontium | 7 88.906 Y 1.19 Yttrium | 8 91.224 Zr 1.29 Zirconium | 9 92.906 Nb 1.45 Niobium | 10 95.94 Mo 1.55 Molybdène | 11 98 Tc 1.67 Technetium | 12 101.07 Ru 1.67 Ruthénium | 13 106.42 Rh 1.84 Rhodium | 14 106.42 Pd 1.85 Paladium | 15 107.87 Ag 1.83 Argent | 16 112.41 Cd 1.69 Cadmium | 17 114.82 In 1.49 Indium | 18 118.71 Sn 1.85 Étain | 19 121.76 Sb 1.98 Antimoine | 20 127.6 Te 2.15 Tellure | 21 127.6 I 2.33 Iode | 22 131.3 Xe 1.80 Xénon | 23 132.91 Ba 0.89 Baryum | 24 137.33 La-Lu Lanthanides | 25 178.49 Hf 1.30 Hafnium | 26 180.95 Ta 1.50 Tungstène | 27 182.84 W 1.99 Tungstène | 28 186.21 Re 1.89 Rhenium | 29 186.21 Os 1.99 Osmium | 30 190.23 Ir 2.65 Iridium | 31 195.08 Pt 2.00 Platine | 32 196.97 Au 2.02 Or | 33 200.59 Hg 1.80 Mercure | 34 204.38 Tl 1.60 Thallium | 35 207.2 Pb 1.92 Plomb | 36 208.98 Bi 2.02 Bismuth | 37 209 Po 2.12 Polonium | 38 210 At 2.20 Astatin | 39 210 Rn 1.90 Radon |
| 7 87.62 Fr 0.86 Francium | 8 89 Ra 0.95 Radium | 9 89-103 Ac-Lr Actinides | 10 104 Rf Rutherfordium | 11 105 Db Dubnium | 12 106 Sg Seaborgium | 13 107 Bh Bohrium | 14 108 Hs Hassium | 15 109 Mt Meitnerium | 16 110 Ds Darmstadtium | 17 111 Rg Roentgenium | 18 112 Uub Ununbium | 19 113 Uuh Ununtrium | 20 114 Uuq Ununquadium | 21 115 Uup Ununpentium | 22 116 Uub Ununhexium | 23 117 Uus Ununseptium | 24 118 Uuo Ununoctium | 25 138.91 La 1.14 Lanthane | 26 140.12 Ce 1.17 Cérite | 27 140.12 Pr 1.19 Praseodyme | 28 144.24 Nd 1.19 Néodyme | 29 147.07 Pm 1.22 Prométhée | 30 150.36 Sm 1.24 Samarium | 31 151.96 Eu 1.13 Europium | 32 157.25 Gd 1.20 Gadolinium | 33 162.50 Tb 1.20 Terbium | 34 164.93 Dy 1.26 Dysprosium | 35 167.26 Ho 1.30 Holmium | 36 168.93 Er 1.29 Érubiolum | 37 173.04 Tm 1.28 Thulium | 38 174.97 Yb 1.24 Ytterbium | 39 175.04 Lu 1.26 Lutécium | | |
| 89 227 Ac 1.12 Actinium | 90 232.04 Th 1.24 Thorium | 91 231.04 Pa 1.22 Protactinium | 92 238.03 U 1.24 Uranium | 93 237 Np 1.22 Neptunium | 94 244 Pu 1.24 Plutonium | 95 243 Am 1.25 Americium | 96 247 Cm 1.20 Curium | 97 247 Bk 1.20 Berkélium | 98 251 Cf 1.20 Californium | 99 251 Es 1.20 Einsteinium | 100 257 Fm 1.20 Fermium | 101 264 Md 1.20 Mendelevium | 102 264 No 1.24 Nobelium | 103 264 Lr 1.20 Lawrencium | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Alcalins

Alcalino-terreux

Métaux

Métalloïdes

Non-métaux

Halogènes

Gaz rares

Lanthanides/Actinides

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|---------------------------------------|--|---|--------------------------------------|---|---------------------------------------|--|--------------------------------------|---|---------------------------------------|--|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|---|--------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| 37 79.904 Br 2.96 Brome | 38 79.904 Kr 2.30 Krypton | 39 79.904 Rb 0.89 Rubidium | 40 79.904 Sr 0.95 Strontium | 41 88.906 Y 1.19 Yttrium | 42 91.224 Zr 1.29 Zirconium | 43 92.906 Nb 1.45 Niobium | 44 95.94 Mo 1.55 Molybdène | 45 98 Tc 1.67 Technetium | 46 101.07 Ru 1.67 Ruthénium | 47 106.42 Rh 1.84 Rhodium | 48 106.42 Pd 1.85 Paladium | 49 107.87 Ag 1.83 Argent | 50 112.41 Cd 1.69 Cadmium | 51 114.82 In 1.49 Indium | 52 118.71 Sn 1.85 Étain | 53 121.76 Sb 1.98 Antimoine | 54 127.6 Te 2.15 Tellure | 55 127.6 I 2.33 Iode | 56 131.3 Xe 1.80 Xénon |
|-------------------------------------|---------------------------------------|--|---|--------------------------------------|---|---------------------------------------|--|--------------------------------------|---|---------------------------------------|--|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|---|--------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|

Z

nom

Symbol

Nom

| | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|---------------------------------------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|--|--|-------------------------------------|---|--------------------------------------|--|
| 89 227 Ac 1.12 Actinium | 90 232.04 Th 1.24 Thorium | 91 231.04 Pa 1.22 Protactinium | 92 238.03 U 1.24 Uranium | 93 237 Np 1.22 Neptunium | 94 244 Pu 1.24 Plutonium | 95 243 Am 1.25 Americium | 96 247 Cm 1.20 Curium | 97 247 Bk 1.20 Berkélium | 98 251 Cf 1.20 Californium | 99 251 Es 1.20 Einsteinium | 100 257 Fm 1.20 Fermium | 101 264 Md 1.20 Mendelevium | 102 264 No 1.24 Nobelium | 103 264 Lr 1.20 Lawrencium |
|-------------------------------------|---------------------------------------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|--|--|-------------------------------------|---|--------------------------------------|--|

Tableau 1.6. Électronégativités d'Allred-Rochow des éléments (source : [Joi15], composé et modifié d'après le code de [Gri09], sous les conditions de la L^AT_EX Project Publishing License, www.latex-project.org/lppl.txt)

1 4.3 2. Électronégativités de quelques molécules et ions

Les électronégativités moyennes et les charges partielles portées par les atomes dans une molécule et certains ions simples ou complexes sont données ci-dessous à titre d'exemples :

1) la molécule d'eau : avec $\chi^*(\text{H}) = 2,10$ et $\chi^*(\text{O}) = 3,50$, l'électronégativité de l'eau est : $\chi(\text{H}_2\text{O}) = 2,49$ et les charges partielles sont $\delta(\text{H}) = 0,2$ et $\delta(\text{O}) = -0,4$, valeurs qui sont différentes des valeurs calculées plus haut à partir du moment dipolaire. *Remarque* : les calculs *ab initio* donnent $-0,671$ sur l'oxygène et $0,335$ sur chaque hydrogène [Cha16], c'est-à-dire des valeurs plus proches des valeurs données plus haut que des valeurs données par le modèle de charges partielles !

2) le proton : H^+ hydraté, probablement par quatre molécules d'eau, soit H_9O_4^+ a une électronégativité $\chi(\text{H}_9\text{O}_4^+) = 2,621$;

3) l'ion hydroxyle OH^- : l'ion hydroxyle hydraté, probablement par trois molécules d'eau, soit H_7O_4^- , a une électronégativité $\chi(\text{H}_7\text{O}_4^-) = 2,334$;

4) l'ion chlorure : l'électronégativité du chlore est $\chi^*(\text{Cl}) = 2,83$, la charge portée par l'ion chlorure est $Z = -1$; l'électronégativité de l'ion chlorure est donc :

$$\chi(\text{Cl}^-) = \frac{\sqrt{2,83} - 1,36}{1/\sqrt{2,83}} = 0,5421$$

5) l'ion sulfate : l'électronégativité du soufre est $\chi^*(\text{S}) = 2,48$, celle de l'oxygène $\chi^*(\text{O}) = 3,50$; la charge de l'ion sulfate est $Z = -2$. L'électronégativité de l'ion sulfate est donc :

$$\chi(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{\sqrt{2,48} + 4\sqrt{3,50} - 1,36 \times 2}{\frac{1}{\sqrt{2,48}} + 4\frac{1}{\sqrt{3,50}}} = 2,2856$$

Les charges partielles $\delta(\text{S})$ et $\delta(\text{O})$ portées respectivement par l'ion S(VI) central et par chacun des quatre atomes d'oxygène O(-II) sont donc telles que :

$$\chi(\text{S}) = \chi^*(\text{S}) + k\sqrt{\chi^*(\text{S})}\delta(\text{S}) \quad [1.17]$$

$$\chi(\text{O}) = \chi^*(\text{O}) + k\sqrt{\chi^*(\text{O})}\delta(\text{O}) \quad [1.18]$$

d'où $\delta(\text{S}) = -0,091$ et $\delta(\text{O}) = -0,47725$. La charge globale est bien : $\delta(\text{S}) + 4\delta(\text{O}) = -0,091 - 4 \times 0,47725 = -2$. L'atome de soufre central porte une charge *négative*, chacun des quatre atomes d'oxygène ayant apporté $1,523$ charge négative à l'atome de soufre. C'est dire le caractère fortement covalent de la liaison S-O, ce qui explique que la sulfatoréduction ne peut être réalisée que par des bactéries disposant d'un équipement enzymatique particulièrement performant. Les charges partielles sont donc très différentes des charges nominales.

EXERCICE 1.2.– Calculer l'électronégativité du groupement NO_3^- et la répartition des charges partielles sur l'azote et l'oxygène connaissant $\chi^*(\text{N}) = 3,07$ et $\chi^*(\text{O}) = 3,50$.

SOLUTION 1.2.

$$\chi(\text{NO}_3^-) = \frac{\sqrt{3,07} + 3\sqrt{3,50} - 1,36}{\frac{1}{\sqrt{3,07}} + 3\frac{1}{\sqrt{3,5}}} = 2,7616$$

$$\chi(\text{N}) = \chi^*(\text{N}) + k\sqrt{\chi^*(\text{N})}\delta(\text{N})$$

$$\chi(\text{O}) = \chi^*(\text{O}) + k\sqrt{\chi^*(\text{O})}\delta(\text{O})$$

Après transfert des charges, $\chi(\text{N}) = \chi(\text{O}) = \chi(\text{NO}_3^-)$, d'où :

$$\delta(\text{N}) = \frac{2,7616 - 3,07}{1,36 \times \sqrt{3,07}} = -0,1294$$

$$\delta(\text{O}) = \frac{2,7616 - 3,5}{1,36 \times \sqrt{3,5}} = -0,2920$$

On a bien : $\delta(\text{N}) + 3\delta(\text{O}) = -1$.

1.4.4. Application du modèle de charges partielles aux formes des cations dans l'eau

La charge électrique nominale des cations varie de +1 à +8, certains d'entre eux pouvant présenter plusieurs états d'oxydation, par exemple Fe(II)/Fe(III), Cr(III)/Cr(VI), tandis que l'électronégativité des atomes libres constituant ces cations varie de 0,86 pour Fr(I) à 3,07 pour N(V).

La figure 1.7 permet de classer les cations suivant leur charge électrique nominale et l'électronégativité de l'atome libre, de façon analogue au diagramme de potentiel ionique de Goldschmidt (figure 1.6).

Les cations se répartissent ainsi :

- les cations conjugués de bases fortes (groupe I) sont en bas à gauche : on y trouve les alcalins et le baryum ; ces cations restent sous forme hydratée, complexe aquo- dans tout le domaine de pH de stabilité de l'eau ; les molécules d'eau de leur sphère d'hydratation, étant très faiblement retenues, s'échangent très rapidement avec les molécules d'eau environnantes ;

– les cations donnant des oxyanions conjugués d’acides forts sont en haut à droite (groupe V) ; on y trouve l’azote N(V), le soufre S(VI), le chlore Cl(VII) ; ces cations restent sous forme de complexe oxo- respectivement nitrate, sulfate, perchlorate, etc. sans un seul proton dans la première sphère d’hydratation, dans tout le domaine de pH de stabilité de l’eau.

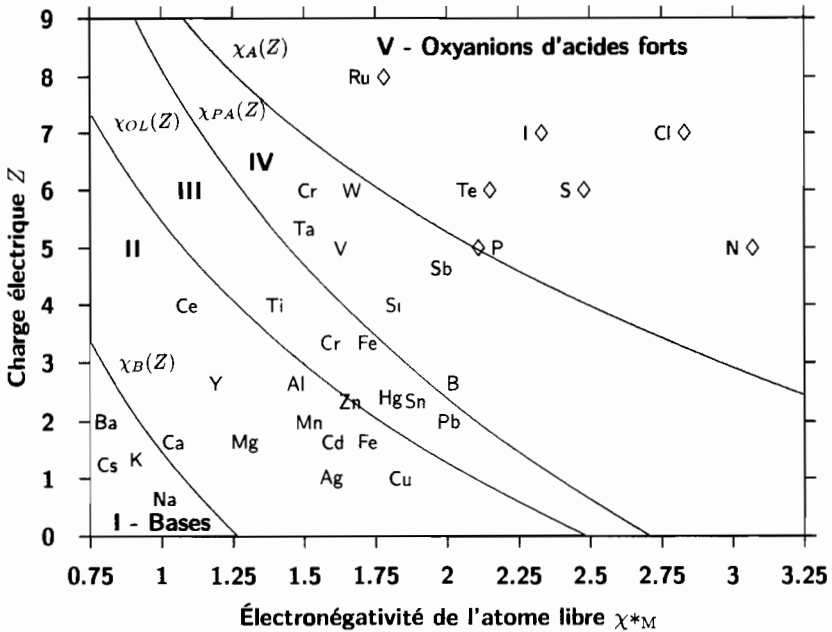


Figure 1.7. Place des cations suivant leur charge nominale et l'électronégativité d'Allred-Rochow de l'atome libre (source : [JHL94], modifié). Les courbes qui séparent les groupes I, II, III, IV et V sont définies par des seuils critiques d'affinité du proton pour la sphère d'hydratation du cation ou pour le solvant [JHL94, p. 233 sqq.].

Entre ces deux groupes se situent les cations ayant un caractère amphotère :

- les cations du groupe II sont hydratés et ne perdent un proton (olation) qu'à pH très élevé. Ils donnent des hydroxydes et des oxyhydroxydes ;
- les cations du groupe III perdent plus facilement des protons, et donnent des oxyhydroxydes et des oxydes ;
- les cations du groupe IV donnent des oxydes.

Par exemple, Na^+ est soluble dans tout le domaine de pH, Ca^{2+} et Fe^{2+} peuvent précipiter sous forme de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Al^{3+} , à la limite des groupes II et III, peut donner un hydroxyde, la gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou des oxyhydroxydes, le diaspore et la boehmite, de même formule chimique AlOOH , mais pas d'oxyde⁹. Dans le groupe III, Fe(III) peut donner des oxyhydroxydes, la goethite, la lépidocrocite et la ferroxhyte, de même formule chimique FeOOH , des oxydes, la maghémite et l'hématite, de même formule chimique Fe_2O_3 , mais pas d'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ¹⁰. Dans le groupe IV, Si(IV) donne des oxydes (SiO_2 , quartz, calcédoine), mais pas d'oxyhydroxyde ni d'hydroxyde; P(V), à la limite des groupes IV et V, est un polyacide, avec HPO_4^{2-} et H_2PO_4^- comme formes dominantes.

1.4.5. L'interaction hydrophobe et le rôle biologique de l'eau

L'eau s'organise différemment vis-à-vis des molécules hydrophobes, telles le méthane, pour constituer un réseau autour d'elles, les emprisonnant dans une cage; cela constitue les clathrates. L'organisation des micelles, des liposomes et des membranes biologiques résulte de cette interaction entre l'eau et les molécules amphiphiles [Ger95]. Les macromolécules biologiques comportent des sites hydrophobes qui forcent la molécule à se replier en des points précis liés à la présence de certains acides aminés. L'eau joue donc un rôle fondamental dans la structure tridimensionnelle des protéines et l'interaction protéine-substrat. Même si seules une à deux couches d'eau sont modifiées au contact des surfaces solides, des ions dissous ou des protéines, les interactions *via* le réseau tridimensionnel des liaisons hydrogène, les forces de van der Waals et les interactions hydrophobes s'exercent à plus longue distance. Cela joue dans le milieu vivant, mais aussi dans les solutions aqueuses où des enzymes sont libérées par les êtres vivants, microflore ou racines, ou lors de leur mort. L'eau a pu ainsi être qualifiée de « constituant chimique unique » [Fra79] et de « constituant biologique oublié ». L'interaction hydrophobe détermine la *mouillabilité* des sols, qui est étudiée dans le chapitre 2.

1.4.6. Le potentiel osmotique

La présence de sels dissous modifie les propriétés de l'eau. Alors que l'activité de l'eau est égale à 1 dans l'eau pure, elle diminue lorsque la concentration en électrolytes augmente. C'est l'effet osmotique : les ions étant hydratés, les molécules d'eau passent

9. Le corindon Al_2O_3 ne se forme pas directement par précipitation en solution.

10. La bernallite $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est une rareté, et beaucoup d'auteurs écrivent la précipitation de Fe(III) sous forme $\text{Fe}(\text{OH})_3$, amorphe ou pas, par raccourci de langage, en l'absence d'information sur la nature de la phase solide qui précipite, attitude à décourager.

plus difficilement en phase vapeur – d’où l’élévation du point d’ébullition – ou en phase solide – d’où l’abaissement du point de congélation.

Cela se traduit par une diminution de l’énergie libre moyenne de l’eau, c’est-à-dire du potentiel chimique de l’eau. Le *potentiel osmotique* est défini comme la diminution du potentiel chimique de l’eau :

$$\psi_{osmo} = \mu_{w,l} - \mu_{w,l}^0 \quad [1.19]$$

Par définition de l’activité de l’eau, on a :

$$\mu_{w,l} = \mu_{w,l}^0 + RT \ln a_w \quad [1.20]$$

d’où la relation entre le potentiel osmotique et l’activité de l’eau :

$$\psi_{osmo} = RT \ln a_w \quad [1.21]$$

Le potentiel osmotique peut être déduit directement de mesures de pression de vapeur saturante :

$$a_w = \frac{p_w}{p_w^0} \quad [1.22]$$

où p_w est la pression de vapeur saturante en équilibre avec la solution, et p_w^0 la pression de vapeur saturante en équilibre avec l’eau pure à la même température. Comme tout sel dissous retient l’eau, l’activité de l’eau est inférieure à 1, et le potentiel osmotique est négatif. Le potentiel osmotique s’exprime donc dans la même unité que RT , c’est-à-dire en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ si la référence choisie est la mole d’eau, et en $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ si la référence est le kilogramme d’eau.

Le potentiel osmotique peut aussi être déduit de mesures d’abaissement du point de congélation [BP79] :

$$\psi_{osmo} = -\frac{L\Delta T}{T^0} \quad [1.23]$$

où T^0 est le point de congélation de l’eau pure ($T^0 = 273,15 \text{ K}$), T le point de congélation de la solution ($T = T^0 + \Delta T$), ΔT l’abaissement du point de congélation et L l’enthalpie de congélation de l’eau pure. On a $L \equiv \Delta H_{f,l}(T^0) - \Delta H_{f,gl}(T^0)$, $L \simeq 6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (tableau 1.2), où les indices l et gl désignent respectivement l’eau pure liquide et l’eau pure glace I_h , les enthalpies étant prises à 0°C .

Connaissant la composition de la solution, le potentiel osmotique peut être calculé, de même que l’activité de l’eau. Une relation statistique ajustée sur des solutions de NaCl et des mesures de pression de vapeur saturante [BP79 ; Hel69] est :

$$\ln a_w = -\frac{M_w}{1000} \nu_{\pm} I\Phi \quad [1.24]$$

où Φ est le coefficient osmotique, I la force ionique (voir équation [1.36]). Φ est une fonction polynomiale de \sqrt{I} , qui varie peu avec la température et vaut 0,935 pour $I = 1$ M, 0,983 pour $I = 2$ M et 1,050 pour $I = 3$ M.

1.4.7. L'équation de Gibbs-Duhem

Les variations de potentiel chimique de l'eau sont reliées aux variations des potentiels chimiques des sels dissous par l'équation de Gibbs-Duhem :

$$n_w d\mu_w + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad [1.25]$$

où i indexe les solutés et w le solvant. Des mesures d'activité de l'eau dans des solutions de concentrations variables donnent ainsi accès au potentiel chimique du soluté [RS70].

1.4.8. L'activité des sels dissous

L'activité se définit donc à partir de l'équation de Lewis :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad [1.26]$$

où μ_i° est le potentiel chimique standard du soluté i . L'activité du soluté peut être déduite de mesures de l'activité de l'eau par intégration de l'équation de Gibbs-Duhem. La concentration peut être mesurée par analyse chimique. Pour les électrolytes dissociés, comme KCl, ce qui est accessible expérimentalement, c'est en fait l'activité moyenne du sel, puisque l'on ne peut pas réaliser physiquement l'addition d'un cation sans celle d'un anion, étant donné qu'il faut maintenir la neutralité électrique :

$$a_{\pm KCl} = \sqrt{a_{K^+} \cdot a_{Cl^-}} \quad [1.27]$$

Les mesures des énergies de réaction (calorimétrie, électrochimie) donnent accès aux activités moyennes. Dans les conditions des sols et de la surface de la Terre, la pression et la température varient peu localement. À l'équilibre chimique local, c'est donc l'énergie libre de Gibbs qui est minimale, selon le second principe de la thermodynamique :

$$\sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i = 0 \quad [1.28]$$

où ν_i est le coefficient stœchiométrique du constituant i dans la réaction à l'équilibre. En remplaçant μ_i par son expression suivant l'équation [1.26], on obtient :

$$\sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_{i=1}^n \ln a_i = 0 \quad [1.29]$$

et on retrouve l'équation dite de la *loi d'action de masses*, qui est en fait une *loi d'action des activités* :

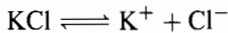
$$\ln \prod_{i=1}^n a_i = - \frac{\sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i^\circ}{RT} \quad [1.30]$$

Le terme de droite s'identifie à la constante d'équilibre :

$$\log K = - \frac{\sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i^\circ}{(\ln 10)RT} \quad [1.31]$$

Les constantes d'équilibre, comme les activités, sont sans dimension.

Par exemple, l'équilibre entre la sylvite KCl et la solution conduit à :



et à l'équilibre :

$$\frac{a_{\text{K}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{KCl}}} = K_{\text{sp, sylvite}} \quad [1.32]$$

où $K_{\text{sp, sylvite}}$ est le *produit de solubilité* de la sylvite.

Cette équation fait apparaître au numérateur le carré de l'activité moyenne du sel définie par l'équation [1.27] et au dénominateur l'activité de la sylvite, c'est-à-dire du solide. Or, si le solide est pur et à l'état standard, c'est-à-dire si le sel qui se dissout et précipite à l'équilibre est la sylvite cristallisée dans le système cristallin connu, avec ses paramètres de maille standard, tels que déterminés par cristallographie, donc *pure, non déformée par la tectonique*, etc., alors l'énergie du réseau est constante et l'énergie interne aussi. L'activité est donc égale à 1 suivant la définition même de l'activité par Lewis : l'activité d'une phase solide condensée pure est égale à 1. L'équation [1.32] se simplifie donc :

$$a_{\pm}^2 \equiv a_{\text{K}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = K_{\text{sp, sylvite}} \quad [1.33]$$

Ce qui est donc constant à l'équilibre, c'est l'activité moyenne du sel.

1.4.9. Les coefficients d'activité

Les énergies libres, donc les activités moyennes, sont rarement directement mesurables. Les analyses chimiques donnent accès aux concentrations, car elles reposent

sur des pesées. Cela conduit à définir les coefficients d'activité¹¹ :

$$\gamma_i = \frac{a_i}{m_i/1} \quad [1.34]$$

Du fait que les forces de Coulomb s'exercent à longue distance, les ions interagissent entre eux et avec les molécules d'eau. Il y a donc des interactions ions/dipôle, dipôle/dipôle, ions/ions. De ce fait, les solutions d'électrolyte dévient fortement de l'idéalité : même en solution très diluée ($\approx 10^{-5}$ M), on ne peut pas assimiler activité et concentration.

Ce que l'on sait, c'est que les interactions ci-dessus décroissent avec la distance entre les ions. À la limite, les coefficients d'activité tendent vers 1 quand tous les m_i tendent simultanément vers zéro.

La neutralité électrique de la solution impose que :

$$\sum_i z_i m_i = 0 \quad [1.35]$$

On appelle force ionique de la solution la grandeur I :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i \quad [1.36]$$

EXERCICE 1.3.– *Exemples de calculs de force ionique : calculer la force ionique d'une solution de KCl, de K_2SO_4 et de $CaSO_4$ de concentration m .*

SOLUTION 1.3.

– Sels 1/1 : la force ionique I , toujours positive, s'identifie avec la concentration pour les sels 1/1, tels que KCl : $I = m_i$;

– Sels 2/1 : pour un sel 2/1 tel que K_2SO_4 , on a :

$$I = \frac{1}{2} [(+1)^2(2m_i) + (-2)^2m_i] = 3m_i$$

– Sels 2/2 : pour un sel 2/2 tel que $CaSO_4$, on a :

$$I = \frac{1}{2} [(+2)^2m_i + (-2)^2m_i] = 4m_i$$

11. Dans l'équation [1.34], le terme 1 au dénominateur, pris dans la même unité que m_i , par exemple $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, sert uniquement à ce que le dénominateur soit sans dimension, comme le numérateur. En conséquence, les coefficients d'activité sont sans dimension, mais la valeur numérique des activités dépend de l'échelle choisie pour les concentrations, molalité, molarité, etc.

La force ionique est additive.

La force ionique tend vers zéro¹² si et seulement si *tous* les m_i tendent vers zéro ; simultanément, tous les γ_i tendent vers 1, donc tous les $\ln \gamma_i$ tendent vers zéro.

Aucune loi thermodynamique ne donne la forme de la variation de $\ln \gamma_i$ quand I tend vers zéro. Les lois utilisées reposent sur une modélisation extrathermodynamique des forces électrostatiques (voir section 1.5).

En introduisant la définition [1.34], la relation d'équilibre [1.33] devient :

$$a_{\pm KCl}^2 \equiv \gamma_{K^+} m_{K^+} \cdot \gamma_{Cl^-} m_{Cl^-} = K_{sp, \text{ sylvite}} \quad [1.37]$$

Connaissant les concentrations m_{K^+} et m_{Cl^-} données par l'analyse chimique, on voit que ce qui est accessible à l'analyse est le coefficient d'activité moyen du sel tel que :

$$\gamma_{\pm, KCl}^2 = \gamma_{K^+} \cdot \gamma_{Cl^-} \quad [1.38]$$

Il se trouve que K^+ et Cl^- ont la même charge électrique et le même rayon ionique, et que leurs mobilités en solution sont très voisines. C'est pour cette raison que l'on utilise KCl comme sel pour les jonctions dans les électrodes de référence : les potentiels de jonction liquide sont négligeables. Suivant la convention, extrathermodynamique, de MacInnes, les coefficients d'activité de K^+ et Cl^- sont supposés égaux, ce qui donne accès aux coefficients d'activité individuels :

$$\gamma_{K^+} = \gamma_{Cl^-} = \gamma_{pm, KCl} \quad [1.39]$$

De proche en proche, on peut donc calculer tous les coefficients d'activité individuels à partir des coefficients d'activité moyens, par exemple :

$$\gamma_{Na^+} = \frac{\gamma_{\pm, NaCl}}{\gamma_{Cl^-}} = \frac{\gamma_{\pm, NaCl}}{\gamma_{\pm, KCl}} \quad [1.40]$$

Toutes les définitions et équations ci-dessus, à l'exception de la convention de MacInnes, sont fondées sur la thermodynamique chimique et indépendantes d'une hypothèse particulière sur la nature des forces, ou même de l'existence des atomes. Pour calculer les coefficients d'activité, il faut en revanche expliciter les interactions ion/ion, ion/dipôle, dipôle/dipôle, c'est-à-dire tenir compte de l'existence des atomes, ions, molécules, et des forces d'interaction en solution, et donc des propriétés très particulières de l'eau.

12. En fait, le minimum de I pour l'eau pure est : $I = \frac{1}{2} ((+1)^2[H^+] + (-1)^2[OH^-])$, soit, puisque $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ M}$, $I = 10^{-7} \text{ M}$ à 25 °C.

1.5. Le calcul des coefficients d'activité

La déviation vis-à-vis de l'idéalité est forte même dans les solutions diluées, du fait que les charges électriques portées par les ions exercent des interactions sur les autres ions et les dipôles de l'eau à longue distance. Des hypothèses extrathermodynamiques sont nécessaires pour expliciter ces interactions. Les lois et paramètres sont inclus dans des logiciels libres, dont le code source est accessible. Les théories de Debye et Hückel, de Pitzer et plus récemment la théorie d'interaction spécifique (SIT = *Specific Interaction Theory*) sont ainsi incluses dans différents logiciels de géochimie des solutions tels que le logiciel Phreeqc (pH *redox equilibria* réécrit en langage C) [PA13].

1.5.1. Les théories de Debye-Hückel

La théorie de Debye et Hückel (1923) consiste à résoudre l'équation de Poisson-Boltzmann de la même façon que Gouy et Chapman l'avaient fait indépendamment en 1912 dans leur théorie de la double couche diffuse au contact d'une surface électrique chargée (électrode, surface minérale). La différence réside dans les conditions aux limites : plane pour un solide, sphérique pour un ion.

Au départ, c'est une théorie rigoureuse qui conduit à une expression simple ne faisant appel à aucun paramètre ajustable, puis, dans une deuxième théorie, Debye et Hückel tiennent compte de la répulsion entre ions à courte distance et introduisent une « distance de plus proche approche des ions » $\overset{\circ}{a}$; les résultats sont en meilleur accord avec les mesures (tableau 1.7), mais ce paramètre n'est pas mesurable et il faut donc l'ajuster. L'ajustement conduit à des valeurs différentes dans des solutions de sels simples (NaCl, KCl, etc.). Mais la valeur ajustée dépendant de la nature du sel, que faire dans un mélange de sels différents ?

| Expression | Paramètres | Domaine de validité |
|--|--------------------------------|----------------------------------|
| $\log \gamma_i = -A_\gamma z_i^2 \sqrt{I}$ | z_i | $I < 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ |
| $\log \gamma_i = \frac{-A_\gamma z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \overset{\circ}{a}_i B_\gamma \sqrt{I}}$ | $z_i, \overset{\circ}{a}_i$ | $I < 2 \times 10^{-2} \text{ M}$ |
| $\log \gamma_i = \frac{-A_\gamma z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \overset{\circ}{a}_i B_\gamma \sqrt{I}} + CI$ | $z_i, \overset{\circ}{a}_i, C$ | $I < 2 \text{ M}$ |

Tableau 1.7. Les lois de Debye-Hückel et leurs domaines de validité. I est la force ionique de la solution. Les paramètres A_γ et B_γ sont des fonctions explicites de la température, de la masse volumique et de la constante diélectrique de l'eau pure. À 25 °C, $A_\gamma = 0,5095$, $B_\gamma = 0,3284$, le paramètre $\overset{\circ}{a}_i$ étant en Å, et $C = 0,041 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, ajusté sur des solutions de NaCl [Hel69].

Pratiquement, le paramètre $\overset{\circ}{a}$ a été traité comme une caractéristique de l'ion i considéré, donc noté $\overset{\circ}{a}_i$. Or, comme souligné par Scatchard [Sca76], si $\overset{\circ}{a}$ n'est pas le même pour tous les ions, alors il n'existe de $\overset{\circ}{a}$ pour aucun ion ! La résolution de l'équation différentielle de Poisson-Boltzmann suppose en effet qu'il existe une valeur moyenne de plus proche approche des ions, unique. Au fil des années, la théorie s'est ainsi alourdie et est devenue de plus en plus empirique, en même temps que les hypothèses de base étaient peu à peu oubliées. Comme, heureusement, des approximations se compensent partiellement, les deux premières lois de Debye-Hückel conduisent à des résultats satisfaisants en solution diluée. En solution concentrée, cela n'est pas le cas, et un terme supplémentaire a été introduit, calé sur NaCl, qui domine la géochimie des saumures. Ce terme conduit à ce que les coefficients d'activité passent par un minimum puis augmentent à nouveau. Cette augmentation résulte de l'effet osmotique : de plus en plus de molécules d'eau sont dans la sphère d'hydratation des ions. À la limite, on a de l'eau dans du sel, et plus du sel dans de l'eau. Les conditions de validité des différentes lois de Debye-Hückel sont présentées dans le tableau 1.7.

1.5.2. Le modèle de Pitzer

Le modèle de Pitzer [Pit73 ; Pit91 ; PM73] a été développé pour les solutions concentrées d'électrolytes forts, c'est-à-dire entièrement dissociés. Pitzer considère le produit $b = \overset{\circ}{a}B_\gamma$ comme constant, tel que : $b \equiv \overset{\circ}{a} B_\gamma = 1,5$, modifie le terme limite de Debye-Hückel et le complète avec un développement en série en fonction des concentrations des espèces aqueuses, chargées ou neutres. Le point de départ est l'expression de l'énergie d'excès de mélange :

$$\frac{G^{ex}}{RT} = f(I) + \sum_i \sum_j \lambda_{i,j}(I)m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{i,j,k} m_i m_j m_k \quad [1.41]$$

où $f(I)$ est le terme de Debye-Hückel, avec une pente $A_\phi = \frac{1}{3}A_\gamma$ dans laquelle intervient le paramètre b . Ce terme est complété par un développement en série, dit du viriel de Clausius, du latin *vis, viris* signifiant « force ». Le deuxième terme est proportionnel au produit des concentrations deux à deux et représente les interactions spécifiques entre deux espèces. Le facteur de proportionnalité dépend légèrement de la force ionique. Le troisième terme représente les interactions entre trois espèces, deux cations et un anion, ou deux anions et un cation, les interactions entre trois espèces de même charge étant considérées comme négligeables. Le facteur de proportionnalité est considéré comme constant.

L'expression du coefficient d'activité individuel est obtenue en dérivant partiellement l'énergie d'excès de mélange par rapport à la concentration m_i , soit :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i &= \frac{-A_\gamma z_i^2}{3} \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) \right) \\ &+ 2 \sum_j \lambda_{i,j}(I) m_j + \frac{z_i^2}{2} \sum_j \sum_k \lambda'_{j,k} m_j m_k \\ &+ 3 \sum_j \sum_k \mu_{j,k} m_j m_k \end{aligned} \quad [1.42]$$

où :

$$\lambda'_{j,k} = \frac{\partial \lambda_{j,k}}{\partial I} \quad [1.43]$$

Bien que l'expression semble compliquée, le calcul est direct, car il ne s'agit que d'équations linéaires. Le modèle de Pitzer donne de bons résultats jusqu'à des concentrations très élevées, de l'ordre de $I = 3$ m. Les coefficients d'interaction entre cations et anions peuvent être mesurés dans des solutions pures d'électrolytes, par exemple de NaCl. Les interactions entre cations ou entre anions, ou les interactions d'ordre 3 nécessitent l'étude de mélanges ternaires. Pratiquement, les paramètres du modèle de Pitzer sont actuellement disponibles pour Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{B}(\text{OH})_3$, Li^+ , Br^- . Cela permet de traiter l'eau de mer et les solutions salées, mais ni la silice, ni l'aluminium, ni les réactions d'oxydoréduction. La logique sous-jacente est qu'en général, l'aluminium est mobile en conditions acides, qui se rencontrent dans des eaux douces et pas dans les solutions concentrées ; mais ce n'est pas le cas dans les sols sulfatés acides, lors de la réoxydation des sulfures, comme dans les mangroves ou les terriils de mines de sulfures.

1.5.3. La théorie d'interactions spécifiques (SIT)

La théorie d'interactions spécifiques (SIT) est fondée sur des idées de Brønsted, développées par Guggenheim et Scatchard bien avant le modèle de Pitzer, qui ont été réactualisées récemment. De la même façon que dans le modèle de Pitzer, le paramètre ${}^{\circ} B_\gamma$ est fixé constant et égal à 1,5 et les interactions en solutions concentrées sont prises en compte dans un développement en série :

$$\ln \gamma_i = \frac{-A_\gamma z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 1,5\sqrt{I}} + \sum_j \epsilon_{i,j}(I) m_j \quad [1.44]$$

où $\epsilon_{i,j}$ est le coefficient d'interaction spécifique, qui dépend de la température, mais ne dépend que peu de la force ionique [Lem+13].

D'après [GP97], le modèle de Pitzer est surparamétré, c'est-à-dire que les paramètres ne sont pas indépendants et qu'il n'y a pas une solution unique pour ajuster les paramètres aux données expérimentales, mesurées dans des solutions pures, puis dans des mélanges binaires (par exemple KCl/NaCl), qu'on puisse ensuite utiliser dans des solutions plus complexes. Pour les applications pratiques, les modèles de Pitzer et SIT sont considérés comme équivalents jusqu'à des forces ioniques de 3 à 4 M.

1.5.4. Mise en œuvre pratique des modèles de calcul des coefficients d'activité

Les trois modèles, loi de Debye-Hückel étendue, Pitzer et SIT, sont incorporés dans le logiciel de géochimie des eaux Phreeqc (pH *redox equilibria* en langage C) [PA13], héritier de Phreeqe (pH *redox equilibria* en Fortran) et d'une lignée de programmes développés par [Hel+70].

Phreeqc est libre de droits et a été développé par l'US Geological Survey et l'Université d'Amsterdam¹³ avec des compléments développés à l'Université de Poitiers (UMR HYDRASA, Philippe Vieillard) pour l'utilisation de SIT.

En fait, il y a un noyau d'équations commun, qui résout les équations de bilan de masse pour chaque élément en solution et calcule les proportions de chaque élément sous ses différentes formes : ion simple, paires d'ions, acides faibles et bases faibles, différents états d'oxydation. Des équations spécifiques calculent les coefficients d'activité selon les lois suivantes :

- la loi de Debye-Hückel étendue si on fait appel à la base de données phreeqc.dat ;
- le modèle de Pitzer, si on fait appel à la base de données pitzer.dat ;
- le modèle SIT, si on fait appel à la base de données sit.dat.

La base de données phreeqc.dat contient les paramètres pour 26 éléments, la base de données pitzer.dat, pour 16 éléments, tandis que la base de données sit.dat contient les paramètres pour 56 éléments, y compris les radionucléides et aussi quelques complexants organiques que l'on peut trouver dans les sols (citrate, oxalate, etc.). D'autres bases de données sont plus complètes pour les composés organiques et les éléments

13. Le source est disponible, et le programme peut même être utilisé librement à des fins commerciales, par exemple par des bureaux d'étude de l'environnement, sous la seule condition de citer la source, et de ne pas incriminer les auteurs si on s'en sert mal !

traces. Il est toujours possible de modifier les bases de données pour ajuster les paramètres en fonction des progrès de la recherche, mais c'est à chacun de vérifier que les paramètres utilisés sont pertinents.

La première utilisation des corrections d'activité est l'extrapolation à force ionique nulle des données expérimentales [Gre+13]. En effet, les mesures sont plus stables à force ionique élevée, car l'eau pure est un isolant et conduit mal le courant, si bien que les mesures de pH et p_e sont plus stables à force ionique élevée. Il est recommandé d'utiliser la même loi que celle qui a été utilisée pour cette extrapolation. C'est cette extrapolation, qui donne les valeurs des constantes d'équilibre « thermodynamiques » et non pas « apparentes », que l'on trouve dans les bases de données. Depuis deux décennies, le modèle SIT a fait l'objet d'un travail coopératif international, pour mettre à disposition des bases de données thermodynamiques (*Thermodynamic database project*, TDB), financé par l'Agence de l'énergie nucléaire de l'OCDE, sur le fer [Lem+13] et les éléments radioactifs notamment. Cela est justifié pratiquement par le fait que beaucoup de pays stockent des déchets radioactifs à longue période dans des conteneurs en acier.

Une complication intervient pour les électrolytes faibles, c'est-à-dire non entièrement dissociés. Outre les ions simples, il existe des paires d'ions en solution, telles que KCl^0 , KSO_4^- , etc. Ces paires d'ions sont traitées classiquement comme des acides ou bases faibles, caractérisés chacun par une constante d'équilibre, qui varie avec la température. La formation de ces paires d'ions associe des ions de charges opposées et diminuent donc la force ionique. Il faut donc procéder par itération :

- on suppose tous les ions libres ;
- on calcule une première valeur de la force ionique ;
- on en déduit les valeurs des coefficients d'activité ;
- on calcule la proportion des paires d'ions et des ions libres ;
- on obtient une nouvelle valeur, plus petite, de la force ionique ;
- on itère jusqu'à convergence de la force ionique.

Chaque fois que l'on considère une nouvelle paire d'ions, on ajoute une équation de plus, avec une constante d'équilibre connue, donc le système reste toujours mathématiquement soluble, mais le temps de calcul augmente.

1.5.5. Exemples d'application des calculs d'activité

Le résultat final est la valeur des activités des éléments en solution à partir desquelles Phreeqc calcule les indices de saturation SI des solutions par rapport aux minéraux qui peuvent se dissoudre ou précipiter.

1.5.5.1. Exemple d'une eau de source sur granite

Une eau de source sur granite à Fougères (tableau 1.8) est acide, issue de sols bruns acides sur graniodiorite.

```

TITLE Bourrié.-- data.
SOLUTION_F8 (3 février 1978)
SOLUTION 1 sample-146
temp      7.80
pH        5.82
units     mol/L
Al        0.000017
K         0.000008
Na        0.000977
Ca        0.000025
Mg        0.000057
Si        0.000319
N(5)     0.000003  # nitrate
S(6)     0.000052  # sulfate
Cl        0.000933  # chlorure
Alk       0.000160  # alcalinité

```

Tableau 1.8. *Composition d'une eau de source sur granite à Fougères (Massif armoricain)*

Les sols sont développés sur un limon d'altération en mélange partiel avec des apports loessiques. Le sol est peu épais et les sources sortent au contact des horizons profonds et de l'arène granitique. Le temps de trajet de l'eau dans les sols est de quelques mois, et les eaux sont peu tamponnées thermiquement, si bien que la température de l'eau est froide en hiver, ici 7,8 °C. Les eaux de pluie apportent un peu de chlorure de sodium, si bien que les concentrations en chlorure et en sodium sont quasi identiques. Cela implique que l'hydrolyse du feldspath plagioclase $\text{Si}_3\text{AlO}_8\text{Na}$ contribue d'une façon négligeable à la concentration en sodium, du fait que ce minéral étant facilement altérable, tous les plagioclases sodiques ont disparu. La concentration en potassium est faible et en fait contrôlée par le cycle biologique, la libération de K^+ par la dégradation des feuilles et des racines mortes, la récréation sur les feuilles, les pluviollessivats et l'absorption de K^+ par les racines. En hiver, la végétation est au repos, mais il ne fait pas très froid, sous climat atlantique : les gelées sont rares, peu prolongées, et l'activité biologique est ralentie, mais pas complètement arrêtée. La présence d'aluminium dissous est due à l'acidité. Il n'y a pas d'aluminium dans l'eau de pluie, donc Al vient de l'altération des minéraux du granite et de la formation des sols. La question qui se pose est : quel est le minéral qui contrôle Al en solution, et qui se forme dans les sols ? Il y a deux candidats possibles, la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ et la kaolinite $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Les facteurs d'équilibre sont le pH, les concentrations en Al et Si. La silice dissoute est présente sous forme d'une molécule neutre $\text{Si}(\text{OH})_4$ mais Al

peut se présenter sous différentes formes en fonction du pH (figures 1.5 et 1.6). Il faut donc calculer la distribution de l'aluminium sous ses différentes formes pour obtenir l'activité de l'aluminium et calculer les indices de saturation par rapport à la gibbsite et la kaolinite.

Le calcul montre que la force ionique est assez petite, $I = 1,33 \times 10^{-3} \text{ M}$, mais que les corrections de non-idéalité sont nécessaires. La distribution des espèces aqueuses est donnée dans le tableau 1.9. Le calcul est fait ici avec le modèle de Debye-Hückel et en considérant des paires d'ions.

| -----Distribution of species----- | | | | | |
|-----------------------------------|-----------|-----------|--------------|--------------|-----------|
| Species | Molality | Activity | Log Molality | Log Activity | Log Gamma |
| H+ | 1.572e-06 | 1.514e-06 | -5.804 | -5.820 | -0.016 |
| OH- | 1.650e-09 | 1.586e-09 | -8.782 | -8.800 | -0.017 |
| H2O | 5.551e+01 | 9.999e-01 | 1.744 | -0.000 | 0.000 |
| Al | 1.700e-05 | | | | |
| AlOH+2 | 6.697e-06 | 5.712e-06 | -5.174 | -5.243 | -0.069 |
| Al(OH)2+ | 5.810e-06 | 5.583e-06 | -5.236 | -5.253 | -0.017 |
| Al+3 | 3.903e-06 | 2.781e-06 | -5.409 | -5.556 | -0.147 |
| AlSO4+ | 3.149e-07 | 3.026e-07 | -6.502 | -6.519 | -0.017 |
| Al(OH)4- | 1.467e-07 | 1.410e-07 | -6.834 | -6.851 | -0.017 |
| Al(OH)3 | 1.306e-07 | 1.306e-07 | -6.884 | -6.884 | 0.000 |
| Al(SO4)2- | 3.988e-10 | 3.833e-10 | -9.399 | -9.417 | -0.017 |
| AlHSO4+2 | 4.264e-14 | 3.637e-14 | -13.370 | -13.439 | -0.069 |
| C(4) | 7.747e-04 | | | | |
| CO2 | 6.324e-04 | 6.326e-04 | -3.199 | -3.199 | 0.000 |
| HCO3- | 1.421e-04 | 1.366e-04 | -3.847 | -3.864 | -0.017 |
| MgHCO3+ | 7.716e-08 | 7.416e-08 | -7.113 | -7.130 | -0.017 |
| NaHCO3 | 7.212e-08 | 7.215e-08 | -7.142 | -7.142 | 0.000 |
| CaHCO3+ | 2.626e-08 | 2.525e-08 | -7.581 | -7.598 | -0.017 |
| CO3-2 | 3.216e-09 | 2.750e-09 | -8.493 | -8.561 | -0.068 |
| MgCO3 | 9.759e-11 | 9.762e-11 | -10.011 | -10.010 | 0.000 |
| CaCO3 | 7.882e-11 | 7.885e-11 | -10.103 | -10.103 | 0.000 |
| NaCO3- | 1.993e-11 | 1.915e-11 | -10.701 | -10.718 | -0.017 |
| Ca | 2.500e-05 | | | | |
| Ca+2 | 2.482e-05 | 2.122e-05 | -4.605 | -4.673 | -0.068 |
| CaSO4 | 1.556e-07 | 1.556e-07 | -6.808 | -6.808 | 0.000 |
| CaHCO3+ | 2.626e-08 | 2.525e-08 | -7.581 | -7.598 | -0.017 |
| CaCO3 | 7.882e-11 | 7.885e-11 | -10.103 | -10.103 | 0.000 |
| CaOH+ | 2.421e-12 | 2.326e-12 | -11.616 | -11.633 | -0.017 |
| CaHSO4+ | 1.204e-12 | 1.157e-12 | -11.919 | -11.937 | -0.017 |
| ... | | | | | |
| Si | 3.190e-04 | | | | |
| H4SiO4 | 3.190e-04 | 3.191e-04 | -3.496 | -3.496 | 0.000 |
| H3SiO4- | 1.653e-08 | 1.588e-08 | -7.782 | -7.799 | -0.017 |
| H2SiO4-2 | 2.417e-16 | 2.062e-16 | -15.617 | -15.686 | -0.069 |

Tableau 1.9. Exemple de distribution des espèces aqueuses dans une eau de source sur granite à Fougères, calculée par Phreeqc

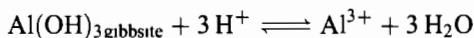
Le calcul montre que l'aluminium est partagé entre six espèces chimiques différentes, les cinq espèces aquohydroxo et la paire d'ions AlSO_4^+ , les deux autres espèces

étant négligeables. Le coefficient d'activité de Al^{3+} est $\gamma(\text{Al}^{3+}) = 0,712$. L'activité de Al^{3+} est de $2,781 \times 10^{-6}$, alors que la concentration totale en Al dissous est de $1,7 \times 10^{-5}$ M. Le fait de négliger l'existence de différentes formes de Al en solution en fonction du pH, la complexation par l'ion sulfate et les corrections de non-idéalité aurait conduit à surestimer d'un facteur 5 l'activité de l'aluminium dissous.

Les corrections sont également importantes pour le carbonate, bicarbonate et le calcium. Elles sont négligeables pour la silice. En effet, la silice dissoute est principalement présente sous forme d'une molécule neutre ; sa charge est nulle et l'interaction coulombienne nulle. Mais en outre, l'ion Si^{4+} est en coordinence tétraédrique, entouré de quatre atomes d'oxygène. Par symétrie, les barycentres des charges + et - sont confondus, le moment dipolaire est également nul et c'est une molécule peu polarisable. Son coefficient d'activité est donc égal à 1.

Cela permet de calculer les indices de saturation de l'eau par rapport à la gibbsite et à la kaolinite de la façon suivante.

L'équation d'équilibre entre la gibbsite et la solution s'écrit :



d'où :

$$\log\{\text{Al}^{3+}\} + 3\text{pH} + 3 \log a_w = \log K_{sp} \quad [1.45]$$

où K_{sp} est le produit de solubilité de la gibbsite. La solution étant très diluée, l'activité de l'eau est égale à 1 (tableau 1.9). Le produit de solubilité K_{sp} varie avec la température. La base de données phreeqc.dat contient les valeurs des données thermodynamiques qui permettent de calculer K_{sp} à la température de l'échantillon, soit ici $\log K_{sp} = 9,13$.

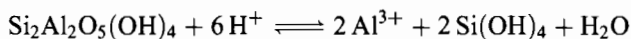
Le produit ionique d'activités (*IAP*) correspondant à la réaction 1.45 est :

$$\log IAP_{\text{gibbsite}} = -5,556 + 3 \times 5,82 = 11,90$$

et l'indice de saturation (*SI*) est donc :

$$SI \equiv \log IAP - \log K_{sp} = 11,90 - 9,13 = 2,77$$

L'équation d'équilibre entre la kaolinite et la solution s'écrit :



d'où :

$$2 \log\{\text{Al}^{3+}\} + 6\text{pH} + 2 \log\{\text{Si}(\text{OH})_4\} + \log a_w = \log K_{sp} \quad [1.46]$$

où K_{sp} est le produit de solubilité de la kaolinite, tel que $\log K_{sp} = 9,02$ à $7,8^\circ\text{C}$. Le produit ionique d'activités s'écrit :

$$\log IAP_{\text{kaolinite}} = 2 \times (-5,556) + 6 \times (5,82) + 2 \times (-3,496) = 16,82$$

et l'indice de saturation est donc :

$$SI \equiv \log IAP - \log K_{sp} = 16,82 - 9,02 = 7,80$$

Le calcul montre donc des sursaturations très élevées ($SI \gg 0$). L'aluminium devrait donc précipiter massivement. La concentration en Al dissous est ainsi très supérieure à ce qu'elle devrait être, et la thermodynamique d'équilibre ne peut trancher pour savoir lequel des deux minéraux, gibbsite ou kaolinite, se forme actuellement dans ces sols acides. En fait, l'explication réside dans la capacité de l'aluminium à polymériser en solution, ce qui implique qu'il faut introduire, en plus des espèces aquohydroxo ci-dessus, d'autres espèces de l'aluminium (voir l'ouvrage *Les sols au cœur de la zone critique 4*, section 1.5). La conséquence en est dans l'immédiat que l'aluminium est plus mobile en solution que prédit par le modèle de spéciation classique. Cela a des conséquences sur la pédogenèse et sur la toxicité aluminique (voir l'ouvrage *Les sols au cœur de la zone critique 4*, section 1.5).

| ----- Solution composition----- | | |
|---------------------------------|-----------|-----------|
| Eau no. 112 | | |
| pH = 7.220 | | |
| temp = 25°C | | |
| Elements | Molality | Moles |
| Alkalinity | 1.100e-03 | 1.100e-03 |
| Ca | 1.498e-02 | 1.498e-02 |
| Cl | 6.127e+00 | 6.127e+00 |
| K | 2.394e-01 | 2.394e-01 |
| Mg | 4.040e-01 | 4.040e-01 |
| Na | 5.340e+00 | 5.340e+00 |
| S(6) | 1.441e-01 | 1.441e-01 |

Tableau 1.10. Composition d'une solution du chott El Jerid, Tunisie (source : [Gue84])

1.5 5.2. Exemple d'une eau issue de sols salés

Les solutions des sols salés peuvent être beaucoup plus concentrées que l'eau de mer. Dans les milieux arides, les sels se concentrent par évaporation et précipitent successivement. Si le bassin n'a pas d'exutoire vers la mer, soit par les écoulements de surface, soit par des nappes souterraines, on dit que le bassin est endoréique. Dans un premier temps, la salinité des eaux reste compatible avec la vie des plantes supérieures, puis la salinité devient si élevée que les végétaux vasculaires disparaissent et que seuls

survivent des organismes adaptés aux milieux hypersalés, tels que des algues rouges. Les oasis se situent à la limite amont des zones salées. À l'aval, dans les playas ou les sebkhas, les sels se concentrent et précipitent. Les successions de minéraux dépendent de la composition initiale des eaux ; le plus souvent, on observe successivement la précipitation de calcite, de gypse, d'un silicate magnésien, puis de sels de sodium et de magnésium. C'est une eau chlorurée sodique, qui a évolué dans la voie saline neutre (voir le livre *Les sols au cœur de la zone critique 4*, chapitre 2). La distribution des espèces aqueuses est donnée dans le tableau 1.11.

| -----Description of solution----- | | | | | | |
|-----------------------------------|-----------|-------------------|--|-----------------------|--------------------|-----------------------------|
| | | | pH | = | 7.220 | |
| | | | pe | = | 4.000 | |
| | | | Specific Conductance ($\mu\text{S}/\text{cm}$, 25°C) | = | 462563 | |
| | | | Density (g/cm^3) | = | 1.21082 | |
| | | | Volume (L) | = | 1.13449 | |
| | | | Activity of water | = | 0.744 | |
| | | | Ionic strength | = | 6.979e+00 | |
| | | | Mass of water (kg) | = | 1.000e+00 | |
| | | | Total carbon (mol/kg) | = | 7.821e-04 | |
| | | | Total CO2 (mol/kg) | = | 7.821e-04 | |
| | | | Temperature (°C) | = | 25.00 | |
| | | | Osmotic coefficient | = | 1.33791 | |
| | | | Density of water | = | 0.99704 | |
| -----Distribution of species----- | | | | | | |
| Species | Molality | MacInnes Activity | Log Molality | MacInnes Log Activity | MacInnes Log Gamma | mole V cm ³ /mol |
| OH- | 5.151e-07 | 1.250e-07 | -6.288 | -6.903 | -0.615 | 5.96 |
| H+ | 7.330e-09 | 6.026e-08 | -8.135 | -7.220 | 0.915 | 0.00 |
| H2O | 5.551e+01 | 7.440e-01 | 1.744 | -0.128 | 0.000 | 18.07 |
| C(4) | 7.821e-04 | | | | | |
| HC03- | 5.293e-04 | 1.020e-04 | -3.276 | -3.992 | -0.715 | 38.75 |
| MgC03 | 1.715e-04 | 1.715e-04 | -3.766 | -3.766 | 0.000 | -17.09 |
| C03-2 | 6.884e-05 | 7.749e-08 | -4.162 | -7.111 | -2.949 | 10.03 |
| CO2 | 6.405e-06 | 1.813e-05 | -5.194 | -4.742 | 0.452 | 29.09 |
| CaC03 | 5.987e-06 | 5.987e-06 | -5.223 | -5.223 | 0.000 | -14.60 |
| Ca | 1.498e-02 | | | | | |
| Ca+2 | 1.497e-02 | 5.453e-02 | -1.825 | -1.263 | 0.561 | -13.90 |
| CaC03 | 5.987e-06 | 5.987e-06 | -5.223 | -5.223 | 0.000 | -14.60 |
| Cl | 6.127e+00 | | | | | |
| Cl- | 6.127e+00 | 3.884e+00 | 0.787 | 0.589 | -0.198 | 20.23 |
| K | 2.394e-01 | | | | | |
| K+ | 2.394e-01 | 2.015e-01 | -0.621 | -0.696 | -0.075 | 12.55 |
| Mg | 4.040e-01 | | | | | |
| Mg+2 | 4.037e-01 | 2.612e+00 | -0.394 | 0.417 | 0.811 | -17.35 |
| MgC03 | 1.715e-04 | 1.715e-04 | -3.766 | -3.766 | 0.000 | -17.09 |
| MgOH+ | 7.745e-05 | 5.007e-05 | -4.111 | -4.300 | -0.189 | (0) |
| Na | 5.340e+00 | | | | | |
| Na+ | 5.340e+00 | 9.483e+00 | 0.728 | 0.977 | 0.249 | 1.46 |
| S(6) | 1.441e-01 | | | | | |
| S04-2 | 1.441e-01 | 8.477e-04 | -0.841 | -3.072 | -2.230 | 27.27 |
| HS04- | 1.224e-08 | 4.866e-09 | -7.912 | -8.313 | -0.401 | 42.14 |

Tableau 1.11. Exemple de distribution des espèces aqueuses dans une eau du chott El Jerid, calculée avec le modèle de Pitzer

La force ionique est très élevée, près de 7 M. Le calcul est donc fait avec le modèle de Pitzer. Par comparaison, la force ionique de l'eau de mer est de 0,7 M. L'activité de l'eau est de 0,744 et le coefficient osmotique de 1,34. Par hypothèse, le modèle de Pitzer ne considère pas de paires d'ions pour les électrolytes forts (voir section 1.5.2), mais seulement entre les espèces libres et les acides et bases faibles tels que HCO_3^- , CO_3^{2-} et aussi OH^- . La résolution du système est donc très rapide.

Si l'on considère que le sodium est hydraté avec 6 molécules d'eau dans sa sphère d'hydratation, on voit que plus de 30 moles d'eau sont dans cette sphère. Or, il n'y a que 55,51 moles d'eau dans 1 kg d'eau ! L'eau est donc très fortement liée aux ions en solution, et donc indisponible pour les plantes. L'activité de l'eau de 0,744 signifie que la pression partielle de vapeur d'eau en équilibre avec la solution correspond à une humidité relative de l'air de 74,4 %. Le point de flétrissement permanent des plantes non spécifiquement adaptées à la salure correspond à une activité de l'eau de 0,988 [BP79]. Toute valeur inférieure à 0,988 est donc incompatible avec la vie de la plupart des végétaux vasculaires.

Les minéraux susceptibles de se former dans ces milieux hypersalés sont la calcite, le gypse ou l'anhydrite, la halite, des sulfates de sodium (mirabilite ou thénardite) et des chlorures de magnésium. Les indices de saturation de quelques-uns de ces minéraux sont donnés dans le tableau 1.12.

| -----Saturation indices----- | | | | |
|------------------------------|-------|---------|--------------|--------------|
| Phase | SI** | log IAP | log K(298 K, | 1 atm) |
| Anhydrite | -0.11 | -4.34 | -4.22 | CaSO4 |
| Aragonite | -0.15 | -8.37 | -8.22 | CaCO3 |
| Arcanite | -2.69 | -4.46 | -1.78 | K2SO4 |
| Calcite | 0.03 | -8.37 | -8.41 | CaCO3 |
| Dolomite | 2.02 | -15.07 | -17.08 | CaMg(CO3)2 |
| Glauberite | -0.21 | -5.45 | -5.25 | Na2Ca(SO4)2 |
| Gypsum | -0.01 | -4.59 | -4.58 | CaSO4:2H2O |
| Halite | -0.00 | 1.57 | 1.57 | NaCl |
| Hexahydrate | -1.79 | -3.43 | -1.63 | MgSO4:6H2O |
| Magnesite | 1.14 | -6.69 | -7.83 | MgCO3 |
| Mirabilite | -1.19 | -2.40 | -1.21 | Na2SO4:10H2O |
| Natron | -5.62 | -6.44 | -0.82 | Na2CO3:10H2O |
| Sylvite | -1.01 | -0.11 | 0.90 | KCl |
| Thenardite | -0.77 | -1.12 | -0.35 | Na2SO4 |

Tableau 1.12. Indices de saturation de quelques minéraux pour une eau du chott El Jerid

La solution est à l'équilibre avec la calcite, le gypse et la halite ($SI \approx 0$). Elle est sursaturée ($SI > 0$) par rapport à la dolomite et la magnésite, mais ces minéraux ne se forment pas à basse température. Elle est sous-saturée ($SI < 0$) par rapport aux sels de magnésium et de potassium, ainsi que par rapport au natron. Celui-ci se forme dans les milieux alcalins, qui suivent la voie alcaline, par exemple dans le lac Natron. C'est là qu'il était extrait pour la momification, et exporté en Égypte.

Dans le chott El Jerid, les équilibres minéraux/solution régulent la composition chimique de l'eau et maintiennent le pH près de la neutralité. Chaque équilibre minéral/solution constitue une contrainte entre les activités en solution, donc entre les concentrations, et diminue donc d'une unité le nombre de degrés de liberté du système.

Dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{K}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$, il y a huit constituants indépendants. Le nombre de degrés de liberté du système est donc réduit à cinq par les trois phases à l'équilibre. Si la pression partielle de CO_2 est fixée, il ne reste plus que quatre variables indépendantes. Le milieu est dominé par l'évaporation : tout départ d'eau par évaporation entraîne la précipitation de minéraux qui sédimentent dans le bassin.

Un exemple d'utilisation du modèle SIT est donné dans le livre *Les sols au cœur de la zone critique 4*, chapitre 2.

1.5.6. Une autre piste : le modèle de réseau

Dans les modèles de Debye-Hückel et leurs extensions, la référence est implicitement le gaz réel : le solvant est considéré comme un milieu continu homogène dans lequel sont dispersés des ions qui interagissent entre eux par des forces de Coulomb, comme des molécules dans le vide, à la différence que la constante diélectrique est très supérieure à 1 (environ 80 dans l'eau) et que les particules sont chargées.

La constante diélectrique est considérée comme constante et égale à celle du solvant pur. Or, dans la sphère d'hydratation des ions, les molécules d'eau sont orientées, si bien que ne pouvant que peu bouger autour de leur position d'équilibre, leur rôle d'écran vis-à-vis du champ électrique externe diminue. Cela se traduit par le fait que la constante diélectrique du solvant diminue fortement au voisinage de l'ion considéré.

Dans les solutions concentrées, les ions sont suffisamment proches pour interférer fortement. La distance moyenne entre les ions devient inférieure à la distance de Debye $1/\kappa$! Il est alors plus logique de considérer que les ions dans la solution oscillent autour de positions fixes, les nœuds d'un réseau périodique analogue à un réseau cristallin, à la différence que les ions ne sont pas séparés par du vide mais par le solvant.

L'idée d'un modèle de réseau revient à prendre comme référence non pas le gaz réel, mais le solide cristallin. Cette idée est même antérieure à la théorie de Debye-Hückel (Ghosh, 1918, cité par [Ruf77]), mais le succès de celle-ci a fait qu'on a oublié cette idée.

La référence au gaz conduit à une loi limite en fonction de $m^{1/2}$ (ou \sqrt{I}) quand m tend vers zéro, alors que la référence à un réseau cristallin conduit à une loi limite en $m^{1/3}$. L'idée de base du modèle de réseau est que les ions de charge opposée ne

peuvent pas s'approcher trop près en raison de la force de répulsion exercée par les sphères d'hydratation. Celle-ci peut être explicitée en supposant qu'une région de gradient diélectrique entoure les ions. Dans cette région, la constante diélectrique de l'eau diminue de sa valeur maximale à l'infini, soit $\epsilon_\infty \simeq 80$ à 25 °C à sa valeur minimale, qui n'est pas nulle, mais égale au carré de l'indice de réfraction n^2 ($n \simeq 1,33$ à 25 °C); n varie très peu avec la température et sa variation est connue.

Le modèle de réseau [Ruf77 ; Ruf79 ; Ruf82] est fondé sur les représentations suivantes d'une solution d'électrolytes :

- les ions d'un électrolyte binaire fort (donc entièrement dissocié) sont distribués suivant un arrangement de quasi-réseau ;
- les ions sont plongés dans un milieu diélectrique incompressible, non structuré, continu, mais qui présente une région de fort gradient diélectrique au voisinage des ions du fait de l'effet polarisant de leur champ électrique ;
- l'interaction coulombienne est calculée en fonction de la « constante » diélectrique moyenne, fonction de la distance à l'ion, qui diminue quand la concentration des sels dissous augmente ;
- la région de gradient diélectrique exerce une force de répulsion entre les ions, car pour les rapprocher, il faut dépenser l'énergie nécessaire pour retirer le solvant.

Cette répulsion due à la nécessité d'enlever des molécules du solvant et de les rejeter à l'infini intervient bien avant la répulsion entre les noyaux, dite effet de noyau dur.

D'après [Ruf77], cela permet de sortir de « l'impasse des théories de Debye-Hückel modifiées ».

La difficulté est d'intégrer le travail des forces dans un milieu de constante diélectrique variable. Le terme coulombien s'écrit :

$$F_{cc} = \frac{1}{4\pi\epsilon^0} \frac{z_i z_j}{\epsilon(r)r^2} \quad [1.47]$$

dans la région où $\epsilon(r)$ varie en fonction de r .

[Ruf77] ajoute au terme coulombien F_{cc} un terme d'interaction charge-dipôle F_{cd} , qu'il faut intégrer. F_{cc} contribue au rapprochement des ions de charge opposée, alors que F_{cd} contribue à leur éloignement. L'intégration de l'infini à la distance r de ces forces donne une énergie interne, U_{cc} , négative, qui abaisse l'énergie libre, tandis que U_{cd} est positive. La somme de ces énergies conduit directement à la valeur du coefficient d'activité :

$$\Delta G \equiv U_{cc} + U_{cd} = \nu RT \ln \gamma_{\pm} \quad [1.48]$$

où ν est le nombre d'ions par mole d'électrolyte (2 pour NaCl, ou CaSO₄, 3 pour CaCl₂, etc.) et γ_{\pm} est le coefficient d'activité moyen du sel. La difficulté de l'intégration conduit Ruff à diviser l'espace entre cations et anions en différents volumes : un volume où le cation domine, un autre où l'anion domine, et un volume intermédiaire influencé à la fois par l'anion et le cation. Un premier travail [Zou96] montre que ce modèle est prometteur, mais l'intégration est compliquée et repose sur des approximations, si bien que le travail reste inachevé. Aujourd'hui, il faudrait reprendre cette idée avec les capacités d'intégration numérique dont Ruff ne disposait pas.

1.6. Le potentiel matriciel

Tout ce qui précède se rapporte à l'eau libre dans les sols, mais l'eau interagit avec les surfaces solides des sols, ce qui modifie son état énergétique et ses propriétés.

L'eau est liée aux surfaces solides par adhésion, suivant la nature des surfaces, hydrophiles ou hydrophobes, et la mouillabilité de ces surfaces. D'autre part, lorsqu'il existe une interface air/eau, les phénomènes de capillarité interviennent (voir chapitre 2).

Lorsque les surfaces sont mouillées, il existe un film d'eau à la surface du solide. Lorsque les surfaces sont électriquement chargées, par exemple dans le cas des argiles 2/1 du fait de substitutions dans le réseau cristallin, il existe un champ électrique intense qui s'exerce seulement sur une à deux couches monomoléculaires d'eau. Cette eau fortement liée au solide peut être considérée comme faisant partie du minéral, qui est donc un hydrate [BTP83]. De la même façon que dans la sphère d'hydratation des ions, les dipôles de l'eau s'orientent dans ce champ et en même temps l'écrantent. Par conséquent, au-delà de cette couche d'eau d'hydratation, l'eau a les propriétés moyennes de l'eau, c'est-à-dire que la constante diélectrique et la masse volumique de l'eau ont leurs valeurs normales. Les réactions chimiques obéissent donc aux règles habituelles de la chimie des solutions. Il suffit de tenir compte de l'abaissement d'énergie libre de l'eau du fait de ces phénomènes d'adhésion et de capillarité. Les molécules d'eau des agrégats du solvant et les molécules d'eau libres s'échangent avec les molécules situées aux interfaces ainsi qu'avec les molécules des sphères d'hydratation des ions, surtout des cations de petite taille, plus polarisants, si bien que c'est l'énergie libre moyenne de l'eau qui est abaissée.

On appelle potentiel matriciel cet abaissement d'énergie libre de l'eau [BP79] :

$$\psi_M \equiv -\Delta G \quad [1.49]$$

Compte tenu de la définition de l'activité de l'eau (équation [1.20]), on a :

$$\begin{aligned} M &= \mu_{w,l} - \mu_{w,l}^0 \\ &= RT \ln a_w \end{aligned} \quad [1.50]$$

Cette équation est formellement identique aux équations définissant le potentiel osmotique. Lorsque la concentration en sels dissous est faible, le potentiel matriciel domine. Le potentiel matriciel est donc une énergie, exprimée en joules. Si la référence est une mole d'eau, le potentiel matriciel s'exprime donc en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$; si c'est la masse d'eau contenue dans le sol, par exemple 1 000 g d'eau, il s'exprime en $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$. Si la référence est volumique (1 L d'eau contenue dans le sol), il est alors *homogène* à une pression et peut s'exprimer en bars ou en hauteur d'eau équivalente. C'est la convention des hydrologues et physiciens du sol (voir section 3.3.2.1 sur le potentiel hydrique). Mais il faut se rappeler qu'il ne s'agit pas de la pression du système, mais d'une énergie.

Les valeurs de potentiel hydrique exprimées en hauteur d'eau, en centimètres, H , sont rapidement élevées et Schofield [Sch35] a proposé la notation pF, par analogie avec la notation pH, pour *potential of free energy of water* :

$$\text{pF} = \log H \quad [1.51]$$

Le travail qu'il faut exercer pour libérer l'eau liée au sol est donc équivalent au travail pour amener 1 mole d'eau de la pression zéro à la pression $-H$, soit :

$$\begin{aligned} W &= -\frac{M_w g H}{100} \\ &= -M_w g 10^{\text{pF}-2} \end{aligned} \quad [1.52]$$

où $M_w = 18,0153 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ est la masse molaire de l'eau et $g = 9,80665 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ est l'accélération de la pesanteur. Le facteur 100 au dénominateur convertit la hauteur d'eau de cm en m pour passer du système d'unités CGS au système SI.

En combinant les équations [1.50], [1.51] et [1.52], on obtient finalement :

$$\begin{aligned} \psi_M &= -M_w g 10^{\text{pF}-2} \\ &= RT \ln a_w \end{aligned} \quad [1.53]$$

d'où la relation entre le pF et l'activité de l'eau :

$$\ln a_w = -\frac{M_w g}{RT} 10^{\text{pF}-2} \quad [1.54]$$

qui, en remplaçant les constantes par leurs valeurs numériques, devient :

$$\log(-\log a_w) = \text{pF} - 4,034884 - \log T \quad [1.55]$$

$$= \text{pF} - 6,509 \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad [1.56]$$

La notation pF n'est finalement pas très heureuse, car pour la relier à l'activité de l'eau, il faut prendre le logarithme d'un logarithme. Les relations entre hauteur d'eau,

pF et activité de l'eau sont données dans le tableau 1.13. Le diamètre équivalent des pores les plus grands remplis d'eau est calculé par application de la loi de Laplace de la capillarité.

| Hauteur d'eau cm d'eau | pF | H.R. % | a_w μ-m | Diamètre |
|---------------------------|------|-----------|--------------|----------|
| 100 | 2 | 99,99 | 0,9999 | 30 |
| 1 000 | 3 | 99,93 | 0,9993 | 3 |
| 10 000 | 4 | 99,29 | 0,9929 | 0,3 |
| 16 000 | 4,2 | 98,88 | 0,9888 | |
| 1×10^5 | 5 | 93,12 | 0,9312 | 0,03 |
| $3,31 \times 10^5$ | 5,52 | 78,98 | 0,7898 | |
| 1×10^6 | 6 | 49,03 | 0,4903 | 0,003 |

Tableau 1.13. Relations entre la hauteur d'eau, le pF, l'activité de l'eau et le diamètre équivalent des pores à 25°C (source : [BP79])

La vie n'est possible que dans d'étroites variations de l'activité de l'eau : pour l'alimentation des végétaux vasculaires, tout se joue entre 1 et 0,988. Le point de flétrissement permanent des plantes correspond à pF = 4,2, sauf adaptation particulière à la sécheresse. Le séchage à l'air des graines, et leur stockage à sec dans un local justement appelé grenier pour cela, correspond à pF = 6. Entre ces deux limites, la graine peut germer, mais la plantule ne peut absorber l'eau du sol, trop sec, et meurt, d'où les « fontes de semis ».

1.7. Potentiel osmotique et potentiel matriciel

Dans un sol argileux salé, les deux effets, osmotique et matriciel, s'ajoutent. Du point de vue de la plante, un milieu salé est donc un milieu sec, et les adaptations à la salure sont proches des adaptations à la sécheresse, ou au stress hydrique.

La salure devient rapidement un facteur limitant : dans l'eau de mer, avec $I \simeq 0,72$ M, l'activité de l'eau est de l'ordre de 0,97, ce qui correspond à pF > 4,2. Les algues vivent sans problème dans l'eau de mer, ainsi que quelques végétaux vasculaires comme les Posidonies, mais la plupart des végétaux terrestres sont adaptés à des eaux plus douces.

Le potentiel matriciel peut être mesuré au moyen de tensiomètres. Le potentiel osmotique peut être calculé à partir de la force ionique ; celle-ci est bien corrélée avec la conductivité électrique de la solution, bien que les paramètres d'ajustement dépendent du faciès géochimique des eaux.

Le potentiel total de l'eau du sol peut être mesuré avec des psychromètres.

1.8. L'interaction avec les surfaces solides

Lorsque les substances dissoutes sont proches des surfaces solides, elles peuvent interagir chimiquement avec elles. L'interaction peut être seulement électrostatique, c'est le domaine des échanges d'ions. Elle peut aussi mettre en jeu des liaisons covalentes. Malgré la très grande variété des constituants des sols, organiques ou minéraux, en fait, ce sont les atomes d'oxygène ou les groupements $-OH$ qui dominent, qu'il s'agisse de groupements à la surface des argiles, des oxydes de fer et de manganèse, ou de radicaux organiques, phénoliques ou carboxyliques.

L'interaction entre un métal $M(OH_2)n^{z-n+}$ et un constituant solide peut donc être vue comme l'interaction à travers la sphère d'hydratation du métal avec une surface elle-même hydratée. Le métal « voit » la surface à travers sa propre sphère d'hydratation. De cette surface, il « voit » d'autres molécules d'eau, des groupements $-OH$, ou $=O$ et derrière ces atomes d'oxygène des cations $C(IV)$, $Si(IV)$, $Al(III)$, $Fe(III)$, $Fe(II)$, $Mn(IV)$, $Mn(III)$, $Mn(II)$, etc.

Ces phénomènes peuvent être formellement traités comme des équilibres de dissociation acide-base et ces formalismes ont été incorporés dans des modèles de calcul d'équilibre minéraux/solution et composés organiques/solutions tels que Phreeqc [PA99].

Il y a cependant quelques aspects fondamentaux à souligner. Le premier est que dans l'eau, une surface qui contient des groupements de surface $-R-OH$ ne peut présenter à la fois des sites chargés positivement $R-OH_2^+$, non chargés $-R-OH$ et chargés négativement $-R-O^-$, car il faudrait que la différence des pK d'acidité de ces groupements soit supérieure à 14, ce qui n'est pas possible dans l'eau [JHL94].

Le second aspect est que les sites adjacents peuvent interagir entre eux. En solution, la dissociation d'une molécule d'un acide, par exemple l'acide acétique, ne modifie pas la probabilité de dissociation d'une autre molécule du même acide, car les distances entre molécules sont grandes. Il n'en est pas de même pour les sites de surface adjacents. Le fait qu'un ligand se fixe à la place d'un proton sur un site $-R-OH$ suivant la réaction : $-R-OH + M^+ \rightleftharpoons -R-OM + H^+$ va affecter la probabilité de dissociation du site *identique* adjacent. Cela fait que les « constantes » de dissociation dépendent de l'avancement même de la réaction. Les effets peuvent être coopératifs ou exclusifs, favorisant ainsi la formation d'amas de sites occupés identiquement. Une des conséquences en est la limite de l'utilisation du concept de SAR (*Sodium Adsorption Ratio*) pour interpréter la dégradation de la structure des sols en présence de sodium sur les sites d'échange des argiles gonflantes (voir dans le livre *Les sols au cœur de la zone critique* 4, chapitre 2, section 2.6).

Lorsque l'interaction entre ions accompagnés de leur sphère d'hydratation (aquo-hydroxo) ou molécules dissoutes et les constituants des sols, organiques ou minéraux, est plus forte, des oxygènes ou des $-OH$ peuvent être mis en commun entre les surfaces solides et ces éléments ou molécules dissoutes. C'est le cas, par exemple, de la fixation des ions phosphates $H_2PO_4^-$ ou HPO_4^{2-} avec les oxydes (*s.l.*)¹⁴ de fer ou les hydroxydes d'aluminium. C'est un facteur limitant de la fertilité de certains sols tropicaux (oxisols). On a longtemps cru que pour que des anions se fixent sur des surfaces chargées négativement, il fallait faire intervenir un cation bivalent, tel que le calcium, d'où la théorie du « pont calcique », l'ion calcium étant vu comme donnant un de ses « bras » à chacune des entités négatives. En fait, il n'en est rien ; il se forme un complexe dit « de sphère interne » avec mise en commun d'un ou deux, voire trois atomes d'oxygène de la sphère d'hydratation du métal avec des atomes d'oxygène de la surface du solide, formant respectivement des complexes monodentate, bidentate, ou tridentate.

Les interactions entre molécules organiques de faible poids moléculaire (acides carboxyliques) ou de poids moléculaire élevé (protéines, enzymes libres) suivent les mêmes règles. Ces interactions peuvent modifier l'activité enzymatique des enzymes libérées dans les sols lors de la mort des micro-organismes. Elles interviennent aussi dans la mobilisation du phosphore et du fer par les chélates, tels que les sidérophores, synthétisés par les êtres vivants lorsque ces éléments essentiels viennent à manquer.

1.9. Hétérogénéité du sol et micromilieus

En conclusion, il faut souligner l'hétérogénéité des conditions physicochimiques et hydriques dans les sols. Les gradients de potentiel hydrique, matriciel ou osmotique, de pH, de potentiel rédox, conditionnent la biodiversité en même temps que celle-ci les entretient. Les gradients de potentiel chimique déterminent aussi les flux de matière, le potentiel de l'eau n'étant qu'un cas particulier de potentiel chimique. C'est le gradient de potentiel de l'eau entre l'atmosphère, le sol et les nappes qui assure le transfert de l'eau dans le sol et l'absorption d'eau par les plantes. Ce faisant, l'évapotranspiration concentre les sels, car seule l'eau est évaporée ou transpirée.

1.10. Annexe. Conditions de stabilité de l'eau

1.10.1. Stabilité de l'eau en milieu acide

La concentration en H^+ ne peut pas dépasser de beaucoup 10 M, puisqu'il y a environ $1\,000/18 \simeq 55,51$ moles d'eau pour 1 kg d'eau, ce qui correspond à un pH de

14. Par raccourci de langage, on note oxydes (*s.l.*) l'ensemble des oxydes, oxyhydroxydes et hydroxydes. En anglais, *oxides* désigne tous ces minéraux.

l'ordre de -1 . De même, en milieu basique, la concentration en OH^- ne peut pas dépasser beaucoup 10 M , soit un pH d'environ 15. Pratiquement, le pH dans l'eau reste compris entre 0 et 14. L'eau est donc stable du point de vue acidobasique, entre environ $\text{pH} = 0$ ($\{\text{H}^+\} = 1$) et $\text{pH} = 14$ ($\{\text{OH}^-\} = 1$).

1.10.2. Neutralité acidobasique

L'écriture couramment utilisée, $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, suggère que l'eau se dissocie spontanément, ce qui est faux, puisque l'eau est un corps extrêmement stable. En fait, le transfert d'un proton a lieu lors d'une collision inélastique de deux molécules : $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$.

À l'équilibre, on a :

$$\frac{\{\text{H}^+\} \cdot \{\text{OH}^-\}}{a_w^2} = K_w \quad [1.57]$$

où a_w est l'activité de l'eau, telle que $a_w = 1$ pour l'eau pure *libre*. La relation de bilan implique : $[\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$.

Par définition des coefficients d'activité, on a : $a_i = \gamma_i m_i$, et les coefficients d'activité de H^+ et OH^- sont égaux, d'où :

$$\{\text{H}^+\} = \{\text{OH}^-\} = \sqrt{K_w} \quad [1.58]$$

ce qui conduit à la relation bien connue :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w \quad [1.59]$$

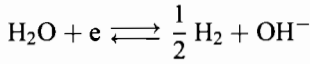
dans l'eau pure. À 25°C , 1 bar, $\text{p}K_w = 14,008$ et le pH de l'eau pure est donc très proche de 7. Cela veut dire que seule une collision sur 10^7 est inélastique et donne lieu à un transfert d'un proton d'une molécule d'eau à une autre, ce qui illustre bien la très grande stabilité de l'eau. Cela implique que dans l'eau pure, les ions H^+ et OH^- sont très éloignés, donc les interactions électrostatiques sont négligeables, et justifie l'approximation $a_{w,l} = 1$.

1.10.3. Stabilité de l'eau suivant les conditions d'oxydoréduction

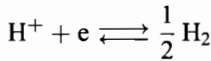
Il faut ici considérer successivement les deux équilibres d'oxydoréduction de l'eau avec l'hydrogène et l'oxygène gazeux.

1.10.3.1. *Équilibre eau-hydrogène gaz*

La réduction de l'eau s'écrit :



qui, par addition de H^+ aux deux membres, se ramène à :



Par convention, l'énergie libre de cette réaction est nulle à toute température, et l'on obtient :

$$pe + pH + \frac{1}{2} \log pH_2 = 0 \quad [1.60]$$

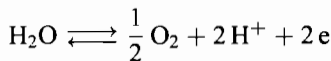
Sous pression $P = 1$ bar, le domaine de stabilité de l'eau est limité vers le bas dans le diagramme (pe , pH) par la relation :

$$pe + pH = 0 \quad [1.61]$$

obtenue en posant $pH_2 = 1$ dans l'équation [1.60].

1.10.3.2. *Équilibre eau-oxygène gaz*

L'oxydation de l'eau s'écrit :



qui conduit à :

$$pe + pH - \frac{1}{4} \log pO_2 = \log K_e \quad [1.62]$$

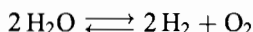
La réaction ci-dessus est équivalente à : $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2$, et K_e est donc la constante de formation de l'eau à partir de l'hydrogène gaz et de l'oxygène gaz, c'est-à-dire à partir des éléments pris dans leur état standard. À 25 °C, 1 bar, $\log K_e = 41,545/2 = 20,77$, et le domaine de stabilité de l'eau est limité vers le haut par la relation :

$$pe + pH = 20,77 \quad [1.63]$$

obtenue en posant $pO_2 = 1$ dans l'équation [1.62].

1.10.4. Neutralité d'oxydoréduction de l'eau

L'équilibre d'oxydoréduction de l'eau s'écrit :



et la relation de bilan est :

$$\text{pH}_2 = 2\text{pO}_2 \quad [1.64]$$

De l'équation [1.60], on tire :

$$\log \text{pH}_2 = -2(\text{pe} + \text{pH}) \quad [1.65]$$

et compte tenu de [1.64], il vient :

$$\log \text{pO}_2 = \log \text{pH}_2 - \log 2 \quad [1.66]$$

$$= -2(\text{pe} + \text{pH}) - \log 2 \quad [1.67]$$

et d'après l'équation [1.62] :

$$\log \text{pO}_2 = 4(\text{pe} + \text{pH}) - 4 \log K_e \quad [1.68]$$

et en égalant les deux expressions de $\log \text{pO}_2$, on obtient finalement :

$$\text{pe} + \text{pH} = \frac{1}{6}(4 \log K_e - \log 2) \quad [1.69]$$

À 25 °C, 1 bar, on obtient numériquement l'équation de neutralité d'oxydoréduction de l'eau :

$$\text{pe} + \text{pH} = 13,797 \quad [1.70]$$

1.11. Bibliographie

- [BS72] A. BEN-NAIM et F. STILLINGER. «Aspects of the statistical-mechanical theory of water». Dans *Water and Aqueous Solutions*. Sous la dir. de R. HORNE. New York : John Wiley & Sons Ltd., 1972. Chap. 8, p. 295–330.
- [BP79] G. BOURRIÉ et G. PEDRO. «La notion de pF, sa signification physicochimique et ses implications pédogénétiques. I. — Signification physicochimique — Relation entre le pF et l'activité de l'eau.» Dans *Science du Sol* 4 (1979), p. 313–322.
- [BTP83] G. BOURRIÉ, D. TESSIER et G. PEDRO. «Considérations sur les phénomènes d'altération dans les systèmes à eau liée ($a_w < 1$)». Dans *Pédrologie des altérations*. Sous la dir. de D. NAHON et Y. NOACK. 3 t. Mémoire 71. Strasbourg : Sciences Géologiques, 1983, p. 25–33.

- [Bra89] S. BRATSCH. « Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298,15 K ». Dans *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 18 (1989), p. 1–21.
- [Car92] P. CARO. *De l'eau*. Collection Questions de sciences. Paris : Hachette, 1992.
- [Cha16] M. CHAPLIN. *Water structure and science*. 2016. URL : <http://www1.lsbu.ac.uk/water>.
- [Fra79] F. FRANKS. *Water, a Comprehensive Treatise*. 5 t. New York : Plenum Press, 1979.
- [Ger95] A. GERSCHEL. *Liaisons intermoléculaires — Les forces en jeu dans la matière condensée*. Savoirs actuels. Paris : InterÉditions/Éditions du CNRS, 1995.
- [GAM16] M. GILLAN, D. ALFÈ et A. MICHAELIDES. « How good is DFT for water ? » Dans *The Journal of Chemical Physics* 144 (2016), p. 130901. DOI : 10.1063/1.4944633.
- [Gre+13] I. GRENTHE, F. MOMPEAN, K. SPAHIU et H. WANNER. *Guidelines for the extrapolation to zero ionic strength*. Data Bank TDB-2. Issy-les-Moulineaux, France : OECD Nuclear Energy Agency, 2013.
- [GP97] I. GRENTHE et A. PLYASUNOV. « On the use of semiempirical theories for the modeling of solution chemical data ». Dans *Pure and Applied Chemistry* 69 (5 1997), p. 951–958.
- [Gri09] I. GRIFFIN, éd. *periodic_table.tex - an example file illustrating the Periodic Table of Chemical Elements using TikZ*. 2009. URL : www.texample.net/tikz/examples/periodic-table-of-chemical-elements.
- [Gue84] M. GUEDDARI. *Géochimie et thermodynamique des évaporites continentales – Étude du lac Natron en Tanzanie et du Chott El Jerid en Tunisie*. Sciences Géologiques, Mémoire 76. Strasbourg : Université Louis Pasteur, 1984.
- [Hel69] H. HELGESON. « Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures ». Dans *American Journal of Science* 267 (1969), p. 729–804.
- [Hel+70] H. HELGESON, T. BROWN, A. NIGRINI et T. JONES. « Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions ». Dans *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34 (1970), p. 569–592.
- [Jol15] J.-P. JOLIVET. *De la solution à l'oxyde. Chimie aqueuse des cations métal-liques — Synthèse de nanostructures*. 2^e éd. Savoirs actuels. Paris : CNRS Éditions /EDP Sciences, 2015.

- [JHL94] J.-P. JOLIVET, M. HENRY et J. LIVAGE. *De la solution à l'oxyde. Condensation des cations en solution aqueuse — Chimie de surface des oxydes*. Savoirs actuels. Paris : InterÉditions/CNRS Éditions, 1994.
- [JT99] J.-L. JULIEN et A. TURPIN. « Surfaces réactives et raisonnement de quelques propriétés chimiques des sols acides ». Dans *Comptes rendus de l'Académie d'Agriculture de France* 85.2 (1999), p. 25–35.
- [Ket97] S. KETTLE. *Symétrie et structure : théorie des groupes en chimie*. Enseignement de la Chimie. Paris : Masson, 1997.
- [Lem+13] R. LEMIRE, U. BERNER, C. MUSIKAS, D. PALMER, P. TAYLOR et O. TOCHIYAMA. *Chemical thermodynamics of iron, Part 1*. Sous la dir. de J. PERRONE. T. 13a. Chemical thermodynamics 6355. Paris : OECD/Nuclear Energy Agency Publishing, 2013.
- [MNT15] P. J. MOHR, D. B. NEWELL et B. N. TAYLOR. *CODATA recommended values of the fundamental physical constants*. 2015. URL : <http://arxiv.org/pdf/1507/07956>.
- [PA99] D. PARKHURST et C. APPELO. *User's guide to PHREEQC (Version 2) — A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. Water-Resources Investigation Report 99-4259. Denver, Colorado : U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 1999.
- [PA13] D. PARKHURST et C. APPELO. *Description of Input and Examples for PHREEQC (Version 3) — A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. Rapp. tech. 6. Denver, Colorado : U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 2013. Chap. a43. URL : <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43>.
- [Pit73] K. PITZER. « Thermodynamics of electrolytes, I. Theoretical basis and general equations ». Dans *The Journal of Physical Chemistry* 77.5 (1973), p. 268–277.
- [Pit91] K. PITZER. « Ion interaction approach : theory and data correlation ». Dans *Activity coefficients in electrolyte solutions*. Sous la dir. de K. PITZER. 2nd. Boca Raton, Florida : CRC Press, 1991. Chap. 3, p. 75–153.
- [PM73] K. PITZER et G. MAYORGA. « Thermodynamics of electrolytes, II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent ». Dans *The Journal of Physical Chemistry* 77 (1973), p. 2300–2308.
- [Pou63] M. POURBAIX. *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C*. Gauthier-Villars, 644 p., 1963.
- [Riv90] J.-L. RIVAIL. *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*. Savoirs actuels. Paris : InterÉditions/Éditions du CNRS, 1990.

- [RS70] R. ROBINSON et R. STOKES. *Electrolyte solutions*. Londres : Butterworths, 1970.
- [Ruf77] I. RUFF. « Theory of concentrated solutions of strong electrolytes. Part I. — Some thermodynamic quantities of a lattice-like network of ions surrounded by a dielectric gradient ». Dans *Journal of the Chemical Society, London, Faraday Transactions 2* 73 (1977), p. 1858–1877.
- [Ruf79] I. RUFF. « Theory of concentrated solutions of strong electrolytes. Part 2. — Thermodynamic properties of mixed electrolytes. Theoretical basis of the Harned rule ». Dans *Journal of the Chemical Society, London, Faraday Transactions 2* 75 (1979), p. 1–11.
- [Ruf82] I. RUFF. « Second-moment condition of a smeared-out lattice-like charge distribution ». Dans *Journal of the Chemical Society, London, Faraday Transactions 2* 78 (1982), p. 617–624.
- [Sca76] G. SCATCHARD. *Equilibrium in Solutions and Surface and Colloid Chemistry*. Harvard University Press, 1976.
- [Sch35] R. SCHOFIELD. « The pF of water in soil ». Dans *Transactions of the 3rd International Congress of Soil Science*. (London). T. 2. Paris, 1935, p. 37–48.
- [Sil67] L. G. SILLÉN. « Master variables and activity scales ». Dans *Equilibrium concepts in natural water systems*. Sous la dir. de W. STUMM. T. 67. Advances in Chemistry Series. American Chemical Society, 1967, p. 45–56.
- [Vei77] H. VEILLARD. « Hydration of the cations Al^{3+} and Cu^{2+} . A theoretical study ». Dans *Journal of the American Chemical Society* 99 (1977), p. 7194–7199.
- [Vei78] H. VEILLARD. « Hydration of the cations Al^{3+} and Cu^{2+} . A theoretical study ». Dans *Protons and ions involved in fast dynamic phenomena*. Sous la dir. de P. LASZLO. Amsterdam : Elsevier, 1978, p. 93–104.
- [WM70] E. WHITTAKER et R. MUNTUS. « Ionic radii for use in geochemistry ». Dans *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34 (1970), p. 945–956.
- [Zou96] H. ZOUGGARI. Modélisation des interactions ioniques dans les solutions concentrées d'électrolytes à partir de l'étude expérimentale de la solubilité des sulfates de sodium et de magnésium. Thèse de Doctorat. École Nationale Supérieure Agronomique de Rennes, 1996.

Mouillabilité des sols

2.1. Introduction

L'étalement de l'eau sur un plan de travail ou, au contraire, le démouillage sur une poêle anti-adhésive, l'angle que fait une goutte d'eau avec un plan, les gouttes qui roulent sur un nénuphar ou encore le mouvement saccadé de gouttes qui courent le long d'une vitre de voiture sont autant de phénomènes observés quotidiennement directement liés à la mouillabilité. En sciences du sol, une conséquence fondamentale de la mouillabilité est le phénomène de capillarité. Si les notions de capillarité et de pression capillaire ont été largement étudiées, donnant lieu à des modèles bien établis et des méthodes de mesure, ce n'est pas le cas de la mouillabilité qui a été à la marge des problèmes classiques en physique durant le xx^e siècle. L'école russe de Derjaguin propose une description de la mouillabilité en 1955, et ce domaine a repris un regain d'intérêt dans les années 1980, notamment par la contribution des travaux de Pierre-Gilles de Gennes. Sa modélisation est au carrefour de nombreuses disciplines comme la mécanique des fluides, la chimie, la physique statistique, voire la mécanique quantique. La modélisation de la mouillabilité et de ses effets sur des surfaces planes ou à géométrie simple commence à être bien établie, et les modèles convergent. En revanche, dans les sols, la modélisation et la mesure de la mouillabilité sont encore en plein développement dans les travaux de recherche.

Ce chapitre a pour but de faire comprendre la notion de mouillabilité et de son interprétation pour des surfaces planes. Nous illustrerons ensuite les conséquences sur le transfert d'eau dans les sols et nous donnerons les méthodes actuelles de mesure de la mouillabilité. Finalement, nous expliquerons pourquoi les modèles classiques sont insuffisants et donnerons quelques pistes de modèles récents en cours de développement.

2.2. Mouillabilité d'un substrat

Cette section parcourt les notions essentielles de la mouillabilité. Le lecteur pourra notamment consulter le livre de Pierre-Gilles de Gennes, Françoise Brochard-Wyart et David Quéré [GBQ06] qui donne une vision plus complète mais accessible au non-spécialiste, avec notamment de nombreux exemples.

2.2.1. Angle de contact

L'expérience commune d'une goutte posée sur un substrat plan permet de visualiser simplement l'*angle de contact*. Cette ligne de contact est aussi appelée *ligne triple*, car trois phases sont à son intersection : solide (substrat), liquide (eau) et gazeuse (air). L'influence de l'air est négligée dans cette section. Cet angle dépend donc de la nature du fluide et du type de substrat. Dans ce sens, il est une mesure de la mouillabilité du substrat. On peut définir deux situations extrêmes. La première correspond à un angle de contact nul, où le liquide s'étale totalement sur la surface. On parle alors de *mouillage total*. L'autre situation, opposée, est le cas où la surface en contact avec le substrat est minimale, et donc l'angle de contact est de 180° . Entre ces deux situations extrêmes, $0 < \alpha < 180^\circ$, c'est un *mouillage partiel*. On distingue les cas $\alpha < 90^\circ$ (surface hydrophile) et $\alpha > 90^\circ$ (surface hydrophobe) (figure 2.1).

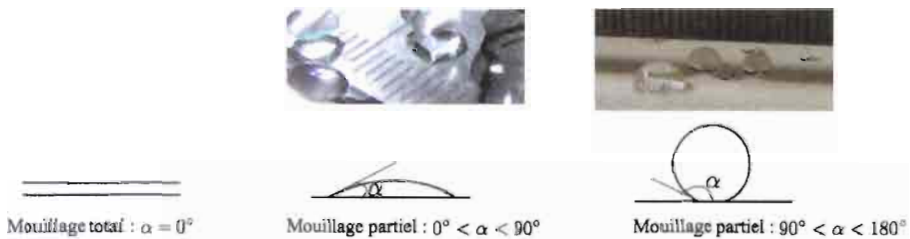


Figure 2.1. Différentes formes de gouttes selon le substrat. Le mouillage total correspond à un étalement maximal de la goutte. En mouillage partiel, la goutte fait un angle de contact α

L'angle est une quantité facilement accessible, mais, en revanche, très sensible à l'état de la surface. En effet, des irrégularités de la surface peuvent définir plusieurs angles de contact macroscopique sans que l'angle entre le substrat et le liquide soit modifié (figure 2.2). Il y a donc une plage d'angles de contact plus ou moins grande selon l'état de la surface.

Pour comprendre l'origine de l'existence de cet angle de contact, il est nécessaire d'introduire la notion de tension de surface (ou tension superficielle).



Figure 2.2. Variation de l'angle de contact macroscopique α_a par rapport à la surface moyenne. Pour une surface présentant des angles, à droite, α_a est compris entre α et $\alpha + \beta$

2.2.2. Tension de surface

Des insectes tels les Gerris peuvent se déplacer à la surface de l'eau grâce à l'existence de la tension de surface. La tension de surface trouve son origine dans les interactions entre molécules. En effet, dans un fluide, contrairement aux gaz, les interactions entre molécules sont importantes, permettant la cohésion du fluide malgré l'agitation thermique. Généralement, ce sont des forces de type van der Waals, c'est-à-dire que ce sont les moments dipolaires des molécules qui engendrent des forces attractives (voir section 1.3.1). Pour l'eau, ce sont en fait les liaisons hydrogènes qui prédominent (voir section 1.3.2) à la surface ; les molécules du liquide sont attirées vers l'intérieur du volume par les autres molécules et donc, pour un volume donné, un liquide présentera une surface minimale. Il s'ensuit que toute augmentation de la surface nécessite de fournir une énergie. La tension de surface γ est l'énergie à fournir pour augmenter la surface d'une unité. Ainsi, pour un volume de liquide V à l'équilibre thermodynamique de température T pour n molécules, on définit :

$$\gamma = \left[\frac{\partial F}{\partial A} \right]_{T, V, n} \quad [2.1]$$

où F est l'énergie libre et A la surface. Le lecteur trouvera plus de détails concernant la théorie des surfaces d'un point de vue thermodynamique dans l'ouvrage de Rowlinson et Widom [RW82]. La tension superficielle s'exprime donc en joules par unité de surface [J/m^2]. L'ordre de grandeur de la tension de surface dépend du type d'interactions entre molécules et de la surface exposée par molécule. Pour des forces de type de van der Waals, l'énergie d'interaction est de l'ordre de kT , avec k la constante de Boltzmann. Ainsi, pour une huile à température ambiante, $\gamma \simeq 20 \text{ mJ}/\text{m}^2$. Pour l'eau, la valeur est plus de trois fois plus élevée : $\gamma_{\text{eau}} = 72 \text{ mJ}/\text{m}^2$, à cause de la présence des liaisons hydrogène.

La tension de surface γ est aussi homogène à une force par unité de longueur (N/m), ce qui justifie le terme de « tension ». En effet, si on considère un film de savon délimité dans un cadre rectangulaire, il existe une force qui s'exerce sur chaque arête du cadre, dont la valeur par unité de longueur est 2γ . Le facteur 2 est justifié par la présence de deux interfaces eau/air. Ainsi, si on considère un élément de surface,

à sa frontière, il existe des forces tangentielles à la surface et perpendiculaires à la courbe frontière délimitant cet élément. Toutes ces forces sont dirigées vers la normale intérieure. La tension superficielle est alors analogue à la tension d'un câble (figure 2.3). Par conséquent, pour un milieu homogène (γ constant) et une surface plane, le bilan des forces est nul. En revanche, si la surface est courbe, la résultante des forces est non nulle et tend à aplanir la surface. Ainsi, en l'absence de sollicitation extérieure (vent, vibration, etc.), une surface d'eau est plane comme un miroir. Toute ride augmenterait son énergie de surface. Pour reprendre l'exemple des Gerris, les coussinets sous leurs pattes ne sont pas des bouées, mais courbent la surface de l'eau de façon telle que la tension de surface exerce une force vers le haut qui s'oppose à la gravité. L'eau apparaît comme un drap tendu sur lequel des objets suffisamment légers reposent sans nécessairement flotter, comme une aiguille métallique.

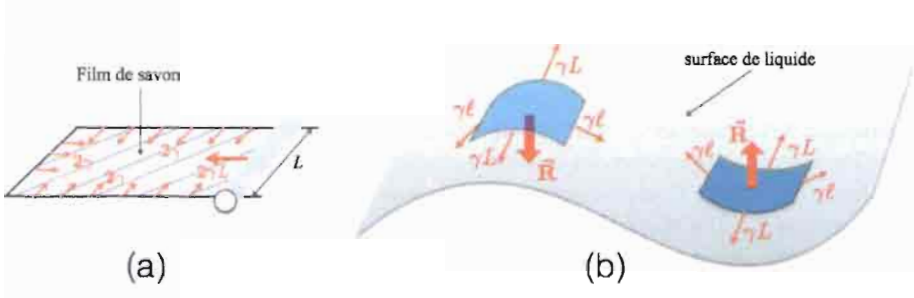


Figure 2.3. Forces résultantes de la tension superficielle γ . (a) La barre mobile de longueur L est soumise à la force $2\gamma L$. (b) La résultante des forces de tension est non nulle si la courbure n'est pas nulle ; la direction de la résultante (vers le haut ou le bas) dépend du signe de la courbure de la surface. Le schéma (b) correspond au cas des Gerris, qui doivent avoir une surface en contact avec l'eau suffisante pour que la résultante équilibre la gravité.

2.2.3. Pression de Laplace

D'après ce qui précède, on peut définir une surpression ou une dépression due à la courbure de la surface libre. Le saut de pression qui se produit à une interface est proportionnel à la courbure moyenne κ de la surface et à la tension de surface :

$$p_{\text{int}} - p_{\text{ext}} = \gamma \kappa \quad [2.2]$$

C'est la *relation de Laplace* (1805) qui relie la pression intérieure du liquide p_{int} à l'extérieur. Cette formule est valable entre deux fluides quelconques, la tension γ est, dans ce cas, relative aux deux fluides. La courbure κ (en m^{-1}) est la somme algébrique des inverses des deux rayons de courbures principaux d'une surface. La définition de ces rayons se trouve, par exemple, dans des livres de géométrie différentielle, ou bien

dans le contexte de la pression de Laplace [GBQ06]. Pour fixer les idées, une sphère de rayon R a deux courbures principales égales à $\frac{1}{R}$, donc $\kappa = \frac{2}{R}$. Un cylindre de rayon R a une courbure $\frac{1}{R}$ orthogonalement à son axe et une courbure nulle dans la direction de son axe, ainsi $\kappa = \frac{1}{R}$. Pour une surface hyperbolique (en forme de selle de cheval), il y a une courbure positive et une courbure négative (car le centre du cercle osculateur est à l'extérieur); la courbure peut être éventuellement nulle. Ainsi, au maximum de la surface d'un film liquide (surface convexe), il existe une surpression qui tend à abaisser le niveau d'eau. Inversement, au minimum de la surface (surface concave), il existe une dépression qui tend à augmenter le niveau d'eau (figure 2.4). Ce dernier résultat est analogue à l'approche en tant que tension : le Gerris subit une force vers le haut lorsqu'il forme une concavité sur la surface du liquide.

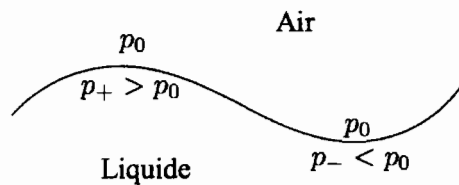


Figure 2.4. Pression de Laplace à la surface d'un liquide : surpression p_+ si la surface est convexe et dépression p_- si la surface est concave

2.2.4. Relation de Young-Dupré

D'après la section 2.2.2, en mouillage partiel, il existe à la ligne de contact d'une goutte d'eau avec le substrat une force de rappel due à la tension de surface γ . Cette force par unité de longueur est égale à γ et est tangente à la surface de la goutte; elle forme donc le même angle que l'angle de contact. Cependant, les atomes du substrat peuvent interagir avec les molécules d'eau. En fait, pour les solides, il existe aussi une tension de surface due à l'interaction entre les atomes ou ions du solide, définie de la même manière que pour les liquides (équation [2.1]). Par exemple, pour les cristaux ioniques, la tension de surface, γ_{SO} , est élevée, de l'ordre de 500 à 3 000 mJ / m². En revanche, pour un solide moléculaire organique, la tension de surface est de basse énergie, c'est-à-dire moins d'une centaine de mJ / m². De plus, la tension superficielle intervient à chaque interface entre deux milieux. Donc, pour l'eau et un solide, la tension de surface sera spécifique à ces deux matières et notée γ_{SL} . Remarquons que l'interaction des molécules d'air, c'est-à-dire la tension superficielle de l'air, est négligée, ce qui est justifié par la très faible interaction avec les molécules d'air¹. Ainsi, γ et γ_{SO} ne dépendent respectivement que des propriétés de l'eau et du solide.

1. La phase gazeuse peut être primordiale près de la ligne triple ou pour les problèmes d'évaporation.

Au point d'interface, il existe donc trois forces par unité de longueur, représentées sur la figure 2.5. L'équilibre mécanique de ce système impose que les composantes horizontales de ces forces soient nulles ; c'est la relation de Young-Dupré :

$$\gamma \cos \alpha = \gamma_{SO} - \gamma_{SL} \quad [2.3]$$

qui permet de relier l'énergie de surface avec l'angle de contact à la ligne triple.

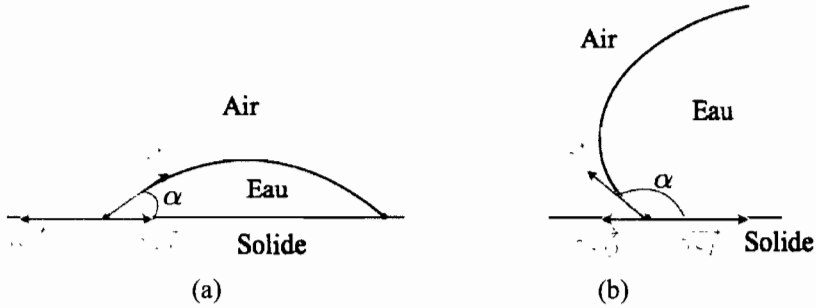


Figure 2.5. Bilan des tensions de surface à la ligne triple pour un substrat (a) hydrophile ($\alpha < 90^\circ$) et (b) hydrophobe ($\alpha > 90^\circ$)

2.2.5. Paramètre d'étalement

L'équation [2.3] n'admet des solutions que si $\gamma \geq |\gamma_{SO} - \gamma_{SL}|$. En effet, si $\gamma_{SO} - \gamma_{SL} = \gamma$, alors $\alpha = 0^\circ$, et pour $\gamma_{SO} - \gamma_{SL} > \gamma$, il n'y a plus de solution. Alors, en définissant le *paramètre d'étalement* [Gen85] :

$$S = \gamma_{SO} - (\gamma_{SL} + \gamma) \quad [2.4]$$

on obtient que si $S \geq 0$, on a un mouillage total (angle nul). On obtient ce résultat en raisonnant sur les énergies surfaciques : le paramètre d'étalement est la différence entre l'énergie du substrat sec (γ_{SO}) et la somme de l'énergie du substrat mouillé et de la surface du liquide ($\gamma_{SL} + \gamma$). Si cette dernière énergie est plus petite que celle du substrat sec, alors le système tend à abaisser l'énergie en étalant au maximum le liquide.

Pour un mouillage partiel, on peut distinguer le cas $\alpha = \frac{\pi}{2}$, qui correspond au changement de signe de $\gamma_{SO} - \gamma_{SL}$. Usuellement, on dit qu'une surface est hydrophile si $\alpha < \frac{\pi}{2}$; cela veut dire que $\gamma_{SO} > \gamma_{SL}$: le fluide a tendance à s'étaler pour diminuer l'énergie de surface. En revanche, le liquide ne peut totalement s'étaler, car sinon, le système gagnerait de l'énergie due à la tension γ . Dans le cas contraire, $\alpha > \frac{\pi}{2}$, le substrat est dit hydrophobe, car le substrat repousse le liquide puisqu'il a une énergie surfacique plus petite.

On peut ainsi distinguer trois types de mouillage :

- 1) substrat *hydrophile* avec *mouillage total* : $S \geq 0$ et $\alpha = 0^\circ$;
- 2) substrat *hydrophile* avec *mouillage partiel* : $S < 0$ et $0^\circ < \alpha < 90^\circ$;
- 3) substrat *hydrophobe* : $S < 0$ et $\alpha \geq 90^\circ$.

En sciences du sol, la situation 2 correspond à l'*hydrophobicité sous-critique*. Nous reviendrons dans la section 2.6 sur cette notion.

2.3. Interface diffuse

Jusqu'à maintenant, l'interface était modélisée par un domaine d'épaisseur nulle en ne considérant que des quantités macroscopiques (pression, tension superficielle, etc.). Cependant, l'interaction entre les molécules de deux milieux n'est pas localisée à l'interface ; elle a une portée qui peut être assez longue, notamment pour les forces de van der Waals. Ainsi, pour des films très fins d'une dizaine de nanomètres à une centaine, ces interactions ne sont pas négligeables. C'est ce que nous proposons d'étudier dans cette section.

2.3.1. Pression de disjonction

Pour introduire la pression de disjonction, remarquons que le passage à la limite d'un film infiniment mince sur un substrat est discontinu. En effet, l'énergie de surface $\gamma + \gamma_{SL}$ du substrat mouillé n'est pas nécessairement égale à γ_{SO} , c'est-à-dire l'énergie de surface du substrat sec. Il existe donc un terme d'énergie $V(h)$ dépendant de l'épaisseur du film tel que l'énergie totale par unité de surface est :

$$V_{\text{totale}} = \gamma_{SL} + \gamma + V(h)$$

avec $V(h) \rightarrow 0$ si $h \rightarrow +\infty$ et $V(d) = \gamma_{SO} - \gamma_{SL} - \gamma$, où d est l'ordre de grandeur de la taille des molécules. La contribution $V(h)$ peut être non négligeable pour des valeurs de h bien plus grandes que la taille des molécules.

2.3 1.1. Interaction de van der Waals

Bien que l'énergie d'interaction entre deux dipôles décroisse rapidement en $1/h^6$ avec la distance h , l'interaction entre deux plans est de longue portée. Un calcul classique montre que si h est la distance entre deux plans, alors l'énergie d'interaction de van der Waals par unité de surface est donnée par une variation quadratique de la hauteur de film [Isr92] :

$$V(h) = -\frac{A}{12\pi h^2} \quad [2.5]$$

où A est la constante de Hamaker, homogène à une énergie. Elle peut s'écrire à partir du paramètre d'étalement S_a lié aux interactions de van der Waals apolaires [Thi07] :

$$A = -12\pi S_a d_0^2 \quad [2.6]$$

où d_0 est la longueur de répulsion de Born ($d_0 = 0,158$ nm), c'est-à-dire qu'en deçà de cette valeur, les molécules pourraient se superposer. Il existe donc une interaction répulsive qui assure l'impossibilité de ce chevauchement². Cette valeur d_0 est la limite de validité de ce modèle mésoscopique et donc de la fonction $V(h)$. La constante de Hamaker peut donc être négative ou positive selon le paramètre d'étalement S_a . Concrètement, si le solide est plus polarisable que le liquide (« haute énergie »), alors la constante de Hamaker est positive. Sinon, elle est négative. Les valeurs typiques de la constante Hamaker sont :

- pour des métaux, céramique (haute énergie) : $A \simeq 10^{-18}$ J ;
- pour des solides organiques (basse énergie) : $A \simeq 10^{-21}$ J.

Pour les gaz, cette valeur est négligeable par rapport aux solides, ce qui justifie qu'on néglige la phase gazeuse dans les problèmes de mouillage.

Cette énergie surfacique induit une pression à la surface du liquide, qui s'ajoute éventuellement à la pression de Laplace, appelée *pression de disjonction*, définie par :

$$\Pi(h) = -\frac{dV}{dh} \quad [2.7]$$

Cette notation provient à l'origine de Derjaguin, puis a été reprise par de Gennes et Oron dans un contexte de mouillage dynamique. Nous expliquerons un peu plus loin la raison de cette dénomination. Si les forces de van der Waals sont les plus courantes, il existe une grande variété de forces agissant à différentes échelles. Ces interactions ont été étudiées en détail par Israelachvili [Isr92]. Nous donnons dans la section 2.3.1.2 des exemples d'autres expressions des interactions.

2.3.1.2. Autres interactions

Il peut exister des forces à courte portée (relativement aux interactions de van der Waals) dues à des interactions polaires, qui s'écrivent sous la forme d'une exponentielle [Thi07] :

$$\Pi_p(h) = \frac{S_p}{\ell} e^{-\frac{d_0-h}{\ell}} \quad [2.8]$$

2. Les molécules ne se comportent pas comme des boules de billard, il faut tenir compte de leur caractère quantique. C'est en fait le principe d'exclusion pour les électrons qui est à l'origine du potentiel répulsif. Il y a donc une interaction à distance.

où S_p est le paramètre d'étalement dû aux interactions polaires et ℓ la longueur de corrélation de l'interaction polaire. Le fait que la décroissance soit exponentielle souligne le caractère de courte portée de cette interaction.

Différents types d'interaction peuvent exister ; par exemple, les forces attractives à longue portée peuvent coexister avec des forces répulsives à courte portée, en particulier dans des milieux stratifiés. La pression de disjonction sous forme adimensionnelle s'écrit dans ce cas :

$$\Pi(h) = \frac{b}{h^3} - e^{-h} \quad [2.9]$$

La pression de disjonction n'est plus forcément une fonction décroissante (figure 2.6). Ce modèle a été repris dans différents articles [Bel+11 ; Thi+01] pour la description du mouillage/démouillage sur des substrats plans.

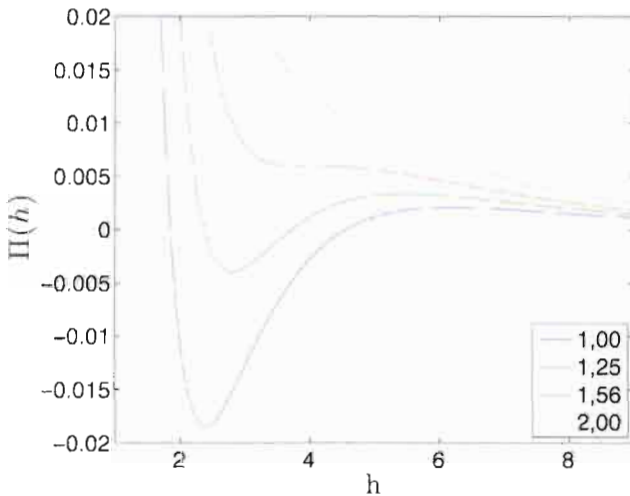


Figure 2.6. Différents profils de la pression de disjonction, donnée par l'équation [2.9], pour différentes valeurs du paramètre b . Pour $b < b_c \simeq 1,56$, il existe un intervalle de hauteur pour lequel la pression de disjonction est croissante. Il s'agit d'une interaction répulsive (voir section 2.3.2).

2.3.2. Mouillage pseudopartiel

2.3.2.1. Démouillage spontané

En l'absence de la pression de disjonction $\Pi(h)$, une surface de liquide initialement étalée est stable du fait de la pression de Laplace, qui tend à aplanir la surface. Pour des

films suffisamment fins pour que la pression de disjonction $\Pi(h)$ ne soit plus négligeable, la pression à la surface du liquide s'écrit sous la forme de deux contributions, la pression de Laplace et la pression de disjonction :

$$p = \gamma\kappa + \Pi(h) \quad [2.10]$$

Pour connaître la stabilité de ce film de hauteur $h = h_0$ pour une perturbation dh du film d'eau h_0 , on différencie l'expression précédente de la pression :

$$\begin{aligned} dp &= \gamma d\kappa + d\Pi \\ &= \gamma\Delta(dh) + \Pi'_0 dh \end{aligned}$$

où $\Pi'_0 = \frac{d\Pi}{dh}(h_0)$. En introduisant une perturbation sinusoïdale dh_k de longueur d'onde λ associée au nombre d'onde $k = 2\pi/\lambda$, on a la perturbation de pression :

$$dp_k = (-\gamma k^2 + \Pi'_0) dh_k \quad [2.11]$$

Sans connaître les équations d'évolution qui régissent la hauteur du film au cours du temps, cette dernière relation nous renseigne sur la stabilité linéaire du film plat. On trouve (voir exercice 2.1) que le film est instable si et seulement si :

$$\Pi'_0 > \gamma k^2 = \gamma \frac{(2\pi)^2}{\lambda^2} \quad [2.12]$$

Par conséquent, si $\Pi'_0 < 0$, le film sera stable. Dans le cas contraire, $\Pi'_0 > 0$, le film sera instable seulement pour les grandes longueurs d'onde λ vérifiant :

$$\lambda_c = 2\pi \sqrt{\frac{\gamma}{\Pi'_0}} \quad [2.13]$$

Toutes les longueurs d'onde supérieures à la valeur critique λ_c vont se développer, impliquant un démouillage du substrat. Ce type de démouillage sensible à une perturbation infinitésimale est appelé démouillage *spinodal*³. Typiquement, on obtient des structures en labyrinthe [BT10]. La taille typique de cette structure est donnée approximativement par $\lambda_m = \sqrt{2}\lambda_c$, qui correspond au mode avec le taux de croissance le plus rapide. Les zones mouillées du substrat ont tendance à se regrouper par coalescence pour former une unique goutte (phénomène de *coarsening*) [BT10].

3. Cependant, certains films stables peuvent aussi démouiller par une instabilité de type *nucléation*. Dans ce cas, la surface est suffisamment perturbée pour qu'une instabilité se déclenche. Le démouillage résultant diffère qualitativement et quantitativement du démouillage spinodal. On observe des trous isolés dont le rayon croît rapidement. La structure obtenue est plus désordonnée que précédemment. Sur de longues durées on retrouve le phénomène de *coarsening*. Ces deux formes de démouillage ne sont pas les seules, et l'étude en détail du type de démouillage et de sa dynamique révèle des scénarios complexes.

EXERCICE 2.1.– *Montrer que la relation [2.11] permet de déterminer si la perturbation dh_k va s'amplifier ou non.*

SOLUTION 2.1.– *Discutons selon le signe du préfacteur $\Phi = (-\gamma k^2 + \Pi'_0)$ l'évolution de la perturbation dh_k .*

– Si $\Phi < 0$, alors la pression est plus grande là où la hauteur d'eau a diminué. L'augmentation de la pression tend à abaisser le niveau d'eau. Inversement, la pression est plus petite là où la hauteur d'eau a augmenté, et donc la dépression tend à faire augmenter le niveau d'eau. Ainsi, le film perturbé tend à revenir à son état initial.

– Si $\Phi > 0$, un raisonnement similaire montre que la perturbation de la pression tend à amplifier les perturbations positives ou négatives. Le système est donc linéairement instable. Il est sensible à toute perturbation infinitésimale.

2.3.2.2. Film précurseur

Le film précurseur fait initialement référence à l'étalement d'une goutte sur une surface totalement mouillable : avant que la goutte ne s'étale complètement en un film plat, un film ultramince de quelques nanomètres se développe très rapidement, appelé film précurseur. Ce film a déjà été observé au début du xx^e siècle [Har19]. Dans le cas de la théorie de l'interface diffuse, la notion de film précurseur prend un sens légèrement différent.

D'après l'exemple du profil de la pression de disjonction (figure 2.6), il existe des hauteurs de films pour lesquelles la pression à la surface du liquide est nulle, c'est-à-dire que ces hauteurs de film peuvent exister avec un film plat épais de hauteur $h \rightarrow +\infty$, pour lequel la pression à la surface est aussi nulle (la référence de la pression est la pression de l'air). Les hauteurs finies de film telles qu'elles soient stables et que la pression de disjonction soit nulle correspondent à un film précurseur. Dans l'exemple de la figure 2.6, cela correspond pour certaines valeurs de b à la première intersection avec l'axe des abscisses. La seconde intersection ayant lieu dans l'intervalle où la pression de disjonction est croissante et donc d'après la section précédente, le film correspondant est instable. Évidemment, les hauteurs de films sont très petites, du même ordre que la portée des interactions moléculaires, c'est-à-dire de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres au maximum. Il n'est pas nécessaire que la pression de disjonction soit de la forme particulière donnée par l'équation [2.9], mais il faut qu'il existe à la fois des interactions attractives et répulsives à différentes portées.

Le film précurseur ne coexiste pas seulement avec des films épais, mais aussi avec des gouttes. Le profil d'une goutte à l'équilibre peut être trouvé à partir de la connaissance de la pression de disjonction. La condition nécessaire de l'équilibre est que la

surface du liquide soit une isobare, ce qui signifie, d'après l'équation [2.10], que la hauteur de liquide doit vérifier :

$$p_0 = \gamma \Delta h + \Pi(h) \quad [2.14]$$

où $\Delta h \simeq \kappa$ désigne le laplacien de la hauteur et représente la courbure linéarisée pour de faibles pentes⁴. Dans ces équations, nous avons négligé le poids de la goutte, ce qui pourrait être pris en compte en ajoutant le terme de pression hydrostatique ρgh . Quelques exemples de profils de gouttes coexistant avec un film précurseur sont représentés sur la figure 2.8. Ainsi, une goutte de liquide peut coexister avec un film ultrarince (quelques dizaines de nanomètres) qui s'étale totalement sur le substrat. La ligne triple n'est plus définie ponctuellement, mais il existe une zone où la courbure est particulièrement importante. Ce type de mouillage est appelé *pseudopartiel* et est valide pour de faibles angles de contact. Ce modèle se révèle très intéressant pour simuler la dynamique de mouillage. Entre autres, on montre que la forme de la pression de disjonction importe peu sur les résultats qualitatifs. Nous montrerons en section 2.6 qu'un tel film précurseur peut se révéler important dans les problèmes d'imbibition du sol.

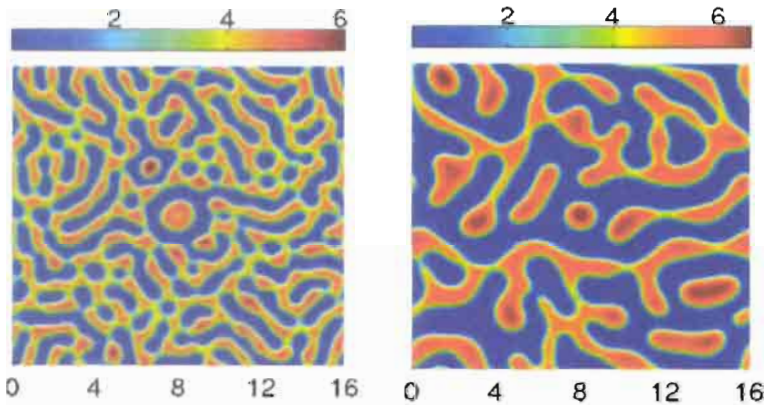


Figure 2.7. Simulation d'un démouillage spinodal à deux temps différents. La structure labyrinthique a augmenté de taille (simulations de gauche à droite) durant le phénomène lent de coalescence appelé coarsening [BT10] (source : © 2010 Society for Industrial and Applied Mathematics ; reproduit avec autorisation ; tous droits réservés).

4. En fait, les expressions de la pression de disjonction [Isr92] sont établies dans l'approximation des faibles pentes.

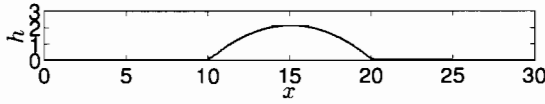


Figure 2.8. Profil d'une goutte coexistant avec un film précurseur très mince pour la pression de disjonction donnée par la relation [2.9]

2.4. Dynamique du mouillage

Sans développer les détails de ces modèles, nous exposerons les principaux résultats qui seront utiles pour comprendre cette dynamique dans les milieux poreux.

2.4.1. Paradoxe de la ligne triple

Précédemment, nous avons suivi deux approches : l'une ne faisant intervenir que des grandeurs macroscopiques telles que l'angle de contact ; l'autre utilisant des grandeurs mésoscopiques telles que la pression de disjonction. En statique, elles sont équivalentes si l'on ne s'intéresse pas au film précurseur.

Pour la dynamique, il en est tout autrement. En effet, considérons une goutte posée sur un plan incliné. Si on suppose le plan parfaitement lisse, la goutte commencera à glisser à vitesse constante. La goutte se déforme en laissant apparaître une asymétrie et notamment l'angle de contact d'avancée α_a et l'angle de contact de recul α_r , en amont de la goutte. Plus précisément, si α est l'angle de contact sur le substrat horizontal, alors $\alpha_r < \alpha < \alpha_a$ (figure 2.9).

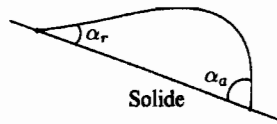


Figure 2.9. Angles d'avancée α_a et de recul α_r d'une goutte sur un plan incliné

Le bilan des tensions de surface à la ligne triple n'est donc plus nul. Il est tel qu'il entraîne la goutte dans le sens de la pente, ou plus généralement dans le sens de la force d'entraînement. Le travail de cette force doit compenser la dissipation visqueuse lors de la mise en mouvement de la goutte. Dans le référentiel de la goutte, le mouvement du fluide à l'intérieur rappelle celui d'une chenille d'un véhicule. La vitesse à la surface de la goutte est à l'opposé de celle du fluide en contact avec le substrat. Puisque la hauteur de goutte est faible, le cisaillement est important, ce qui implique une dissipation importante dans l'ensemble de la goutte. En fait, si on cherche l'énergie dissipée

au voisinage de la ligne de contact, un simple calcul montre qu'elle est infinie ! Et ce dès que l'angle est tel que $\alpha < 90^\circ$, ce qui correspond à un substrat hydrophile.

De nombreux modèles ont été proposés pour répondre à ce paradoxe. Ils ont tous un point commun : l'existence d'une échelle de *cut-off* similaire à la longueur de Born d_0 (équation [2.6]), pour laquelle le modèle n'est plus valide [Bon+09]. L'introduction d'une longueur de glissement (taille type du glissement de particules) est souvent proposée, bien que ce modèle ne soit pas réaliste pour l'eau, où, pour les surfaces usuelles, le glissement est négligeable.

Cependant, la longueur de glissement est une manière élégante d'introduire un *cut-off* qui est cohérent avec l'équation de Navier-Stokes ou, plus généralement, avec une description de type milieu continu. Une autre alternative est l'introduction d'un film précurseur et donc des termes de pression de disjonction ; la hauteur du précurseur correspond au *cut-off*. L'intérêt de cette approche est que les angles d'avancée ou de recul ne sont pas définis *a priori*, mais sont une conséquence des équations de la mécanique des fluides en tenant compte de la pression de disjonction. On peut ainsi modéliser les cas statique et dynamique avec le même modèle sans ajouter des paramètres *ad hoc* tels que la longueur de glissement.

2.4.2. Hystérésis de l'angle de contact

Le modèle macroscopique met en évidence le rôle primordial de l'angle avec le substrat, dont la moindre imperfection de surface change l'angle de contact avec l'horizontale, comme cela est montré sur la figure 2.2. Pour que la ligne triple avance, il est nécessaire que l'angle d'avancée vérifie : $\alpha > \alpha_0 + \beta$, où α_0 est l'angle de contact statique et β est défini à la figure 2.2. Si la force d'entraînement ou l'inclinaison du substrat n'est pas suffisante, $\alpha < \alpha_0 + \beta$, le front restera bloqué. Les imperfections font donc apparaître un phénomène d'hystérésis de l'angle de contact.

Au-delà d'un seuil, le front se met en mouvement. La dynamique est alors saccadée. Un phénomène similaire se produit si c'est la mouillabilité du substrat plan qui est variable, comme par exemple pour un dépôt de matière organique. Ainsi, ce mouvement de *Stop and Go* peut être simulé en introduisant des défauts de mouillabilité. C'est l'approche de [TK06] reproduisant qualitativement ce comportement pour une géométrie bidimensionnelle, puis de [Bel+11] pour le cas tridimensionnel.

2.4.3. Instabilité du front

2.4.3.1. Digitation visqueuse

Un film d'eau tombant reste rarement intact ; on observe couramment le front de liquide devenir instable *via* une *digitation*. La ligne arrière peut aussi produire de telles

instabilités [BPT03]. Cette instabilité est due à la viscosité, d'où le nom de digitation visqueuse. En fait, une variation de hauteur d'eau près du front modifie la mobilité. Si h augmente, la mobilité augmente aussi (moins de cisaillement) et génère l'accroissement d'une protrusion qui va se développer en doigt. La tension de surface assure une grandeur typique de la taille des doigts, puisque la tension de surface tend à aplanir le front.

Cette instabilité peut se produire sur un substrat parfaitement homogène. La dynamique résultante est l'apparition de ruisselets. Selon la pente, les ruisselets peuvent se briser *via* une instabilité de Plateau-Rayleigh donnant l'apparition de gouttelettes dans son sillage. Ce phénomène est couramment observé dans une bouteille, par exemple. Les ruisselets, pour des régimes plus rapides, peuvent faire apparaître des méandres. Il a été longtemps discuté le rôle des imperfections et des hétérogénéités du substrat dans l'existence de ces méandres. Cependant, il a été montré que ce phénomène peut aussi arriver pour des substrats parfaitement homogènes, mais nécessite un régime inertiel [Le 06].

2.4.3.2. Digitation par hystérésis de l'angle de contact

Un substrat hétérogène (rugosité ou hétérogénéité de mouillabilité) peut engendrer le morcellement du front de mouillage. Cela se produit aussi si un défaut est transverse à la force d'entraînement. Le front arrivant sur ce défaut va d'abord s'arrêter durant une durée plus ou moins longue, puis passer le défaut en formant des protrusions qui donneront naissance à des ruisselets (figure 2.10). Ce choix de briser le front correspond à une minimisation de l'énergie pour passer le défaut. L'échelle de temps pendant laquelle le front reste bloqué dépend de la manière dont le fluide va passer le défaut, c'est-à-dire du type de bifurcation de *depinning*. Dans certaines situations, la dynamique révèle une bistabilité, c'est-à-dire qu'il peut y avoir plusieurs dynamiques possibles et que celle choisie par le système dépend des conditions initiales et détermine le temps typique de pause au voisinage du défaut [Bel+11].

Les scénarios des dynamiques possibles révèlent une grande complexité des dynamiques obtenues ; en particulier, on met en évidence différents types de dynamiques intermittentes. Ainsi, l'hystérésis de l'angle de contact peut être à l'origine d'un phénomène de digitation.

2.5. Capillarité

2.5.1. Longueur capillaire

L'eau dans un verre présente une légère courbure au bord, appelée *ménisque*. Ce phénomène est dû au fait que le verre est mouillable, et donc l'eau cherche à s'étaler

sur le verre. Cependant, le poids du liquide empêche son étalement total et il apparaît un ménisque typiquement de l'ordre du millimètre (figure 2.11).

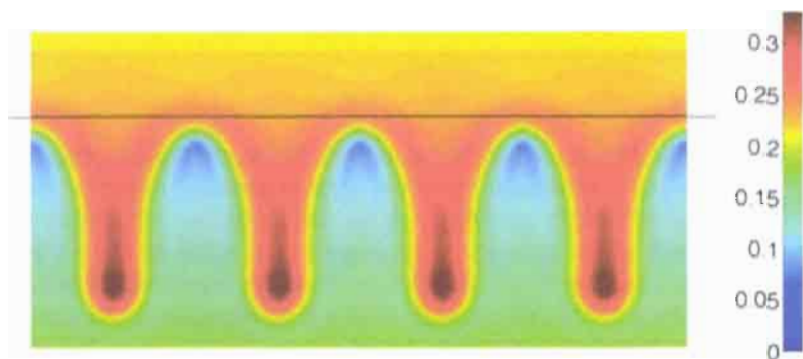


Figure 2.10. Émergence de ruisselets après passage d'un front sur un défaut transverse

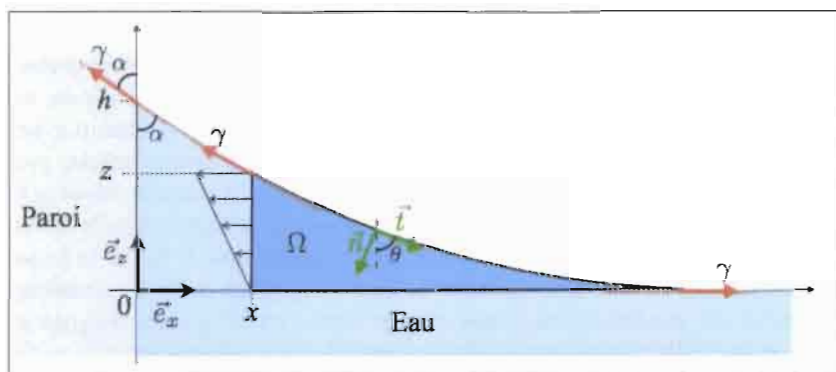


Figure 2.11. Schéma d'un ménisque au bord d'une paroi en mouillage partiel hydrophile. Le volume Ω en bleu foncé est le volume de contrôle. Les flèches horizontales représentent les forces de pression agissant sur cette surface de Ω

Décrivons plus en détail ce qui se passe. On considère que la paroi est un substrat plan hydrophile dont l'angle de contact α à l'équilibre est tel que $0 \leq \alpha \leq 90^\circ$. Remarquez que l'angle de contact α ne change pas si le substrat n'est plus horizontal, car il est déterminé localement (voir la relation [2.3] de Young-Dupré).

Pour déterminer la hauteur h du ménisque, considérons un volume de contrôle Ω (en bleu foncé sur la figure 2.11) qui part de la surface de l'eau « infiniment » loin de la paroi, pour que cette surface puisse être considérée comme plane jusqu'à l'abscisse $x > 0$. Ce volume est soumis à son poids \vec{P} et aux contraintes de pression à ses bords.

Le problème étant plan, on travaille sur les forces par unité de longueur. Dans ces conditions, le poids est donné par l'intégration sur Ω de la force volumique $-\rho g \vec{e}_z$:

$$\vec{P} = \int_x^{+\infty} -\rho g z(x) \vec{e}_z dx \quad [2.15]$$

Ce poids doit être équilibré par la résultante des forces de pression sur les bords de Ω . Le bord horizontal à l'altitude $z = 0$ est soumis à une pression constante, puisqu'en hydrostatique la pression ne dépend que de la hauteur z . Loin de la paroi, la surface étant libre et à l'horizontale, cette valeur de pression est la pression atmosphérique. Arbitrairement, on choisit la pression atmosphérique nulle. Donc la contribution sur cette face est nulle. Sur la face verticale en x et de 0 à $z(x)$, on a une dépression qui dépend de l'altitude z : $p(z) = -\rho g z$. La résultante des forces de pression \vec{F}_v agissant sur cette paroi est alors l'intégrale :

$$\vec{F}_v = \int_0^{z(x)} -\rho g z \vec{e}_x dz = -\frac{1}{2} \rho g (z(x))^2 \vec{e}_x \quad [2.16]$$

Le liquide est donc aspiré ; en fait, il est poussé par la pression atmosphérique sur la face opposée, qui est à l'air libre. Sur cet arc du ménisque, la pression est déterminée par la relation de Laplace : $p_{arc} = \gamma \kappa$, où κ est la courbure, et dans notre exemple, elle est négative. La résultante \vec{F}_{arc} des forces de pression est alors :

$$\vec{F}_{arc} = \int_{arc} \gamma \kappa \vec{n} ds \quad [2.17]$$

avec \vec{n} la normale rentrante en un point de l'arc. Le calcul de cette intégrale est classique et ne dépend que des angles aux limites de l'arc. En effet, avec les notations de la figure 2.11, l'élément ds est égal à $-R d\theta$, avec R le rayon de courbure qui est l'inverse de la courbure κ . Donc $\kappa ds = -d\theta$. De plus, un résultat classique lie la tangente \vec{t} à la normale \vec{n} par $\frac{d\vec{t}}{d\theta} = -\text{vecn}$. Ce résultat de géométrie différentielle peut être directement prouvé en remarquant que d'après la figure 2.11 : $\vec{t} = \sin \theta \vec{e}_x - \cos \theta \vec{e}_z$ et $\vec{n} = -\cos \theta \vec{e}_x - \sin \theta \vec{e}_z$. Finalement, l'intégrand s'écrit $\gamma \kappa \vec{n} ds = \gamma d\vec{t}(\theta)$ et donc on peut intégrer (2.17) :

$$\vec{F}_{arc} = \gamma \vec{t}(0) - \gamma \vec{t}(\theta) = \gamma \vec{e}_x - (\gamma \sin \theta \vec{e}_x - \gamma \cos \theta \vec{e}_z) \quad [2.18]$$

Ainsi, la résultante des forces de tension correspond à la tension aux extrémités, l'une tirant horizontalement avec l'intensité γ et l'autre tirant dans la direction opposée à α avec la même intensité γ (voir vecteurs rouges de la figure 2.11).

En écrivant, sur chaque composante, horizontale et verticale, la condition d'équilibre entre le poids (équation [2.15]) et les contraintes de pression (équations [2.16] et

[2.17]), on obtient les deux équations :

$$\gamma(1 - \sin \theta) - \frac{1}{2} \rho g z^2 = 0 \quad [2.19]$$

$$\gamma \cos \theta = \int_x^{+\infty} \rho g z \, dx \quad [2.20]$$

La seconde équation [2.20] traduit l'équilibre entre le poids et la contribution des forces de surface du substrat : $\gamma \cos \theta = \gamma_{SO} - \gamma_{SL}$. L'énergie de surface du substrat porte donc le poids du ménisque. La première équation permet de déterminer analytiquement le profil $z(x)$ du ménisque qui est présenté par exemple dans [GBQ06, p. 50].

Si on ne s'intéresse qu'à la hauteur du ménisque, il suffit de faire tendre x vers 0 dans la première équation [2.19] ; on a alors $\theta \rightarrow \alpha$ et $z(x) \rightarrow h$:

$$h = \ell_c \sqrt{2} \sqrt{(1 - \sin \alpha)} \quad [2.21]$$

où ℓ_c est la *longueur capillaire* définie par :

$$\ell_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \simeq 2,7 \text{ mm (eau pure)} \quad [2.22]$$

La hauteur du ménisque est maximale lorsque le liquide est à la limite du mouillage total $\alpha = 0^\circ$ et vaut $h = \sqrt{2} \ell_c$. Pour une valeur intermédiaire de l'angle de contact, $\alpha = 45^\circ$, la hauteur du ménisque est exactement la longueur capillaire $h = \ell_c$. Ainsi, la hauteur du ménisque est de l'ordre de grandeur de la longueur capillaire, c'est-à-dire du millimètre, ce qui est cohérent avec l'expérience.

Lorsqu'on a un mouillage total tel que $\alpha = 0^\circ$ et $\gamma_S - \gamma_{SL} > \gamma$, alors la hauteur du ménisque n'augmente pas, mais un film précurseur se développe à l'avant du ménisque de manière analogue au film précurseur d'une goutte sur un substrat totalement mouillable.

Dans le cas contraire d'un substrat hydrophobe, $\alpha > 90^\circ$, l'eau est repoussée. Ainsi, l'eau tend à descendre par rapport à la surface et génère un profil concave (bombé) du ménisque.

2.5.2. Hauteur capillaire et loi de Jurin

Dans un tube fin, l'eau monte spontanément (figure 2.12). Quelle est l'origine de ce phénomène ? Jurin énonce une loi empirique (xvii^e siècle) qui lie le rayon du tube et l'angle de contact avec la hauteur de montée capillaire :

$$h = \frac{2\gamma \cos \alpha}{\rho g r} \quad [2.23]$$

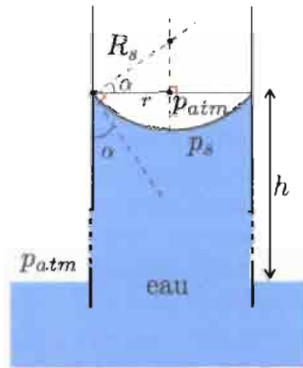


Figure 2.12. Schéma de la montée capillaire h dans un tube de rayon r .
La proportion entre h et r n'est pas respectée ($h \gg r$) afin de faire apparaître clairement le ménisque

Cette formule n'est valide que si $r \ll h$. Les principales raisons de la montée capillaire ne seront trouvées que trois siècles plus tard, notamment par Einstein [Ein05], à savoir, d'une part, la tension de surface et, d'autre part, la mouillabilité. Plusieurs approches équivalentes permettent de déterminer cette loi.

1) Dans une première méthode, on effectue un bilan de forces. Le poids du liquide qui est monté d'une hauteur h dans le capillaire est $m_h g = \rho \pi r^2 h g$. Cependant, l'eau fait un angle α avec la surface du tube ; il y a donc une composante verticale d'une force par unité de longueur qui est $\gamma \cos \alpha$. La ligne de contact ayant la longueur du périmètre $2\pi r$, alors la force due à la mouillabilité est $\gamma \cos \alpha 2\pi r$. En écrivant la condition d'équilibre des deux composantes verticales des forces, on obtient la loi de Jurin.

Notons que la pression atmosphérique exerce une pression p_{atm} sur la surface de l'eau dans le tube mais qui est exactement compensée par la pression au niveau du bassin dans lequel plonge le tube (voir exercice 2.2). Une autre remarque concerne l'expression de la force de pesanteur, qui suppose que le volume est exactement un cylindre, ce qui n'est pas le cas à cause d'un angle de contact. Il faut donc que h soit grand par rapport à la hauteur du ménisque. Or si on introduit la longueur capillaire ℓ_c dans l'équation [2.23], alors on a l'expression :

$$h = \frac{\ell_c^2}{r} 2 \cos \alpha \quad [2.24]$$

On en déduit que si $r \ll h$, alors $r \ll \ell_c$, ce qui donne une condition indépendante de h . Cela signifie que la formule est valide pour des grandeurs submillimétriques. Pour des valeurs de l'ordre du millimètre, la formule doit être corrigée en tenant compte de la forme de la surface libre, qui n'est plus une coquille sphérique. Ce calcul est assez complexe, cependant, d'un point de vue pratique, on observe toujours une montée

capillaire. En revanche, pour des tubes de l'ordre du centimètre, la montée capillaire est négligeable, et seul le ménisque décrit dans la section 2.5.1 est présent.

2) D'un point de vue énergétique, la hauteur capillaire correspond au minimum d'énergie du système tube-eau. En effet, si on appelle la tension de surface du tube γ_S , son énergie de surface est $\gamma_S h \pi r^2$. L'énergie potentielle de gravitation à la surface du bassin peut être prise comme référence, donc nulle. Ainsi, on a $E_i = \gamma_S h 2\pi r$. Après la montée capillaire, la surface du tube mouillée est donc $\gamma_{SL} h \pi r^2$, avec γ_{SL} la tension de surface du solide mouillé. L'énergie potentielle d'une colonne d'eau est, par un calcul classique, $E_p = \int_0^h \pi r^2 \rho g h dh = \frac{1}{2} \pi r^2 \rho g h^2 = \frac{1}{2} m_{\text{eau}} g h$. Notez la présence du facteur $\frac{1}{2}$ par rapport à l'expression de l'énergie d'une masse ponctuelle à la hauteur h . L'énergie finale est $E_f = \gamma_{SL} h \pi r^2 + \frac{1}{2} \pi r^2 \rho g h^2$. La variation d'énergie est donc :

$$\Delta E = E_f - E_i = (\gamma_{SL} - \gamma_S) h 2\pi r + \frac{1}{2} \pi r^2 \rho g h^2$$

L'équilibre est atteint à un extremum d'énergie, c'est-à-dire lorsque $\frac{d\Delta E}{dh} = 0$. Puisque $\Delta E(h)$ est une fonction parabolique, elle admet un seul extremum, qui est dans notre cas un minimum. Par conséquent, l'équilibre est stable et a lieu pour :

$$h = 2 \frac{\gamma_{SL} - \gamma_S}{\rho g r}$$

Si on est dans les conditions de mouillage partiel, d'après la relation de Young-Dupré, $\gamma_{SL} - \gamma_S = \gamma \cos \alpha$, ce qui donne la loi de Jurin. Ainsi, pour l'eau, la hauteur capillaire maximale est donnée pour un mouillage total où $\alpha = 0^\circ$:

$$h_{\max} = \frac{2\ell_c^2}{r}$$

De manière analogue à la longueur capillaire, si on est dans les conditions de mouillage total, tel que $\gamma_{SL} - \gamma_S > \gamma$, la hauteur capillaire n'augmente pas, mais un film précurseur se développe à l'avant.

3) La troisième méthode est relative aux forces de pression et est proposée en exercice (voir exercice 2.2).

EXERCICE 2.2.— Détermination de la loi de Jurin en utilisant les forces de pression.

- i. Quelle condition doit vérifier une surface libre à l'équilibre ?
- ii. Justifier alors que le ménisque est une calotte sphérique si on suppose que $\ell_c \ll h$.
- iii. Déterminer le rayon R_s de cette calotte sphérique en fonction du rayon du tube et de l'angle de contact α .
- iv. En déduire la loi de Jurin.

SOLUTION 2.2.

i. La relation de Laplace [2.2] appliquée à la surface du ménisque s'écrit : $p_s - p_{atm} = \gamma\kappa$. Voir figure 2.12 pour les notations des pressions.

ii. Si $\ell_c \ll h$, la variation de hauteur du ménisque est négligeable par rapport à h , et donc la pression sous la surface libre varie peu, puisque d'après la loi de l'hydrostatique, $p_s \simeq p_0 - \rho gh$. Donc $p_s - p_0$ est une constante et, d'après la relation de Laplace, la courbure κ est constante, ce qui caractérise une sphère.

iii. D'après la figure 2.12, l'angle entre le rayon R_s et l'horizontal est aussi l'angle de contact. Donc, on a la relation $r = R_s \cos \alpha$.

iv. D'après ce qui précède, la courbure est $\kappa = -\frac{2}{r \cos \alpha}$. Le signe $-$ vient du fait que la courbure est négative. Des deux expressions de la différence de pression $p_e - p_0$ (relation de la Laplace et chute de pression hydrostatique), on tire $-\rho gh = \gamma\kappa$. Il suffit alors de remplacer κ par son expression pour retrouver la loi de Jurin.

2.5.3. Pression capillaire

La pression capillaire est l'opposé de la pression de Laplace dans le capillaire, c'est-à-dire un milieu confiné. Pour un tube cylindrique de rayon r , on a donc :

$$p_c = \frac{2\gamma \cos \alpha}{r} \quad [2.25]$$

EXERCICE 2.3.— Déterminer la pression capillaire dans une cellule de Hele-Shaw, c'est-à-dire entre deux plaques de verre parallèles de distance e . On prendra $e \ll \ell_c$.

SOLUTION 2.3.— Pour un mouillage total, le ménisque est un demi-cylindre de rayon $R = \frac{e}{2 \cos \alpha}$; la courbure est alors $\frac{2 \cos \alpha}{e}$ (ne pas multiplier par 2, comme dans le cas d'une demi-sphère). Finalement, la pression capillaire est $p_c = \frac{2\gamma \cos \alpha}{e}$.

Dans un milieu poreux, l'eau est confinée et est donc absorbée par capillarité si le milieu est hydrophile ($\alpha < 90^\circ$). Ramenée à une hauteur capillaire, c'est la succion Ψ , et on définit l'échelle logarithmique pF comme le logarithme décimal de la succion exprimée en cm (voir section 1.6 et équation [1.53]) :

$$pF = \log_{10} \left(\frac{\Psi}{1 \text{ cm}} \right) \quad [2.26]$$

Pour donner un ordre de grandeur de la pression capillaire dans un milieu poreux, on emploie l'expression [2.25] pour un sol considéré totalement mouillant à une taille typique de pore. La distribution des tailles de pores selon les sols et la pression capillaire associée sont représentées sur la figure 2.13. La pression capillaire prend des valeurs extrêmement grandes pour des petites porosités, ce qui justifie le phénomène d'imbibition rapide de l'eau sur un sol peu saturé (mais encore humide).

EXERCICE 2.4.– Calculer les hauteurs capillaires dans les différents milieux pour des pores de tailles millimétrique, micrométrique et nanométrique.

SOLUTION 2.4.– En supposant les milieux hydrophiles avec un angle de contact nul, on obtient les hauteurs capillaires suivantes : $h(1\text{ mm}) = 15\text{ mm}$; $h(1\text{ }\mu\text{m}) = 15\text{ m}$; $h(1\text{ nm}) = 15\text{ km}(!)$. Bien évidemment, c'est une surestimation de la valeur expérimentale, car le pore ne forme pas un cylindre. Pour un volume quelconque, il est difficile d'évaluer la hauteur capillaire ; cependant, pour des tubes de rayon variable, il est possible de montrer que la hauteur capillaire est beaucoup plus faible comparée à un pore cylindrique de rayon moyen.

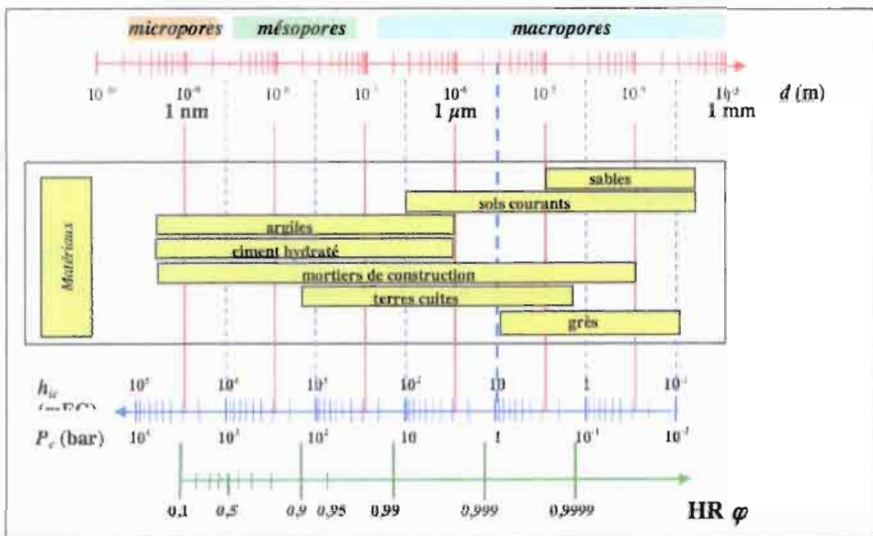


Figure 2.13. Distribution des tailles des pores selon la nature des sols (source : [Dai13])

Cependant, les valeurs déterminées précédemment correspondent rarement à une situation réaliste. En fait, la structure complexe d'un milieu poreux soulève de nombreuses difficultés. En effet, un sol, même considéré comme homogène, présente une distribution large de la taille des pores (figure 2.13). Quelle est alors l'échelle de pores à considérer ? De plus, même pour des milieux poreux simples comme des billes de verres sphériques, la dynamique de l'imbibition est très complexe [OM09] ; elle se fait de manière intermittente par « sauts » avec un régime inertiel. Ce modèle est donc bien au-delà des phénomènes quasi statiques supposés se passer dans les milieux poreux. Finalement, les hétérogénéités modifient le phénomène de succion comme l'irrégularité des surfaces de pores, l'hétérogénéité des propriétés physicochimiques et la présence d'eau dans les pores.

C'est pourquoi, jusqu'à ce jour, la pression capillaire dans un sol est une grandeur macroscopique déterminée seulement empiriquement. La pression capillaire dépend du milieu mais aussi de la teneur en eau. Ainsi, pour chaque milieu, on détermine la pression capillaire comme une fonction de la teneur en eau ; van Genuchten a proposé des formules mathématiques suffisamment souples pour reproduire ces courbes dans la plupart des sols avec microporosité [Gen80] :

$$\theta^* = \frac{\theta - \theta_{rm}}{\theta_s - \theta_{rm}} = \left(1 + \left(\frac{P_c}{P_{c0}} \right)^n \right)^{-m} \quad [2.27]$$

où θ^* est la saturation normalisée entre la valeur maximale θ_s (totalité des pores du sol occupée par l'eau) et θ_{rm} la saturation rémanente. Cette dernière valeur peut correspondre à plusieurs valeurs selon le contexte. Lors d'un drainage, c'est l'humidité du sol observée après élimination de l'eau par gravité, appelée *capacité de rétention*. Lors de l'imbibition d'un sol sec, cela peut être le point de flétrissement, c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre la succion des plantes et la succion du sol. Quelle que soit sa valeur, elle correspond au piégeage de l'eau représenté dans la figure 2.14. Traditionnellement, on représente l'eau piégée dans le volume interpores. L'eau ne descend pas, bloquée par un défaut de surface par exemple. Cependant, pour un mouillage pseudo-partiel, il existe aussi un film précurseur qui couvre la surface des pores et des grains et qui contribue à la rétention de l'eau. L'existence de tels films a été mise en évidence dans [Müe+12].

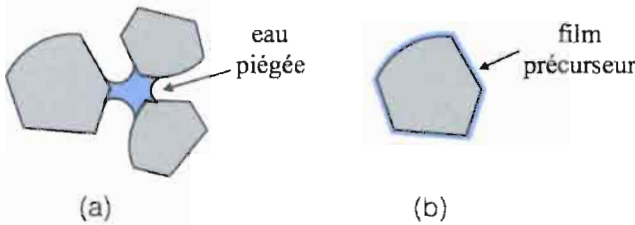


Figure 2.14. Schéma de l'eau piégée dans le milieu poreux :
(a) à l'intérieur du volume interpores ; (b) sous forme de film précurseur recouvrant les pores et les grains

D'après le modèle mathématique de van Genuchten, on retrouve que près de la valeur minimale de saturation, la pression capillaire devient très grande (infinie dans le modèle). Une propriété fondamentale est que la pression capillaire est une fonction décroissante de la teneur en eau θ^* . Cette décroissance peut s'expliquer par le fait que la surface des pores recouverte par un film d'eau suffisamment épais masque le substrat et donc réduit ou annihile la succion. Il n'est donc pas possible de simuler les sols hydrophobes avec le modèle de van Genuchten (équation [2.27]).

Notons aussi que le modèle de van Genuchten ne prend pas en compte l'effet d'hystérésis observé expérimentalement entre la courbe d'imbibition et la courbe de drainage. En fait, l'auteur a effectué une moyenne entre ces deux courbes. Nous discuterons dans la section 2.6 l'origine de cette hystérésis.

2.5.4. Équation de Darcy-Richards

La connaissance de la pression hydrique dans le milieu poreux nous permet de modéliser l'évolution de la teneur normalisée, que l'on notera par la suite θ . La pression hydrique, exprimée en hauteur, est $H = h + z$, si l'on tient compte seulement du potentiel hydrostatique et capillaire.

De la même manière que pour la loi de Darcy, le débit est proportionnel à une mobilité K et au gradient de pression :

$$\vec{j} = K(\theta) \overrightarrow{\text{grad}} p$$

Il est à noter que dans un milieu insaturé, la mobilité est une fonction croissante de la teneur en eau. La conservation de la matière s'écrivant :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\text{div} \vec{j}$$

on obtient l'équation dite de Darcy-Richards :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \text{div}(K(\theta) \overrightarrow{\text{grad}} [h(\theta) - z]) \quad [2.28]$$

Cette équation tient compte d'une mouillabilité effective pour les substrats non hydrophobes. Cela constitue une première limite de cette modélisation. Dans la suite, nous discuterons des limites de ce modèle pour les phénomènes liés à la mouillabilité.

2.6. Mouillabilité des sols : au-delà de la capillarité

2.6.1. Sols hydrophobes

L'hydrophobicité des sols est rarement due aux constituants du sol, qui sont plutôt hydrophiles, mais à un facteur extérieur. Par exemple, le sable, constitué de silice, doit avoir une mouillabilité proche du verre et donc un angle de contact petit. Cependant, si le sable est parfaitement sec, il peut avoir un comportement hydrophobe. Il est couramment admis qu'un dépôt de matière organique est la cause principale de l'hydrophobicité des sols [MaS+88]. En effet, la matière organique contient des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qui comportent à la fois un groupement hydrophile et un

groupement hydrophobe. C'est le cas des acides gras qui sont présents dans la matière organique. Leur caractère amphiphile provient d'une chaîne carbonée, hydrophobe, et d'une tête carboxylique, hydrophile. Ainsi, si un sable est parfaitement sec suite à une longue sécheresse, les grains de sable pur étant initialement hydrophiles, les molécules amphiphiles de la matière organique auront leur groupement hydrophile orienté vers le grain solide, tandis que leur queue hydrophobe sera vers l'extérieur (figure 2.15). Lors d'une pluie, l'eau ruisselante « verra » un revêtement hydrophobe [DSW00].

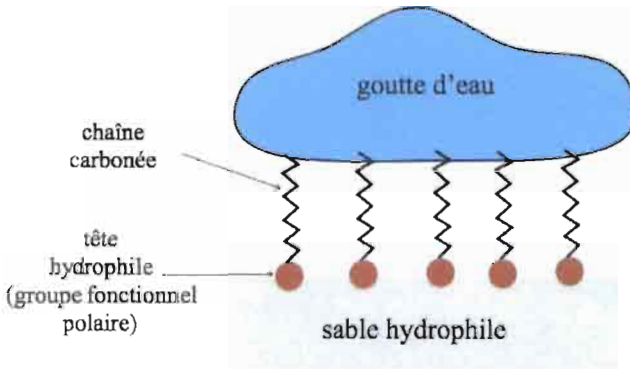


Figure 2.15. Schéma d'un sable devenant hydrophobe du fait de la présence d'une couche de matière organique amphiphile

L'hydrophobicité de la matrice poreuse a de nombreuses conséquences sur l'écoulement en surface et dans la matrice poreuse (figure 2.16). Si le sol est hydrophobe en surface, très peu d'eau va pénétrer, et l'eau va essentiellement ruisseler à la surface. L'eau ne pénétrera dans le sol que par des macropores tels que des fissures ou des trous laissés par les racines. Arrivée à une couche hydrophile, l'eau diffusera dans l'ensemble de cette couche. Si le sol est hydrophile en surface et que la couche hydrophobe se situe en dessous, alors l'imbibition aura lieu dans un premier temps dans la partie hydrophile, puis pénétrera dans la partie hydrophobe, mais seulement sous forme d'écoulements préférentiels : des colonnes localisées d'écoulement. En conséquence, dans la couche hydrophobe, seuls des écoulements préférentiels ont lieu.

L'hydrophobicité a aussi une influence sur le transport dans les macropores tels que les galeries creusées par les lombrics. Le dépôt d'excréments des lombrics dans les galeries forme un revêtement hydrophobe dans les macropores. Lors de l'écoulement de l'eau dans la galerie, cette dernière ne s'étale pas complètement et se présente sous forme de ruisselets ou de gouttelettes. La surface d'échange avec la matrice poreuse est plus petite, et la capture de colloïdes par la matrice poreuse est plus faible. De manière générale, puisque l'écoulement dans les sols hydrophobes se fait essentiellement sous forme d'écoulements préférentiels, l'hydrophobicité favorise le transport des polluants.

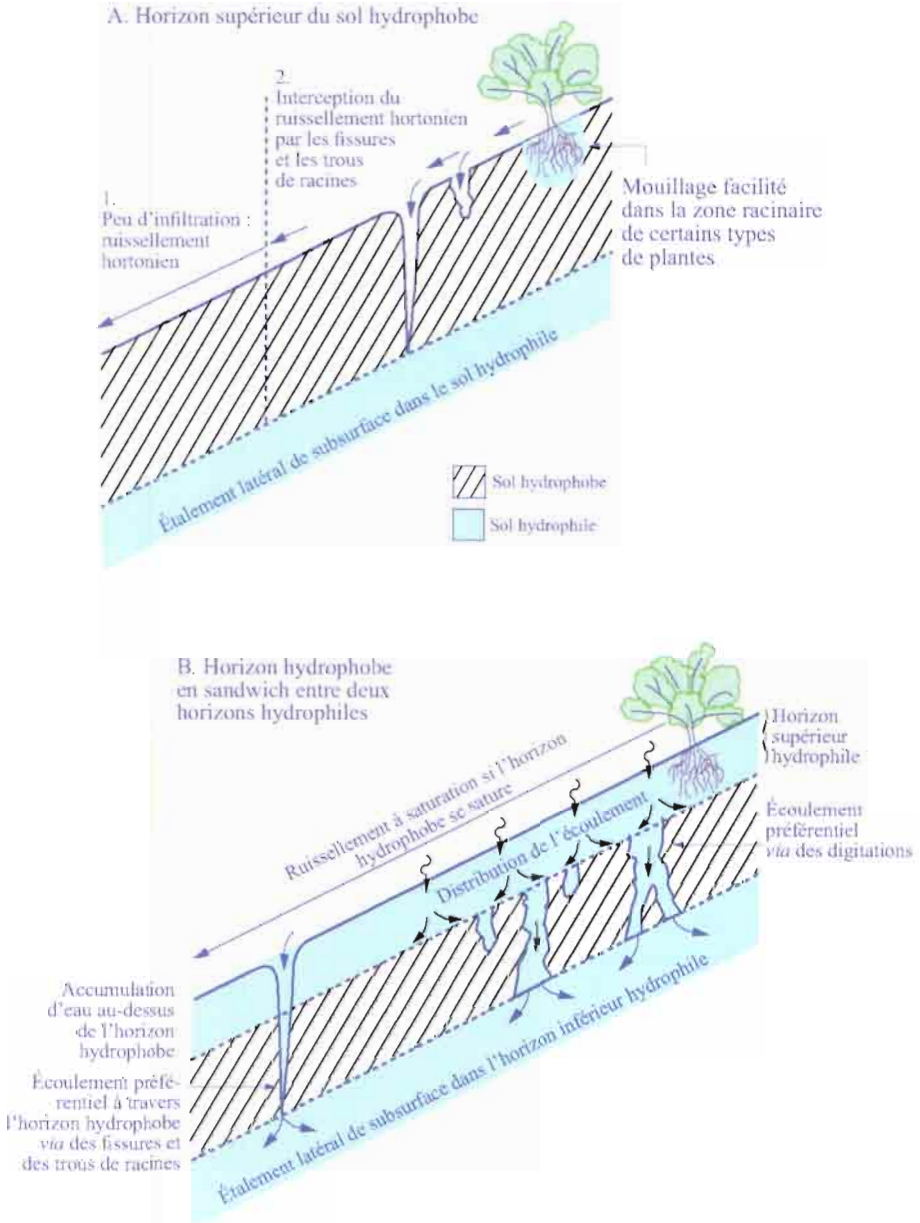


Figure 2.16. Écoulement en surface et formation d'écoulements préférentiels (source : [DSW00])

La description des sols hydrophobes ne semble s'appliquer qu'aux surfaces hydrophobes telles que $\alpha > 90^\circ$. Pour $\alpha < 90^\circ$, les interactions avec le sol devraient être décrites par la pression capillaire de type van Genuchten (équation [2.27]) et la dynamique d'infiltration ou de drainage par l'équation de Darcy-Richards (équation [2.28]). Pourtant, pour des valeurs d'angle de contact α même nettement plus petites que 90° , le sol peut montrer des comportements analogues au cas hydrophobe, faisant apparaître des écoulements préférentiels spontanés. Pour comprendre ces phénomènes, nous essayons d'établir une notion de mouillabilité dans un milieu poreux de manière analogue à celle sur un substrat.

2.6.2. Mouillabilité d'un milieu poreux

La grande différence entre un milieu poreux et un substrat plan est qu'il n'existe pas de surface continue dans un milieu poreux – ou tout au moins, la surface est rugueuse et de géométrie très complexe. Or, la mouillabilité est fondée sur un concept d'énergie de surface et d'angle de contact, ce qui rend difficile toute mesure directe de la mouillabilité.

Concrètement, considérons le dépôt d'une goutte à la surface d'un milieu poreux et mesurons l'angle avec la surface. Cette mesure souffrira de l'irrégularité de la surface poreuse, impliquant une hystérésis de l'angle d'autant plus prononcée que les grains présentent des coins anguleux. En plus de ce problème d'hystérésis de l'angle, la description de la mouillabilité est confrontée à deux difficultés majeures inhérentes aux milieux poreux, que l'on décrit ci-dessous.

1) Lors de la mesure de l'angle de contact, la goutte est progressivement absorbée par la matrice poreuse. En fait, cette propriété est utilisée pour mesurer le caractère mouillant d'un sol. Le temps pour qu'une goutte d'une certaine taille soit totalement absorbée constitue le *Water Drop Penetration Time* WDPT. Cette mesure est plus fiable et mieux reproductible que la mesure directe de l'angle de contact [JCC92].

2) La seconde difficulté est que le temps WDPT et l'angle de contact sont fortement dépendants de la teneur en eau de la matrice poreuse. En effet, si des films de liquide recouvrent les grains, le liquide n'interagit que très peu avec le substrat, surtout si on est au-delà de la portée des interactions moléculaires aux interfaces. Par exemple, pour une matrice saturée, une goutte s'étalera totalement quel que soit le sol, puisqu'elle n'interagit principalement qu'avec l'eau. Pour des valeurs intermédiaires de saturation, une étude, [Liu+12], montre que la mouillabilité diminue lorsque la teneur en eau diminue, ce qui se traduit par des angles de contact plus grands et une augmentation de la durée WDPT. Le seuil pour lequel le sol apparaît totalement mouillant est bien en deçà de la saturation. Pour un sol sableux, il se situe pour les faibles teneurs massiques autour de 6 %, tandis que pour un sol limoneux, le seuil a lieu pour une saturation plus importante, de 25 %.

Au contraire, lorsque la saturation devient faible, un comportement hydrophobe apparaît pour la plupart des sols. Pour le sol sableux et limoneux, le seuil d'hydrophobicité a lieu autour de 4 % environ.

Le caractère hydrophobe pour des sols très secs peut se comprendre par l'hystérésis de l'angle de contact. Dès qu'on est en mouillage partiel ($\alpha > 0^\circ$), la moindre irrégularité de la surface implique l'existence d'un seuil pour que le front puisse avancer. Ce phénomène est d'autant plus prononcé qu'il existe des coins anguleux, comme pour les grains de sable. Ainsi, une goutte posée sur un sable parfaitement sec pourra difficilement s'infiltrer même sans revêtement hydrophobe. Ce type d'hydrophobicité, pour $\alpha < 90^\circ$, est appelé *hydrophobicité sous-critique* dans [Müe+12]. Ce phénomène est intimement lié à la manière dont l'eau présente dans le milieu poreux est répartie. Si pour des faibles teneurs, l'eau est confinée dans les volumes interpores et s'étale peu en film fin autour des grains ou des agrégats, alors le caractère hydrophobe sera très présent. Selon le type de sol, lorsqu'on augmente la teneur en eau, des films d'eau peuvent apparaître, rendant le milieu hydrophile. Il est possible de visualiser la répartition de l'eau en films fins ou dans le volume des pores grâce un microscope confocal (*confocal laser scanning microscopy*) [DSW00].

2.6.3. Genèse d'écoulements préférentiels dans les micropores

Le phénomène de digitation observé pour les sols hydrophobes a aussi lieu pour des sols avec une hydrophobicité sous-critique. En effet, il est usuel de voir un front d'imbibition sur un mur faire apparaître un phénomène de digitation. Cette digitation ne semble pas être directement corrélée avec une hétérogénéité du milieu poreux mais plutôt avec une instabilité. Un phénomène analogue se produit dans un sol, même homogène. Ce phénomène est plus prononcé dans le cas de milieux stratifiés, lorsqu'un front d'imbibition arrive à l'interface entre une couche de grains fins et au-dessus d'une couche de grains plus épais (figure 2.17). Comme décrit par [ST00], l'eau semble d'abord faire une pause, puis des protrusions dans le milieu de grains plus épais apparaissent pour former finalement des écoulements préférentiels rapides. La capillarité permet d'expliquer que l'eau reste dans la couche supérieure, car la pression capillaire est plus grande dans le milieu de grains fins que dans celui de grains grossiers. En effet, pour un même type de grain hydrophile, la surface présentée par unité de volume est plus grande quand les grains sont plus fins (voir exercice 2.5).

EXERCICE 2.5.— *Considérer un milieu poreux bidimensionnel constitué de sphères disposées en carré. Soit R le rayon d'un cercle du milieu de grains grossiers et $r_n = R/n$ le rayon du milieu de grains fins, avec n un entier. En prenant un carré de longueur R , déterminer la surface présentée par les grains dans les deux cas.*

Que devient cette loi pour un cas tridimensionnel ?

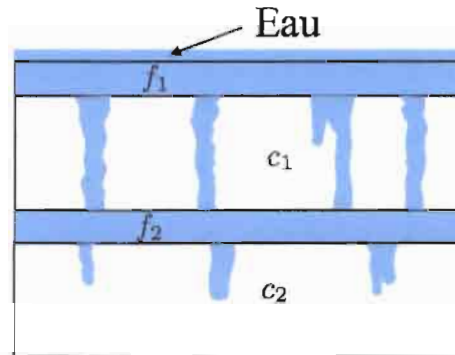


Figure 2.17. Digitation spontanée à l'interface entre des couches de grains fins ($90\ \mu\text{m}$ pour f_1 et $125\ \mu\text{m}$ pour f_2) et de grains grossiers ($500\ \mu\text{m}$ pour c_1 et $850\ \mu\text{m}$ pour c_2). Schéma réalisé d'après l'expérience d'infiltration de [ST00]

SOLUTION 2.5.– Pour les grains grossiers, la surface vaut $S = 2\pi R$. Pour les grains fins, il y a $(n - 1)^2$ sphères dans le carré, donc $s = (n - 1)^2 2\pi r = (n - 1)^2 2\pi \frac{R}{n}$. Et donc le rapport est $\frac{(n-1)^2}{n} \simeq n$.

Dans le cas tridimensionnel, on a de manière analogue $(n - 1)^3$ sphères qui rentrent dans le volume d'un cube d'arête R , et donc le rapport est aussi de l'ordre de n . Ainsi, on s'attend à ce que le facteur multiplicatif de la pression capillaire soit proportionnel au rapport inverse de la taille des grains.

Cependant, la capillarité ne permet pas à elle seule d'expliquer le phénomène de digitation. En fait, dans un milieu homogène, il a été démontré que le front d'imbibition est stable s'il est décrit par l'équation de Darcy-Richards [Ego+03]. Dans un milieu stratifié, la simulation de l'équation de Darcy-Richards montre aussi la stabilité du front : après la pause du front dans le milieu fin, le front avance uniformément. Sans rentrer dans les détails mathématiques, il est aisé de comprendre qu'il ne peut y avoir une instabilité seulement à cause de la pression capillaire. En effet, si une protrusion a lieu dans le milieu inférieur, l'eau diffusera vers les faibles saturations, uniformisant la densité du front.

Qu'est-ce qui est donc à l'origine de cette instabilité ? Il n'y a pas à ce jour de consensus sur la question, mais plusieurs tentatives faisant intervenir indirectement la mouillabilité. L'approche courante est de tenir compte du phénomène d'hystérésis de l'angle de contact. Plusieurs modèles ont été proposés dans ce sens, et les simulations numériques font apparaître un phénomène de digitation spontané [RS14].

En revanche, on n'obtient pas une taille typique des doigts, et cela peut être contraire à l'expérience. Une autre approche a été proposée en tenant compte de la surface libre de films d'eau dans les milieux poreux. Cette contribution d'énergie de surface supplémentaire est prise en compte dans un terme dit de *tension de surface macroscopique* [CJ09]. Les auteurs montrent qu'on peut avoir un phénomène de digitation spontané pour un front en mouvement, avec une taille typique des doigts. Cependant, ce modèle ne permet pas de modéliser le phénomène de digitation dans un milieu stratifié. Ce phénomène simple à comprendre pour des écoulements sur des surfaces est encore peu compris actuellement dans les milieux poreux.

2.7. Conclusion

La mouillabilité d'un sol semble une propriété primordiale du sol à considérer pour comprendre l'infiltration ou le drainage dans les milieux insaturés, en particulier la genèse des écoulements préférentiels. La mouillabilité est un facteur particulièrement important dans des régions au climat marqué par des événements extrêmes : périodes de sécheresse entrecoupées de pluies intenses.

Malheureusement, la mouillabilité ne peut être représentée par un simple paramètre, et un même sol peut avoir des comportements hydrophiles et hydrophobes selon la teneur en eau. De plus, nous avons vu que pour une même teneur en eau, la répartition volumique ou en films fins dans la matrice poreuse influence la mouillabilité du sol. La mouillabilité dans les sols reste un champ de recherche largement inexploré.

2.8. Bibliographie

- [BT10] P. BELTRAME et U. THIELE. « Time integration and steady-state continuation for 2d lubrication equations ». Dans *SIAM Journal on Applied Dynamical Systems* 9 (2010), p. 484–518.
- [Bel+11] P. BELTRAME, E. KNOBLOCH, P. HÄNGGI et U. THIELE. « Rayleigh and depinning instabilities of forced liquid ridges on heterogeneous substrates ». Dans *Physical Reviews E* 83.1 (1/2011), p. 016305. DOI : 10.1103/PhysRevE.83.016305. URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.83.016305> <http://link.aps.org/accepted/10.1103/PhysRevE.83.016305> <http://link.aps.org/accepted/10.1103/PhysRevE.83.016305>
- [BPT03] M. BESTEHORN, A. POTOTSKY et U. THIELE. « 3D large scale Marangoni convection in liquid films ». Dans *European Physical Journal B* 33 (2003), p. 457–467.

- [Bon+09] D. BONN, J. EGGERS, J. INDEKEU, J. MEUNIER et É. ROLLEY. « Wetting and spreading ». Dans *Reviews of Modern Physics* 81 (2 5/2009), p. 739–805. DOI : 10.1103/RevModPhys.81.739. URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.81.739>.
- [CJ09] L. CUETO-FELGUEROSO et R. JUANES. « A phase field model of unsaturated flow ». Dans *Water Resources Research* 45.10 (2009), W10409. ISSN : 1944-7973. DOI : 10.1029/2009WR007945. URL : <http://dx.doi.org/10.1029/2009WR007945>.
- [Daï13] J.-F. DAÏAN. « Equilibre et transferts en milieux poreux ». 646 pages. 10/2013. URL : <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00452876>.
- [DSW00] S. H. DOERR, R. A. SHAKESBY et R. P. D. WALSH. « Soil water repellency : its causes, characteristics and hydro-geomorphological significance ». Dans *Earth Science Reviews* 51.1 (2000), p. 33–65. ISSN : 0012-8252. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(00\)00011-8](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(00)00011-8). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012825200000118>.
- [Ego+03] A. G. EGOROV, R. Z. DAUTOV, J. L. NIEBER et A. Y. SHESHUKOV. « Stability analysis of gravity-driven infiltrating flow ». Dans *Water Resources Research* 39.9 (2003), n/a–n/a. ISSN : 1944-7973. DOI : 10.1029/2002WR001886. URL : <http://dx.doi.org/10.1029/2002WR001886>.
- [Ein05] A. EINSTEIN. « Folgerungen aus den Capillaritätserscheinungen [AdP 4, 513 (1901)] ». Dans *Annalen der Physik* 14.S1 (2005), p. 87–98. ISSN : 1521-3889. DOI : 10.1002/andp.200590048. URL : <http://dx.doi.org/10.1002/andp.200590048>.
- [Gen85] P. G. de GENNES. « Wetting : statics and dynamics ». Dans *Reviews of Modern Physics* 57 (1985), p. 827–863.
- [GBQ06] P. G. de GENNES, F. BROCHARD-WYART et D. QUÉRÉ. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Paris : Belin, 2006.
- [Gen80] M. T. v. GENUCHTEN. « A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils ». Dans *Soil Science Society of America Journal* 44 (1980), p. 892–898.
- [Har19] W. HARDY. « The Spreading of fluids on glass ». Dans *Philosophical Magazine* 38.49 (1919).
- [Isr92] J. N. ISRAELACHVILI. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, 1992.
- [JCC92] C. JOUANY, C. CHENU et P. CHASSIN. « Détermination de la mouillabilité des constituants du sol à partir de mesures d'angles de contact : revue bibliographique ». Dans *Science du sol* 30.1 (1992), p. 33–47.

- [Le 06] N. LE GRAND-PITEIRA. Ruissellement avec effets de mouillage : gouttes et méandres sur un plan incliné. Thèse de doct. Université Paris 7 - Denis Diderot, 2006.
- [Liu+12] H. LIU, Z. JU, J. BACHMANN, R. HORTON et T. REN. « Moisture-Dependent Wettability of Artificial Hydrophobic Soils and Its Relevance for Soil Water Desorption Curves ». Dans *Soil Science Society of America Journal* 76.2 (2012), p. 342–349.
- [MaS+88] M. MA'SHUM, M. TATE, G. JONES et J. OADES. « Extraction and characterization of water-repellent materials from Australian soils ». Dans *Journal of Soil Science* (1988), p. 99–110.
- [Müe+12] G. J. H. MÜEHL, J. RÜEHLMANN, M.-O. GOEBEL et J. BACHMANN. « Application of confocal laser scanning microscopy (CLSM) to visualize the effect of porous media wettability on unsaturated pore water configuration ». Dans *Journal of Soils and Sediments* 12.1 (2012), p. 75–85. ISSN : 1614-7480. DOI : 10.1007/s11368-011-0395-7. URL : <http://dx.doi.org/10.1007/s11368-011-0395-7>.
- [OM09] D. OR et F. MÖBIUS. « Capillary-inertial jumps and dissipation at imbibition and drainage fronts - on the difference between transient and steady unsaturated flows ». Dans *AGU Fall Meeting Abstracts* (12/2009), H43E–1074.
- [RS14] A. RÄTZ et B. SCHWEIZER. « Hysteresis models and gravity fingering in porous media ». Dans *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik / Journal of Applied Mathematics and Mechanics* 94 (7-8 2014), p. 645–654. ISSN : 1521-4001. DOI : 10.1002/zamm.201200052. URL : <http://dx.doi.org/10.1002/zamm.201200052>.
- [RW82] J. ROWLINSON et B. WIDOM. *Molecular theory of capillarity*. Oxford : Oxford University Press, 1982.
- [ST00] O. T. SILILO et J. H. TELLAM. « Fingering in Unsaturated Zone Flow : A Qualitative Review with Laboratory Experiments on Heterogeneous Systems ». Dans *Ground Water* 38.6 (2000), p. 864–871. ISSN : 1745-6584. DOI : 10.1111/j.1745-6584.2000.tb00685.x. URL : <http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-6584.2000.tb00685.x>.
- [Thi07] U. THIELE. « Structure formation in thin liquid films ». Dans *Thin films of soft matter*. Sous la dir. de S. KALLIADASIS et U. THIELE. Wien : Springer, 2007, p. 25–93.
- [TK06] U. THIELE et E. KNOBLOCH. « On the depinning of a driven drop on a heterogeneous substrate ». Dans *New Journal of Physics* 8 (2006), p. 313.
- [Thi+01] U. THIELE, M. VELARDE, K. NEUFFER et Y. POMEAU. « Film rupture in the diffuse interface model coupled to hydrodynamics ». Dans *Physical Reviews E* 64.3 (2001), p. 1602.

Le prélèvement d'eau par les plantes

3.1. Introduction

3.1.1. *Un système avec deux acteurs principaux soumis au climat*

La plante absorbe l'eau du sol *via* ses racines pour assurer ses biosynthèses et sa transpiration. La transpiration, processus de transport de l'eau du sol par la plante jusqu'aux feuilles où elle s'évapore et qui représente la très grande majorité de l'eau absorbée, est essentielle au fonctionnement de la plante. Elle permet d'assurer la régulation thermique des feuilles ainsi que le maintien de l'appareil photosynthétique dans un état de fonctionnement optimal, même quand l'apport d'énergie solaire est fort.

Dans le processus de transpiration, le climat joue un rôle primordial, en imposant une limite supérieure à la transpiration, la quantité d'eau qui devrait être transpirée par la plante pour compenser totalement l'apport d'énergie solaire. Il détermine aussi, bien sûr, la quantité et la distribution annuelle de l'eau qui arrive sur le sol, s'infiltré, et qui peut être ensuite mobilisée par la plante. Enfin, par la quantité d'énergie qu'il délivre, il définit la quantité de biomasse qui peut être synthétisée par la plante, dont une partie est allouée aux racines et au sol. Quand l'eau du sol devient moins disponible pour alimenter le flux transpiratoire, la plante limite ce flux de transpiration en réduisant les échanges gazeux (et donc l'évaporation) au niveau des feuilles. Mais, ce faisant, elle limite aussi l'entrée de gaz carbonique, qui est l'élément de base pour la plante pour construire sa biomasse et grandir, à travers la photosynthèse. Les plantes sont alors souvent soumises à ce dilemme entre « avoir soif ou avoir faim ».

Palliant le côté erratique et mal distribué dans le temps de la pluie, le sol sert de réservoir et de tampon dans la dynamique annuelle de cette eau. Il est aussi le milieu

qui accueille les racines de la plante et leur donne les conditions physicochimiques de leur développement. Dans ce cadre, il faut souligner qu'il est le siège de nombreux processus physiques, biologiques et géochimiques qui participent à en faire un milieu vivant et dynamique. La plante contribue d'ailleurs largement à ces processus en ayant une action mécanique sur le sol à travers le développement racinaire mais également en apportant différentes matières organiques au sol, qui altèrent l'ensemble de ses propriétés et servent de substrat aux organismes vivants dans le sol.

3.1.2. La circulation de l'eau depuis le sol jusqu'au collet de la plante est soumise aux lois physiques

Pour comprendre le cycle de l'eau dans le sol et la plante, il est important de revenir aux bases physiques du transport de l'eau et à la notion de potentiel hydrique. On dit que la circulation de l'eau dans le sol et dans la plante est passive dans la mesure où elle obéit en premier lieu à un mouvement spontané depuis les zones à forte disponibilité (humides, à potentiel hydrique élevé, dans le sol) vers les zones de faible disponibilité (plus sèches, à potentiel hydrique plus faible, dans les feuilles et l'atmosphère) sans que la plante dépense d'énergie pour ce mouvement. Cependant, le sol et la plante modulent ces mouvements en assurant le stockage local de l'eau et en modifiant les résistances au transfert de l'eau le long des chemins de transport. Ces points sont abordés plus en détail par la suite.

3.1.3. Analyse des processus et synthèse grâce à des modèles de simulation

Dans ce chapitre, nous décrivons les processus qui se succèdent le long du chemin de transport de l'eau durant l'extraction hydrique : acheminement de l'eau dans le sol vers les racines, absorption de l'eau par la racine et enfin transport de l'eau à longue distance dans le réseau vasculaire des racines vers les parties aériennes.

Nous verrons alors comment on peut assembler ces processus et rendre compte de leur interdépendance grâce à des modèles de simulation qui couplent des mécanismes physiques et biologiques jugés prépondérants, afin de mieux comprendre le fonctionnement intégré de ce système complexe.

3.2. La théorie de la cohésion-tension

La théorie de la cohésion-tension est actuellement la théorie la plus partagée pour expliquer le transfert de l'eau dans la plante, des racines aux feuilles, durant la transpiration [TZ02]. Cette théorie dont l'élaboration a commencé au XIX^e siècle [Böh93 ;

DJ95 ; Str91] a continué à être vérifiée et débattue jusqu'aux années 2000 [Ang+04 ; CHM01 ; Zim+00]. La théorie de la cohésion-tension stipule que, dans la plante, l'eau forme une colonne liquide continue des racines (surfaces absorbantes) aux feuilles (site d'évaporation), à travers les vaisseaux conducteurs (xylème) de la plante. Grâce à cette continuité hydraulique, les variations de pression de l'eau peuvent se transmettre quasi instantanément dans l'ensemble de la plante. L'évaporation de l'eau au niveau des parois des cellules foliaires crée une succion (pression négative) au niveau des ménisques d'eau dans les pores des microfibrilles de cellulose de ces parois, succion qui se propage aux vaisseaux de xylème adjacents et « tire » (c'est la tension) l'ensemble de la colonne d'eau (cohésion) depuis les feuilles jusqu'aux racines.

Un gradient de pression (ou plutôt succion ici) est donc créé par cette évaporation, qui induit un flux d'eau entrant au niveau des racines, compensant, si la disponibilité en eau du sol le permet, la perte d'eau par transpiration. La succion qui s'exerce sur l'eau dans le xylème peut atteindre des valeurs très négatives, jusqu'à $-1,5$ à -3 MPa pour des plantes cultivées, -4 MPa chez les arbres et -10 MPa chez des espèces désertiques. Ces valeurs très négatives, très inférieures à la pression de vapeur ($2,3$ kPa), montrent que l'eau est sous une forme métastable dans le xylème. La cavitation (vaporisation de l'eau) dans les vaisseaux est limitée du fait d'une tension limite (cohésion entre les molécules d'eau mesurée avant rupture de la colonne d'eau) de l'ordre de -30 MPa [Li+15] en conditions expérimentales de laboratoire, et de l'adhésion des molécules d'eau aux parois du xylème.

C'est cet état métastable « continu » de l'eau dans le végétal qui a donné lieu au plus grand nombre de controverses [CHM01 ; Zim+00]. Il est cependant reconnu, et c'est un fait important dans la résistance à la sécheresse des végétaux, que le système vasculaire peut être vulnérable à l'embolie par dégazage de l'eau du xylème ou par aspiration d'air à travers les micropores des punctuations des vaisseaux, altérant la continuité hydraulique et le transport d'eau dans la plante (voir section 3.6.3 [CAC01]).

3.3. Rôles du sol

Dans l'alimentation hydrique des plantes, le sol joue deux grands rôles : d'une part, un rôle de régulation et de stockage vis-à-vis des phénomènes climatiques, souvent aléatoires et irréguliers ; d'autre part, un rôle déterminant sur la vitesse de déplacement de l'eau dans le sol et, finalement, sur la satisfaction des besoins instantanés de la plante. La grande variabilité des sols détermine des conditions d'alimentation hydrique très différentes d'un type de sol à un autre, et même d'un point du sol à l'autre pour un même sol.

3.3.1. Stockage et rétention de l'eau dans le sol

Le sol est un milieu poreux, résultant d'un assemblage complexe entre particules minérales, matière organique non vivante plus ou moins transformée et matière organique vivante. Entre ces particules minérales et organiques, ainsi qu'entre les éléments structuraux du sol, s'organise un réseau de pores connectés représentant l'espace vide du sol, qui peut se remplir d'eau et de gaz. Le pourcentage du volume total des vides dans un volume de sol donné est appelé *porosité*. Cette porosité est de l'ordre de 50 % en moyenne, c'est-à-dire que dans 1 m³ de sol, il y a 0,5 m³ de vide qui peut être rempli par un mélange d'eau et d'air.

Si tous ces vides étaient remplis par de l'eau (sol saturé), ce sol moyen pourrait donc contenir 500 mm/m (millimètres d'eau par mètre de profondeur), qui pourraient servir à l'alimentation hydrique des plantes. Cependant, un sol ne reste jamais complètement saturé en eau (heureusement, car cela créerait des problèmes d'oxygénation dans le sol et serait délétère pour les plantes). En effet, une partie de l'eau va drainer rapidement (en quelques jours) sous l'effet de la gravité, dans les pores les plus gros et s'évacuer en profondeur, ou en aval d'une pente, au-delà de la zone racinaire et ne sera pas accessible aux plantes. Au bout de ce temps, l'eau ne va plus s'évacuer et va être retenue dans le sol par des forces capillaires (représentant l'affinité de l'eau pour les surfaces solides et l'équilibre des forces à l'interface eau-air-solide) qui deviennent prépondérantes.

La teneur en eau du sol quand ce drainage devient très faible est nommée *capacité au champ* (θ_{cc}) et représente la plus grande quantité d'eau disponible du sol pour la plante. *A contrario*, quand le sol sèche sous l'effet de la transpiration et de l'évaporation, l'eau restant dans le sol est retenue de plus en plus fortement par le solide, et il arrive un moment où la plante n'est plus capable d'extraire cette eau trop liée au sol, ne peut plus satisfaire la transpiration et flétrit sans possibilité de récupération. La teneur en eau correspondant à cet état est nommée *point de flétrissement permanent* (θ_{fp}). On considère en général que θ_{fp} correspond à un potentiel matriciel du sol de -1,5 MPa (ou -15 bars). Dans une vision classique, simplifiée, le sol pour la plante peut donc être considéré comme un réservoir d'eau avec un niveau haut, maximal, égal à θ_{cc} et un niveau minimal, où la plante ne peut plus extraire l'eau du sol, égal à θ_{fp} .

On définit ainsi la *réserve utile* (RU) (figure 3.1), calculée sur la profondeur maximale d'enracinement (Z_r), qui correspond à la quantité d'eau disponible pour la plante par unité de surface de sol :

$$RU = (\theta_{cc} - \theta_{fp})Z_r \quad [3.1]$$

Exprimée en millimètres d'eau par mètre d'enracinement, les ordres de grandeur de la RU sont de 80 à 100 mm/m pour des sols sableux, de 180 à 200 mm/m pour des sols limoneux et de l'ordre de 180 mm/m pour des sols argileux. L'eau n'est cependant pas disponible de la même façon lorsque le stock d'eau de la RU s'épuise

(l'eau étant de plus en plus retenue par le sol) et on peut définir également un point de flétrissement temporaire (θ_{ft}), qui est une teneur en eau correspondant au moment où la plante ne peut plus complètement satisfaire la demande climatique par la transpiration et la régule en fermant ses stomates, qui limitent les échanges gazeux au niveau des feuilles. L'intérêt de cette notion de réserve utile est de pouvoir disposer rapidement d'ordres de grandeur des quantités d'eau disponibles pour l'évapotranspiration, de comparer les sols entre eux et de pouvoir faire un diagnostic relatif à l'adéquation entre climat, culture et sol.

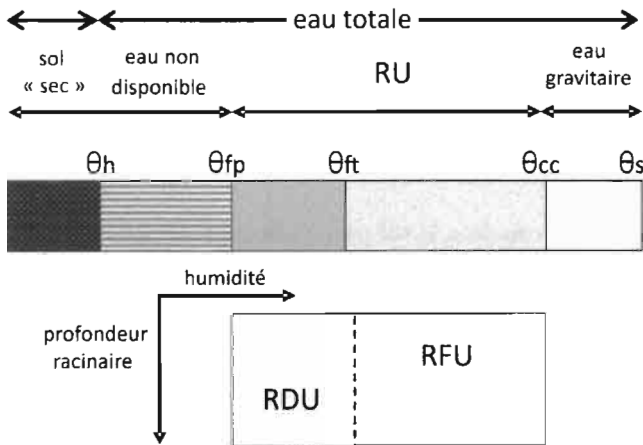


Figure 3.1. Teneurs en eau caractéristiques d'un sol. θ_h : teneur en eau hygroscopique, sol sec en équilibre avec l'humidité de l'air; θ_{fp} : point de flétrissement permanent; θ_{ft} : point de flétrissement temporaire; θ_{cc} : capacité au champ; θ_s : teneur en eau à saturation. Le stock d'eau entre θ_{fp} et θ_{cc} sur la profondeur racinaire définit la réserve utile (RU) séparée en une réserve facilement utilisable (RFU) et difficilement utilisable (RDU) par θ_{ft} . L'eau gravitaire est l'eau pouvant circuler sous l'action de la gravité et qui est drainée en profondeur. L'eau non disponible est l'eau trop retenue par le sol pour être exploitée par la plante.

Ce concept présente cependant des limites importantes. D'une part, la notion de capacité au champ reste imprécise (le ressuyage est un phénomène continu, dont l'arrêt est difficile à situer nettement dans le temps). Elle est parfois remplacée par des valeurs fixes précises, mais arbitraires (par exemple, la teneur en eau lorsque le potentiel matriciel du sol est égal à $-0,03$ MPa). D'autre part, le point de flétrissement permanent n'est pas une référence physiologique universelle (des plantes peuvent ainsi extraire de l'eau pour des potentiels inférieurs à $-1,5$ MPa). De plus, cette notion de réserve utile fait apparaître des notions de seuils ou des discontinuités brutales dans le domaine des mouvements de l'eau dans le sol et la plante, alors que les transferts hydriques dans le sol et l'absorption racinaire sont des phénomènes continus et progressifs.

Enfin, cette approche globale en termes de quantité d'eau disponible ne fait pas apparaître le rôle central des propriétés conductrices du milieu et de l'interface sol/racines dans la satisfaction de l'alimentation hydrique des plantes. La plante y est très simplifiée (une profondeur racinaire et un point de flétrissement). Les remontées capillaires ne sont pas considérées dans cette conception du sol, alors qu'elles peuvent être non négligeables dans le cas de milieux fortement conducteurs vis-à-vis de l'eau et lorsqu'une nappe est située à faible profondeur. Il est alors nécessaire de dépasser l'analyse en termes de quantité globale d'eau disponible, pour aborder l'analyse du transport de l'eau entre le sol et les racines en termes de flux, en tenant compte des facteurs qui les déterminent. La dynamique de l'absorption hydrique doit être considérée, ainsi que l'équilibre instantané entre l'offre du sol et la demande de la plante.

3.3.2. Transport de l'eau dans le sol – Notions de potentiel hydrique et de conductivité hydraulique

L'écoulement de l'eau dans le sol peut s'effectuer suivant deux grands types de mécanismes. Le premier est le type convectif, par des « chemins préférentiels » : fissures, biopores (trous de vers de terre ou de racines), espaces inter-agrégats, etc. dans lesquels l'eau circule rapidement par gravité vers la profondeur lors d'une pluie forte (voir section 4.2). Le deuxième type de mécanisme correspond à un réseau de pores fins du sol, de taille micrométrique, avec des écoulements de type diffusifs, beaucoup plus lents et longs dans le temps. C'est ce second mécanisme qui est le plus fréquent et qui décrit la majorité des transferts d'eau dans le sol, notamment les transferts dans la zone d'extraction racinaire. Ce mécanisme de transport diffusif de l'eau fait intervenir l'état énergétique de l'eau dans le sol (potentiel hydrique) et les propriétés conductrices du milieu (conductivité hydraulique).

3 3.2.1. Notion de potentiel hydrique

De façon générale, le transfert d'eau s'effectue dans le sens des énergies (représentées par un potentiel) décroissantes. L'eau du sol contient de l'énergie sous différentes formes et en quantités variées. Classiquement, on distingue deux types d'énergie : cinétique et potentielle. Comme les mouvements diffusifs de l'eau dans le sol sont assez lents, l'énergie cinétique est généralement considérée comme une quantité négligeable de l'énergie totale du système (l'énergie cinétique étant proportionnelle au carré de la vitesse). C'est donc l'énergie potentielle de l'eau du sol, conditionnée par la position et l'état interne (c'est-à-dire en prenant en compte l'interaction avec les autres phases, les solutés, etc.), qui est d'importance primordiale dans la détermination de l'état énergétique et des mouvements de la phase liquide du sol.

Le potentiel hydrique (ou total) H , qui est la variable représentant l'état énergétique total de l'eau du sol, représente le travail (énergie) à fournir au sol pour en extraire

l'eau. Il est la somme de la contribution des différents champs de forces – dus à la gravité, aux interactions (attraction-répulsion) avec les autres phases (le solide, l'air), à la présence de solutés, etc. – qui diminuent ou augmentent l'énergie potentielle de l'eau dans le sol et font que son potentiel diffère de celui de l'eau pure et libre.

Par définition, le potentiel est une énergie rapportée à une masse, avec pour unité : $J \cdot kg^{-1} \equiv [L^2T^{-2}]$. Pour des raisons de commodité, le potentiel hydrique peut être converti en d'autres unités. Ce peut être sous forme d'énergie par unité de volume, en considérant que l'eau est incompressible et que sa densité ne varie pas avec le potentiel hydrique, ce qui est équivalent à une pression, d'unité $Pa \equiv [ML^{-1}T^{-2}]$, qui est l'unité utilisée par les écophysiologistes pour le potentiel hydrique des plantes. Cette pression peut être également convertie en charge hydraulique (la hauteur d'une colonne d'eau équivalente à cette pression en $m \equiv [L]$), qui est l'unité généralement employée en physique du sol et hydrologie.

Le potentiel hydrique total peut s'exprimer en sommant la contribution des différents potentiels :

$$H = h_m + h_g + h_o + \dots \quad [3.2]$$

où :

– h_m est le potentiel matriciel, qui représente l'ensemble des forces liées aux interactions air-eau-solide (forces de capillarité, d'adsorption et de tension superficielle). Dans le sol, ces forces attirent et lient l'eau sur les particules solides au point de diminuer son énergie potentielle au-dessous de celle de l'eau libre. Il faut alors fournir de l'énergie au sol pour en extraire l'eau, et ce terme est négatif. Il s'annule quand le sol est saturé et devient positif quand le sol est sous une colonne d'eau (pression hydrostatique) ;

– h_g est la résultante du travail des forces de la pesanteur ;

– h_o est la composante osmotique, qui représente l'effet des solutés abaissant l'énergie interne de l'eau. Cet effet se fait essentiellement ressentir en présence de membranes semi-perméables, c'est-à-dire perméables à l'eau mais pas aux solutés. C'est le cas par exemple pour les cellules végétales. Ce terme est en général négligé dans le sol.

En négligeant le potentiel osmotique, pour le sol, le potentiel hydrique total H exprimé en charge hydraulique est simplement :

$$H = h_m + z \quad [3.3]$$

où z représente l'altitude par rapport à une référence du point considéré dans le sol (axe des z orienté vers le haut).

3.3.2.2. *Notion de conductivité hydraulique, loi de Darcy*

Le flux hydrique est donc dirigé des zones de fort potentiel hydrique total vers les zones de plus faible potentiel hydrique. L'intensité de ce flux est proportionnelle au gradient de potentiel total (différence du potentiel hydrique entre 2 points divisé par la distance entre ces 2 points). Cette proportionnalité entre flux et gradient de potentiel (analogue à la loi d'Ohm en électricité) est la loi de Darcy (du nom de son découvreur) en hydrologie (voir section 4.1). La constante de proportionnalité est la conductivité hydraulique (K). Cette conductivité hydraulique représente la plus ou moins grande résistance du milieu au transport de l'eau. Cette formulation de la loi de Darcy apparemment simple (proportionnalité) est en fait considérablement compliquée dans le sol par le fait que chacun des deux termes pris en compte dans cette loi (le potentiel de l'eau et la conductivité hydraulique) varie fortement, et non linéairement, en fonction des caractéristiques physiques du milieu. La conductivité hydraulique dépend ainsi des propriétés texturales du sol (sables, argiles, limons), de sa structure (continuité des pores, densité et morphologie des pores conducteurs du sol), et surtout, de sa teneur en eau ou de son potentiel matriciel.

Ainsi, un sable à l'état humide est un matériau très conducteur par rapport à l'eau, tandis qu'un sol argileux est moins conducteur. En revanche, après dessèchement partiel du sol, le sable présente une très faible conductivité hydraulique, généralement inférieure à celle du sol argileux. Pour un sol donné, la conductivité hydraulique diminue très rapidement lorsque le sol se dessèche : il n'est pas rare de constater des réductions d'un facteur 10^3 à 10^6 lorsqu'un sol passe de la capacité au champ au point de flétrissement permanent. Cela montre que la possibilité de transférer l'eau du sol vers les racines peut potentiellement devenir limitante avec la chute de la teneur en eau. Pour prévoir ces phénomènes physiques non linéaires, il faut en général avoir recours à la résolution numérique de la loi de Darcy (voir section 4.1).

3.3.3. *Transfert hydrique du sol à la racine*

Ainsi, si l'on considère une racine isolée, l'absorption hydrique induit le développement d'un gradient de potentiel dans la rhizosphère¹, suivant la loi de Darcy, sur une distance millimétrique à centimétrique. Cependant, dans un sol non saturé, lorsque la vitesse de renouvellement de l'eau à proximité de la racine est inférieure à la vitesse d'absorption de la racine, on observe une augmentation progressive de ce gradient et de la résistance aux transferts hydriques dans la rhizosphère.

1. La rhizosphère désigne la zone de sol à proximité des racines directement influencée par celles-ci, biologiquement, chimiquement ou physiquement.

Cette augmentation de la résistance du sol est due à plusieurs phénomènes. D'une part, les pores, qui se désaturent progressivement, réduisent la surface de contact racine/phase liquide. D'autre part, ce sont les pores de plus en plus petits qui deviennent progressivement les seuls fonctionnels, et ces pores sont précisément les moins conducteurs (d'après la loi de Poiseuille²). Ainsi, au cours de l'absorption hydrique dans un sol non saturé en voie de dessèchement, on observe une augmentation du gradient de potentiel dans la rhizosphère (ou du gradient de teneur en eau) pour vaincre la résistance croissante du sol et assurer un flux d'absorption donné (figure 3.2).

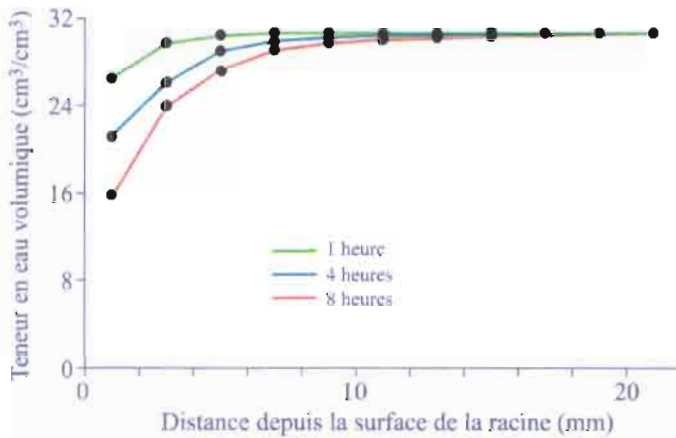


Figure 3.2. Profils de teneur en eau mesurés à proximité d'une racine isolée de radis au cours du temps (source : [HA89], modifié)

Le transfert à l'interface sol/racine dépend également du contact sol/racine et, concernant le sol, de la structure du sol, suivant que celui-ci est plus moins tassé.

Dans un sol peu tassé, présentant une forte porosité et un volume de vides disponible pour les racines important, la croissance racinaire n'est, en général, pas limitée par la résistance mécanique du milieu. Cependant, dans un sol peu tassé, les prélèvements d'eau (et de nutriments) par unité de longueur de racine peuvent être limités. Tout d'abord, si le milieu est très poreux, avec de larges pores, les zones de contact effectif entre le sol et la racine peuvent être réduites, en délimitant des portions de zones

2. La loi de Poiseuille décrit la vitesse d'écoulement d'un fluide en régime laminaire. Pour un écoulement dans un tube, cette loi établit que le débit volumique du fluide dans le tube est proportionnel au diamètre à la puissance 4 du tube. Ainsi, un tube avec un diamètre deux fois plus grand pourra transporter $2^4 = 16$ fois plus d'eau (pour un même gradient de pression).

où les racines sont directement en contact avec l'air, et non avec le sol ou la phase liquide. Ensuite, dans un sol peu tassé, le nombre limité de points de contact entre les agrégats du sol augmente la tortuosité du milieu et réduit les surfaces d'échange vis-à-vis du transport de l'eau, et simultanément, diminue la conductivité hydraulique.

Dans un sol tassé, la résistance mécanique à la pénétration opposée par le milieu au système racinaire peut devenir un facteur limitant, et ce d'autant plus que le milieu est plus sec, c'est-à-dire que sa cohésion est plus forte et sa plasticité plus faible. Cette résistance se traduit par une diminution de la croissance racinaire, qui peut être aggravée par des problèmes d'anoxie dans ce type de milieu. En revanche, la conductivité hydraulique non saturée du sol est augmentée par l'amélioration du contact entre les agrégats et la continuité des pores.

On peut donc concevoir qu'il existe un état structural du sol « optimal » pour l'absorption hydrominérale des systèmes racinaires : sol tassé, mais pas trop, assurant un bon contact sol/racine, le développement du système racinaire et la continuité de l'espace poral vis-à-vis du transport de l'eau (et des solutés). Ce type d'optimum a été mis en évidence sur des expériences contrôlées en laboratoire [Boo88 ; Vee+92].

3.4. Rôles des racines

3.4.1. *Mise en place d'une surface d'échange et de transport, notion d'architecture racinaire*

Pour extraire et conduire l'eau du sol vers la partie aérienne de la plante, celle-ci met en place un système racinaire qui doit assurer simultanément deux rôles sensiblement différents : celui de surface d'échange avec le sol, pour capter l'eau qui se trouve dans le milieu extérieur (le sol), et celui de réseau de transport, pour ensuite collecter et conduire cette eau vers les tiges. Les deux rôles doivent être coordonnés en dimensionnant la surface d'échange et le réseau vasculaire de façon à ce que les résistances soient finalement équilibrées et correctement distribuées. De plus, comme la disponibilité de l'eau est généralement hétérogène dans le sol, le système doit être capable d'adapter le positionnement de ses surfaces à la distribution de la disponibilité. Cet agencement des racines dans le sol incluant leurs interconnexions est nommé l'« architecture racinaire ». La notion d'architecture racinaire inclut donc une dimension spatiale, qui décrit la forme tridimensionnelle du système, et une dimension de structure, qui décrit la diversité des racines au sein du système et la manière dont elles sont connectées.

3.4.2. *Types de racines*

Pour décrire la partie aérienne des plantes, nous distinguons généralement plusieurs types d'organes qui ont des structures différentes et portent différents noms (troncs,

tiges, feuilles, etc.). Au niveau racinaire, il existe également une diversité, même si elle est moins évidente. De nombreux auteurs ont montré que l'on pouvait distinguer des types de racines à partir de plusieurs critères morphologiques et fonctionnels. Par exemple, les jeunes racines (ou pointes racinaires) peuvent présenter des différences de diamètre très importantes sur certaines espèces. Sur le maïs, on a des diamètres qui varient de plus d'un ordre de grandeur entre les plus fines et les plus grosses (de 0,15 à 2 mm environ). Les différences de structure sont généralement associées à des différences fonctionnelles notoires, qui portent sur plusieurs aspects, comme leur capacité à transporter l'eau, la vitesse d'allongement de ces racines ou leur durée de vie. Certains auteurs ont parlé de racines spécialisées : les unes, exploratrices de nouveaux volumes de sol, seraient destinées à agrandir la zone prospectée par une plante, les autres exploiteraient au contraire les ressources locales grâce à leurs surfaces d'échange importantes par unité de biomasse investie, surfaces encore augmentées par des poils racinaires longs et denses.

3.4.3. *Processus de développement*

Les racines de différents types sont mises en place et assemblées en une architecture racinaire lors du développement de la plante. Les processus de développement sont divers et opèrent de manière plus ou moins simultanée. Il est intéressant de les présenter séparément pour mieux comprendre leur rôle.

À la base du développement se trouvent les méristèmes (primaires et secondaires), structures spécialisées qui permettent la croissance des racines grâce à la division et à l'allongement cellulaire. Les méristèmes primaires sont des amas cellulaires, ayant une forme d'hémisphère, qui se trouvent à l'extrémité de chacune des racines. Les méristèmes secondaires sont des couches de cellules, ayant une forme de cylindre, qui se mettent en place dans certaines racines et assurent ainsi leur croissance radiale.

3.4.3.1. *Formation de racines depuis la partie aérienne*

Certaines espèces construisent leur système racinaire essentiellement à partir d'une seule racine (considérée d'ordre 1) que l'on trouve préformée dans l'embryon de la graine et que l'on appelle la radicule. D'autres espèces émettent régulièrement de nouvelles racines d'ordre 1 sur les tiges, par exemple sur la base des thalles (chez les *Poaceae*), sur des rhizomes (bambous) ou encore sur des tiges rampantes à la surface du sol (*Lamiaceae*). Ainsi, le système racinaire s'agrandit latéralement grâce à ces racines, en coordination avec le développement du système aérien. Les racines d'ordre 1 ainsi émises, directement connectées sur le système aérien, sont des racines de vigueur généralement forte, qui se ramifient et génèrent ainsi des racines d'ordre 2, qui elles-mêmes peuvent porter des racines d'ordre 3, etc.

3.4.3.2. *Allongement*

Les racines s'allongent à leur extrémité distale (près de leur apex) grâce au fonctionnement du méristème primaire, qui est en position subapicale, généralement protégé par une coiffe. Ce méristème produit de nouvelles cellules qui grandissent, ce qui a pour effet d'allonger la racine et de repousser sa pointe (avec la coiffe) plus loin dans le sol. Le processus permet non seulement l'allongement de la racine, mais aussi l'orientation de sa pointe grâce à différents tropismes, dont le plus célèbre et le mieux établi est le gravitropisme. Ainsi, les racines ont une trajectoire qui peut être guidée par la direction et le sens de la pesanteur, et non pas soumise uniquement aux nombreux obstacles que les racines rencontrent dans le sol et qui les dévient momentanément. L'allongement des racines peut varier de quelques millimètres à quelques centimètres par jour (quand les conditions sont favorables) pour une même plante et un même sol. La durée de leur croissance est également variable suivant les types de racines, de quelques jours à plusieurs mois, voire années pour les arbres. Il a été montré qu'au sein d'une plante, il y a une corrélation positive entre d'une part le diamètre apical de la racine (qui reflète la taille de son méristème) et d'autre part la vitesse de croissance ainsi que la durée de cette croissance.

3.4.3.3. *Ramification*

Une grande majorité de racines se ramifient, c'est-à-dire qu'elles produisent des racines latérales, ayant un diamètre souvent assez variable, mais généralement plus fin que la racine qui leur donne naissance. Pour ce faire, des ébauches de ces racines (*primordia*) sont initiées au voisinage de l'apex le long de la racine mère, et ces ébauches se développent ensuite pendant quelques jours avant de devenir de vrais méristèmes. Ces méristèmes forment de nouvelles racines qui émergent latéralement de leur mère et s'allongent à l'extérieur. Grâce à la ramification, qui se produit de façon similaire sur plusieurs ordres, le nombre de racines peut augmenter très vite, ce qui donne bien souvent une profusion de racines dans un système ramifié complexe. Par ce moyen, la surface d'échange globale augmente considérablement. On peut quantifier la ramification d'une espèce *via* la densité linéique de ramification, qui est le nombre de racines latérales par unité de longueur de racine mère. Ce nombre varie typiquement entre 1 et 10 racines par centimètre, suivant l'espèce et les conditions du sol. Les conditions locales de sol peuvent en effet moduler la densité de ramification.

3.4.3.4. *Croissance radiale*

Chez les espèces dicotylédones, certaines racines peuvent accroître leur diamètre grâce aux méristèmes secondaires, que l'on appelle également des *cambia* (*cambium* au singulier). Le cambium est constitué de quelques couches de cellules ayant une forme de cylindre interne coaxial à la racine. Il se met en place le long de certaines racines principales, sur des parties âgées de quelques jours à quelques semaines. Ces

nouveaux tissus, dits secondaires, ont plusieurs fonctions spécifiques. Ils contiennent de nombreux vaisseaux bien ouverts et complètent donc le système conducteur initial (primaire). Ils sont aussi dotés de propriétés mécaniques intéressantes, grâce à différentes substances (lignine, subérine), ce qui leur permet de favoriser l'ancrage de la plante et la protection externe des racines vis-à-vis de différents stress ou agressions.

3.4.3.5. *Mortalité et abscission*

Le développement racinaire se caractérise aussi par la mortalité puis l'abscission de nombreuses racines. De la même façon que les structures aériennes laissent tomber leurs feuilles, les systèmes racinaires laissent tomber une partie de leurs racines, en particulier les plus fines, qui ont donc un rôle transitoire pour l'absorption et contribuent aux litières apportées au sol. Cela se produit en particulier chez les espèces pérennes (notamment dans les forêts et les prairies), mais pas uniquement.

3.4.4. *Gradients de propriétés le long des racines*

Comme les racines poussent par ajout de nouveau matériel à leur extrémité distale (allongement) et pour certaines par ajout de couches cylindriques coaxiales, surtout dans leur partie basale (croissance radiale), une racine donnée présente une évolution substantielle de sa structure depuis sa pointe jeune jusqu'à sa base âgée. Ce gradient d'âge et de morphologie le long des racines s'accompagne d'une évolution notable de leurs propriétés d'absorption et de conduction de l'eau (voir section 3.6.3).

3.4.5. *Autres structures portées par les racines*

Les racines portent également des poils absorbants dans leurs parties jeunes. Ces poils peuvent augmenter considérablement la surface d'échange avec le sol et étendre la rhizosphère. Ce sont des structures économes en biomasse, car ce sont des excroissances cellulaires qui peuvent atteindre plusieurs millimètres de longueur, mais ils ont une durée de vie limitée de quelques jours. Ensuite, ils se dégradent et participent donc également aux litières.

Des symbioses très importantes ont été établies entre de nombreuses espèces de plantes et des espèces de champignons et de bactéries, qui peuvent donner des capacités fonctionnelles supplémentaires. Elles participent à l'acquisition d'azote, de phosphore, voire d'eau. Ces symbioses peuvent être extrêmement importantes chez certaines espèces comme les légumineuses ou différentes espèces d'arbres.

3.4.6. Stratégies de mise en place de diverses espèces

Les architectures racinaires sont parfois décrites de manière sommaire et globale en distinguant des systèmes pivotants et des systèmes fasciculés. Le système pivotant est dominé par l'axe nommé pivot, qui est une racine à croissance verticale, issue de la radicule de l'embryon, qui a poussé en longueur puis s'est ramifiée et épaissie, surtout près de la base. Dans le système fasciculé typique, au contraire, il n'y a pas de racine centrale dominante, mais un ensemble de racines sensiblement équivalentes qui partent du collet et plongent en éventail dans le sol. La répartition entre ces deux catégories n'est pas toujours évidente, car certains systèmes racinaires ont des morphologies intermédiaires, qui superposent la présence d'un pivot et de racines puissantes qui émergent plus tardivement du collet, ou bien de rhizomes, ou encore de tiges rampantes.

Ces différences de morphologie peuvent refléter des différences de stratégie de mise en place du système. Des espèces ont une radicule à forte dominance, qui se charge de mettre en place les racines subhorizontales au fur et à mesure de sa descente dans le sol. D'autres espèces installent au cours de leur développement un ensemble de racines maîtresses, depuis la base de la plante. Les réseaux vasculaires qui découlent de ces deux stratégies sont bien différents : dans le premier cas, on a un collecteur commun (le pivot) qui doit avoir de fortes capacités de conduction, puisqu'il doit collecter et conduire l'ensemble du flux, tandis que dans le second cas, le réseau est parallélisé avec une multitude de conducteurs équivalents qui ne collectent qu'une partie du flux. Ces différences de stratégies et de structure sont associées à des différences dans la croissance radiale, qui est obligatoire pour le cas des systèmes pivotants, alors qu'elle est absente dans le cas des systèmes fasciculés les plus typiques (monocotylédones).

Outre ces deux grandes stratégies classiquement distinguées, il existe une diversité importante au sein des systèmes racinaires, qui concerne de nombreux traits, comme la différenciation des types racinaires, la densité de ramification ou encore la capacité à produire des racines de diamètres variés.

3.5. Interactions sol/racines

3.5.1. Le sol module le développement racinaire de différentes manières

Le sol présente de nombreuses propriétés qui définissent les conditions que vont rencontrer les racines pendant leur développement, et qui contribuent à moduler ce développement. De plus, le sol est un milieu hétérogène, surtout quand il est vu à l'échelle de la racine. Parmi cette multitude de propriétés susceptibles d'affecter le développement racinaire, nous prendrons seulement trois exemples de conditions qui ont une importance primordiale, et qui interfèrent notablement avec l'eau dans le sol.

3.5.1.1. *Température*

La température est une variable importante, car elle module la vitesse de développement des organes en général, et des racines en particulier. Dans une gamme assez large, les vitesses de développement et de croissance sont linéairement corrélées avec la température. Au-delà d'une certaine température, souvent qualifiée d'optimale, l'influence de l'augmentation de température devient moins sensible, voire négative. Le sol présente en général des gradients marqués de température avec la profondeur, qui s'inversent suivant les saisons. De plus, les températures des horizons profonds sont très tamponnées. En pays tempérés, elles sont donc relativement chaudes à la sortie de l'hiver et relativement fraîches pendant la saison de croissance. En surface, en revanche, les racines sont sensibles au réchauffement du sol au printemps, réchauffement qui dépend en partie de la quantité d'eau que le sol contient.

3.5.1.2. *Résistance mécanique*

Pendant son cheminement dans le sol, la pointe racinaire emprunte en partie l'espace poral existant (pores biologiques, fissures) dès lors qu'elle rencontre des pores à sa dimension (typiquement de 0,1 à 1 mm). Dans le cas contraire, elle doit se frayer un chemin en créant ou en agrandissant des micropores. Les propriétés mécaniques du sol deviennent alors déterminantes pour sa capacité de croissance. Ainsi, les zones de sol compactées dont la macroporosité est réduite deviennent des freins à la progression des racines. Les plus puissantes vont avoir un allongement réduit, tandis que les plus faibles seront arrêtées. Quand le sol contient davantage d'eau, il devient en général moins cohérent et plus plastique, et donc plus facile à pénétrer, et cela d'autant plus qu'il contient plus d'éléments fins (argiles, en particulier). Il y a donc des interactions fortes entre le niveau de compactage d'un sol, son humidité, sa texture, et sa résistance à la pénétration des racines.

Un sol argileux compacté et sec peut devenir complètement impénétrable aux racines, alors qu'un sol sableux peut rester relativement plus pénétrable. Comme de plus, les racines qui prélèvent de l'eau tendent à assécher le sol autour d'elles, on peut penser qu'elles le rendent en même temps plus résistant d'un point de vue mécanique. Les racines individuelles ont des stratégies pour pénétrer les zones compactées : elles adaptent la forme de leur pointe, elles peuvent serpenter, elles lubrifient leur coiffe et la laissent perdre quelques cellules à sa périphérie, elles développent des poils absorbants qui peuvent les aider à s'ancrer localement pour mieux pousser. Notons qu'il existe de grandes variations entre espèces quant à la capacité à pénétrer des sols résistants d'un point de vue mécanique. Cette variabilité d'origine génétique pourrait être intéressante à utiliser pour faire face aux problèmes rencontrés en agriculture à cause du compactage des sols.

3.5.1.3. *Disponibilité en oxygène*

L'oxygène permettant d'alimenter la respiration des racines, et d'assurer ainsi l'ensemble de leurs fonctions dont la croissance, est parfois manquant dans les sols. On parle d'*hypoxie*, qui survient en particulier quand les sols sont ennoyés par l'eau et/ou quand ils sont compactés. Inversement, quand le sol se dessèche, une partie de l'espace poral est libéré par l'eau et devient disponible pour la circulation de l'air et de l'oxygène. Il faut noter la très grande diversité parmi les espèces végétales à se satisfaire de ces conditions d'hypoxie. Certaines espèces, par exemple le riz, sont très bien adaptées, grâce notamment à des tissus particuliers (aérenchymes) qui permettent de faire circuler l'air au sein de la plante. Dans certains sols compactés, il semblerait que l'hypoxie et la résistance mécanique aient des effets synergiques pour empêcher les racines de pousser.

3.5.2. *Les racines modifient le sol environnant : la rhizosphère*

La rhizosphère est la zone de sol à proximité des racines directement influencée par celles-ci, à la fois biologiquement, chimiquement et physiquement. Cette rhizosphère peut former une gangue de sol adhérent aux racines. C'est un lieu d'échanges intenses (eau, éléments minéraux) avec, en particulier, l'exsudation de composés carbonés par la plante (sucres, acides aminés, exopolysaccharides, etc.) au niveau des racines, qui peut représenter jusqu'à 30 % de la photosynthèse. Cet apport en carbone dans le sol stimule fortement l'activité microbiologique, qui impacte considérablement l'ambiance géochimique de la rhizosphère par rapport au sol plus éloigné des racines. En relation avec l'eau, l'activité biologique dans la rhizosphère peut générer des composés organiques qui modifient les propriétés hydriques du sol. Ce peuvent être des surfactants, comme des phospholipides, qui diminuent la tension superficielle de l'eau et peuvent réduire la capacité de rétention d'eau du sol ou en diminuer la conductivité hydraulique en non-saturé. Ce peuvent être également des exo-polymères, surtout des exopolysaccharides, qui, d'une part, par leur forte capacité d'absorption d'eau, peuvent augmenter la rétention hydrique du sol et, d'autre part, devenant hydrophobes quand ils sont secs, peuvent déconnecter hydrauliquement la racine du sol plus ou moins longtemps lors d'une sécheresse et retarder la réhumectation qui suit. Enfin, la conjonction des variations d'humectation/dessiccation avec la production de composés carbonés type exopolymères peut fortement restructurer le sol à proximité des racines, modifiant la distribution de taille des pores pour arriver à la formation d'agrégats et de *rhizosheaths* (gangue de sol adhérent aux racines). Cet ensemble de modifications des propriétés du sol, impactant les transferts d'eau sol/racine, est très mal pris en compte actuellement, car difficile à quantifier, variable dans l'espace, le long des racines, et dans le temps, suivant la croissance des racines.

3.6. Modèles biophysiques du système sol/racines

3.6.1. Représentation des mécanismes de transport de l'eau dans le sol

Globalement, le cheminement de l'eau dans le continuum sol-plante peut être décomposé en trois étapes successives, qui définissent les conditions de l'alimentation hydrique d'une plante :

1) au départ, la *phase d'approvisionnement* correspond à l'interception de l'eau du sol par le système racinaire. Cette interception se réalise par transferts d'eau dans le sol (l'eau circule dans le sol, et du sol vers les racines), mais également par la croissance du système racinaire, qui permet de coloniser des zones du sol non encore exploitées ;

2) l'eau passe ensuite du milieu extérieur (le sol) vers le milieu intérieur (les vaisseaux de xylème de la racine) : c'est la *phase d'absorption* ;

3) l'eau est alors transportée sur de longues distances dans la plante, d'abord dans les racines, puis dans le système aérien jusqu'aux feuilles : c'est la *phase de transport*.

Ces étapes ne sont cependant pas indépendantes et une caractéristique de l'absorption de l'eau par les plantes est l'interaction constante existant entre les différents phénomènes régissant cette absorption (disposition des racines, disponibilité de l'eau, état physiologique des racines, etc.).

Gardner [Gar60] a été l'un des premiers à formaliser sur des bases physiques cette vision dynamique du transport de l'eau vers la racine. Dans cette analyse (dite microscopique, correspondant à un segment de racine), les racines sont considérées comme des cylindres infiniment longs verticaux (écoulement radial), prélevant de l'eau à débit constant dans un sol présentant des caractéristiques hydrodynamiques très simplifiées. Par la suite, cette approche a été étendue à divers types de conditions aux limites, à des propriétés hydrodynamiques plus réalistes ou à un ensemble de racines, en supposant que celles-ci étaient identiques et réparties idéalement de façon régulière en cylindres parallèles dans le sol. Cela revient à supposer que l'ensemble des racines extraient l'eau dans un « cylindre de sol équivalent » centré sur la racine et de rayon b égal à $(L_v \pi)^{1/2}$, L_v étant la densité volumique de racine (cm de racine par cm^3 de sol). Suivant ces hypothèses, une relation simplifiée (voir [FR04]) relie la chute de potentiel hydrique entre le sol et la surface de la racine et le flux prélevé, en supposant que le flux d'eau est nul en b (rayon externe de sol exploité par la racine) et que le flux prélevé par la racine q_r est constant (jusqu'à épuisement de l'eau du cylindre de sol) :

$$h_b - h_a = \frac{q_r}{2\pi k} \ln \left(0,065 \frac{b}{a} \right) \quad [3.4]$$

où k est la conductivité hydraulique moyenne du sol entre les potentiels matriciels h_a et h_b aux rayons a (surface de la racine) et b (cylindre de sol externe prospecté) (voir la démonstration en annexe).

Cette approche simplifiée a permis de mettre en relief un certain nombre de comportements tels que : une durée nécessaire de plusieurs jours pour extraire l'eau disponible dans un rayon de quelques centimètres autour de la racine, et donc la nécessité pour la plante d'avoir un système racinaire dense pour extraire rapidement de l'eau dans un sol ; une résistance globale au transfert dans le sol liée à la conductivité hydraulique du sol et à la densité racinaire ; l'effet inverse de la conductivité hydraulique du sol et du débit sur le gradient de potentiel hydrique près des racines ; l'influence primordiale du flux q_r sur la résistance au transfert dans le sol, et donc la plus ou moins grande vitesse avec laquelle on atteint le point de flétrissement.

Cette approche microscopique a permis de formaliser l'effet du sol sur les transferts. Cependant, la difficulté d'élargir ce formalisme analytique d'une racine à l'ensemble complexe d'un système racinaire, couplé à la sursimplification de l'approche microscopique par rapport au système réel, occultant les problèmes d'hétérogénéité du sol et des systèmes racinaires, a nécessité une approche plus globale, débutée dans les années 1980, considérant le système racinaire dans son ensemble dans le sol. Cette approche, dite macroscopique, appréhende le système racinaire comme un « puits » pour l'eau, distribué et diffus dans le sol, combiné à l'équation de Darcy-Richards décrivant les transferts hydriques dans le sol, pour simuler l'extraction racinaire (en une dimension, verticale ici) :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left[K(h) \frac{\partial}{\partial z} (h + z) \right] - S \quad [3.5]$$

où θ est la teneur en eau volumique, h le potentiel de pression de l'eau, $K(h)$ la conductivité hydraulique en conditions non saturées et z la cote du point considéré sur l'axe vertical, orienté vers le haut (voir équation [4.7]).

Le terme S représente cette fonction « puits racinaire », exprimée en volume d'eau extrait par unité de volume de sol et par unité de temps qui, intégrée sur la profondeur d'enracinement, donne l'absorption totale, c'est-à-dire la transpiration. Cette approche a été et est toujours très largement utilisée, et une multitude de fonctions puits S ont été proposées pour décrire l'extraction de l'eau par un système racinaire.

Un premier type de fonction est fondé sur des principes physiques, où le flux hydrique prélevé est calculé à partir de la différence de potentiel hydrique sol/racine, pondérée par des facteurs correctifs traduisant des résistances au transfert d'eau dans le sol, vers la racine et/ou dans la plante, mais dont la formalisation et l'évaluation est difficile. Ces résistances sont largement simplifiées pour obtenir des résistances équivalentes (conductivité hydraulique du sol, résistance du transfert sol/racine obtenue en utilisant le modèle microscopique, résistance racinaire, etc.) et/ou un terme empirique est ajusté, fonction de la profondeur et du temps, pour rendre compte des variations de densité racinaire.

Devant la nécessité de renseigner plus ou moins fortement le système sol/racine dans ce type de fonction à base physique, un deuxième type de fonction puits beaucoup plus empirique et simple utilise essentiellement des paramètres hydriques du sol, comme le potentiel matriciel. Un des formalismes les plus courants [FR04] reprend en partie l'analogie de la réserve utile. On considère ici que l'activité des racines est maximale dans une certaine gamme de potentiel matriciel : l'extraction est considérée nulle pour des potentiels proches de zéro (anoxie racinaire) puis maximale jusqu'à un potentiel limite correspondant au point de flétrissement temporaire au-delà duquel l'extraction diminue progressivement pour être de nouveau nulle pour des potentiels du sol inférieurs au point de flétrissement permanent (voir section 3.3.1).

Il faut noter ici que la plante et ses mécanismes d'absorption sont représentés avec quelques paramètres « seuils » (les potentiels matriciels critiques du sol) et une densité racinaire en fonction de la profondeur.

Ces approches très globales des modèles macroscopiques, considérant l'ensemble du système racinaire, traduisent la difficulté de représenter par une boîte noire unique l'ensemble des étapes concourant à l'extraction (résistance du sol, transfert de l'eau vers la racine, absorption, transfert dans la racine), mais également le fonctionnement du système racinaire en termes de distribution dans l'espace ou d'hétérogénéité de fonctionnement. La figure 3.3 illustre cet effet de distribution dans l'espace des racines, où la même quantité de racines (et donc la même densité racinaire) est distribuée différemment dans un plan horizontal.

La distribution régulière (Reg) est celle qui est modélisée dans les représentations microscopiques et macroscopiques des transferts, la distribution groupée (Clus) est celle qui s'approche de la réalité de la croissance racinaire d'une plante (figure 3.3A).

La distribution hétérogène (Het) représente un obstacle à l'enracinement sur une partie du sol, dû, par exemple, à la compaction sous des passages de roue. On constate que la distribution du potentiel matriciel du sol, au moment où la transpiration commence à chuter, est très variable suivant la distribution des racines, avec de forts gradients de potentiels à proximité des racines, limitant les transferts et laissant des zones de sol peu exploitées (figure 3.3B).

La conséquence est que la transpiration résultant de ces trois situations suit des évolutions temporelles très différentes (figure 3.4), avec une durée de satisfaction de la demande climatique avant que la plante ne soit stressée qui peut être réduite de 30 à 50 % par rapport à une distribution régulière de racines dans le sol.

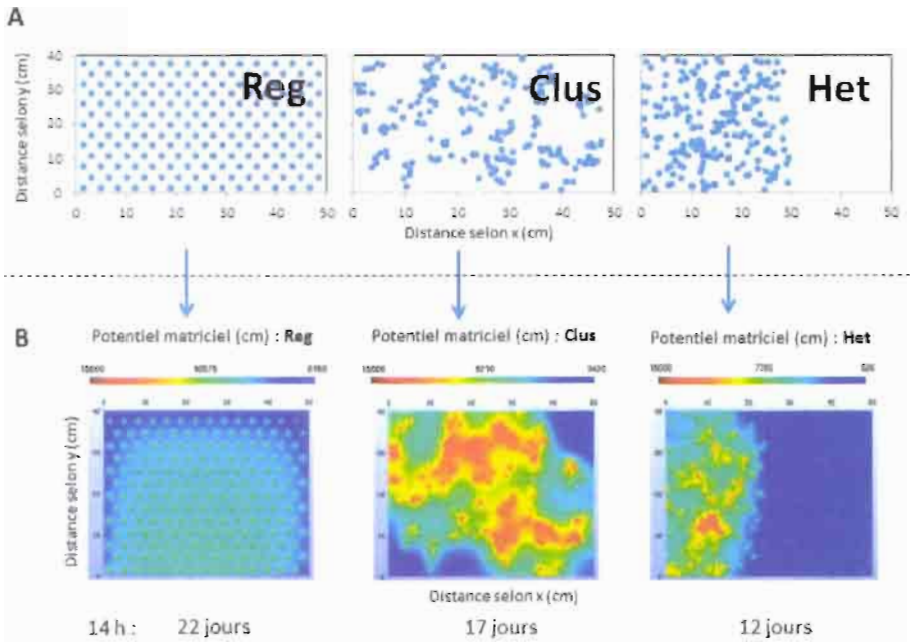


Figure 3.3. Simulation de l'effet de la distribution spatiale des racines dans le sol sur le prélèvement hydrique. A. Trois types de distribution spatiale horizontale de racine (que l'on peut mesurer au champ en découpant le sol et en localisant les impacts de racines), pour une même densité volumique de racine. Reg = distribution régulière, équidistante (typique de l'idéalisation des racines dans les modèles d'absorption hydrique); Clus = distribution en cluster ou groupée (proche de la réalité, pour une plante); Het = hétérogène (avec une zone non colonisée à cause de la compaction, par exemple). B. Distribution spatiale du potentiel hydrique matriciel dans le sol résultant des différents types de colonisation du sol par les racines montrés en A. On peut voir des zones de sol non exploitées pour Clus et Het, et de forts gradients du potentiel matriciel. Les résultats sont montrés pour une certaine durée de transpiration correspondant à quelques jours après le début du stress hydrique ressenti par la plante dans ces différentes situations de colonisation du sol (source : [Beu+13], reproduit avec la permission de PROCEDIA Environmental Sciences ©, tous droits réservés).

Cette différence de comportement entre les trois types de distribution des racines est due non seulement à la limitation des transferts dans la journée, mais également à la plus faible réalimentation de la zone rhizosphérique durant la nuit, avec un décrochage du potentiel matriciel à la surface des racines par rapport au potentiel moyen du sol (figure 3.5).

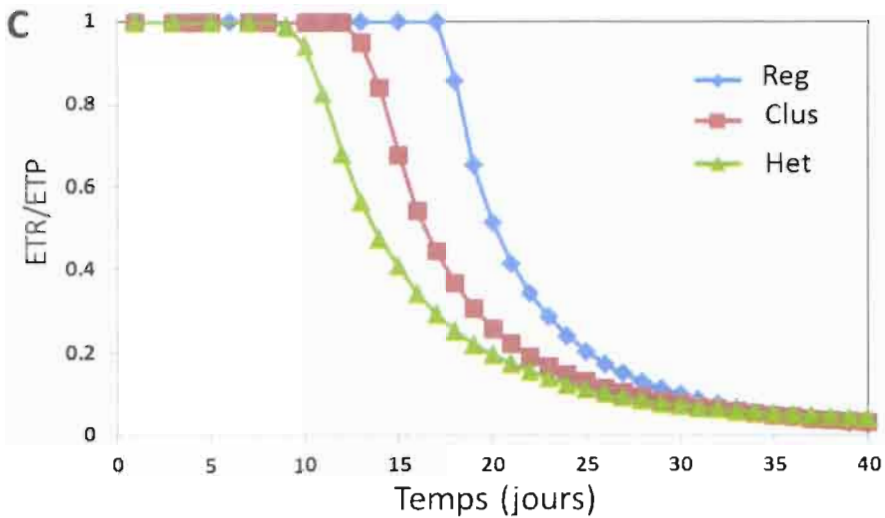


Figure 3.4. Simulation de l'effet de la distribution spatiale des racines dans le sol sur le prélèvement hydrique (suite). C. Évolution du ratio évapotranspiration réelle (ETR) sur évapotranspiration potentielle (ETP) au cours du temps pour les trois types de distribution spatiale des racines montrés en figure 3.3A. On peut voir que les dispositions Clus et Het deviennent rapidement plus limitantes pour la transpiration ($ETR/ETP < 1$) que pour Reg (source : [Beu+13], reproduit avec la permission de PROCEDIA Environmental Sciences ©, tous droits réservés).

3.6.2. Représentation de la dynamique de l'architecture racinaire

Il existe des modèles de simulation qui visent à formaliser et assembler les processus de développement racinaire pour produire des représentations dynamiques de l'architecture racinaire. Ce sont des modèles numériques dans lesquels le temps est déroulé par pas discrets (de 1 jour, par exemple) et à chaque pas de temps, le système racinaire virtuel existant, représenté sous forme de petits cylindres assemblés, est modifié par l'application de processus mathématiques qui simulent les différentes formes du développement des racines que nous avons évoquées précédemment.

Ainsi, certains modèles simulent conjointement l'émission de nouvelles racines d'ordre 1, l'allongement des racines existantes, leur ramification, croissance radiale, mortalité et élagage. Ces modèles de simulation peuvent également représenter des réponses du développement aux propriétés du sol, comme, par exemple, l'effet de couches dures, qui limitent la croissance à une profondeur donnée, ou l'effet des températures fraîches, qui contraignent la croissance des racines de certaines espèces en profondeur.

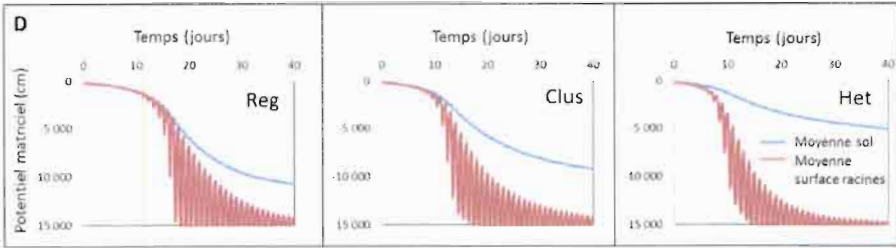


Figure 3.5. Simulation de l'effet de la distribution spatiale des racines dans le sol sur le prélèvement hydrique (suite). D. Évolution du potentiel matriciel au cours du temps, en valeur moyenne dans le sol et à la surface des racines, pour les trois types de distribution spatiale des racines montrés en figure 3.3A. On peut voir des oscillations diurnes en surface des racines, qui s'amplifient au cours du temps avec le dessèchement, mais aussi un décrochage du potentiel à la surface des racines par rapport à la valeur moyenne dans le sol, en particulier la nuit, qui signale que le sol ne parvient plus à réapprovisionner suffisamment la zone rhizosphérique la nuit pour compenser le prélèvement diurne. Cet effet est amplifié dans les cas Clus et Het (source : [Beu+13], reproduit avec la permission de PROCEDIA Environmental Sciences ©, tous droits réservés).

La figure 3.6 montre des exemples de simulations. En utilisant des jeux de paramètres différents, on arrive à représenter les différences d'architecture qui sont observées chez différentes espèces. Ces maquettes dynamiques sont utilisables pour prévoir le fonctionnement du système sol-plante, à condition d'y associer les informations qui concernent le transport de l'eau (voir section 3.6.3).

3.6.3. Représentation de l'architecture hydraulique et du transfert dans le système racinaire – Couplage avec les transferts dans le sol

Une des grandes limitations dans la modélisation classique (macro- ou microscopique) de l'absorption est que le système racinaire est généralement peu/mal décrit, que ce soit en termes de déploiement dans l'espace et de colonisation du milieu, de croissance ou encore de fonctionnement physiologique et d'interactions avec le sol et ses ressources. Une meilleure prise en compte du système racinaire est cependant nécessaire dès que les ressources du milieu commencent à devenir limitantes (plasticité, prélèvements compensatoires, régulation, interactions entre plantes) ou pour définir des idéotypes racinaires plus efficaces dans l'exploitation des ressources du sol.

Le développement de modèles dynamiques d'architecture racinaire est donc une opportunité pour intégrer le déploiement et le fonctionnement racinaire du niveau

local (le segment de racine) au global (l'ensemble du système racinaire), dans une représentation détaillée et interactive sol-plante de la dynamique d'absorption hydrique.

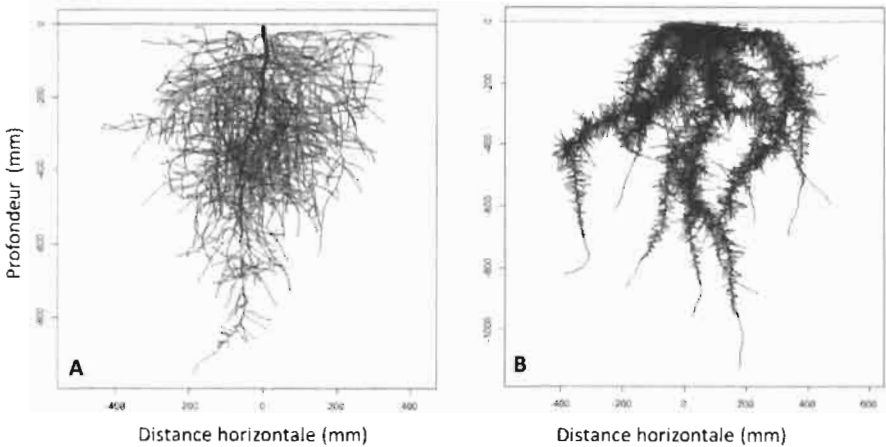


Figure 3.6. Systèmes racinaires virtuels, simulés à l'aide d'un modèle d'architecture (ArchiSimple, [Pag+14]). A. Système pivotant, typique d'une dicotylédone ; B. système fasciculé, tel qu'on en observe chez de nombreuses espèces monocotylédones

L'absorption hydrique et la transpiration sont des phénomènes passifs (sans dépense d'énergie de la part de la plante), et les flux d'eau dans ce processus suivent, comme dans le sol, un gradient de potentiel hydrique (du plus élevé vers le plus faible), pouvant comporter une composante osmotique dans le cas des racines, où l'on peut distinguer deux trajets pour le transfert de l'eau au niveau des racines :

1) un trajet radial de l'eau entre le milieu extérieur aux racines (le sol) jusqu'aux vaisseaux conducteurs des racines (le xylème) en traversant différents tissus cellulaires de la racine ;

2) un trajet axial à l'intérieur des vaisseaux du xylème, menant l'eau des ramifications vers les racines principales et des racines principales vers les parties aériennes.

La capacité des tissus à laisser passer l'eau plus ou moins facilement selon ces trajets est caractérisée par leur conductivité hydraulique radiale (L_r , perpendiculairement à la racine) et axiale (K_h , dans les vaisseaux, dans l'axe de la racine – figure 3.7). En général, L_r est plus faible que K_h (on dit que la racine est anisotrope), car la résistance opposée à l'écoulement dans les parois cellulaires ou à la traversée de membranes plasmiques dans les différentes couches de tissus traversées par l'eau dans

le sens radial est plus forte que dans des vaisseaux vides et fonctionnels transportant l'eau dans le sens axial.

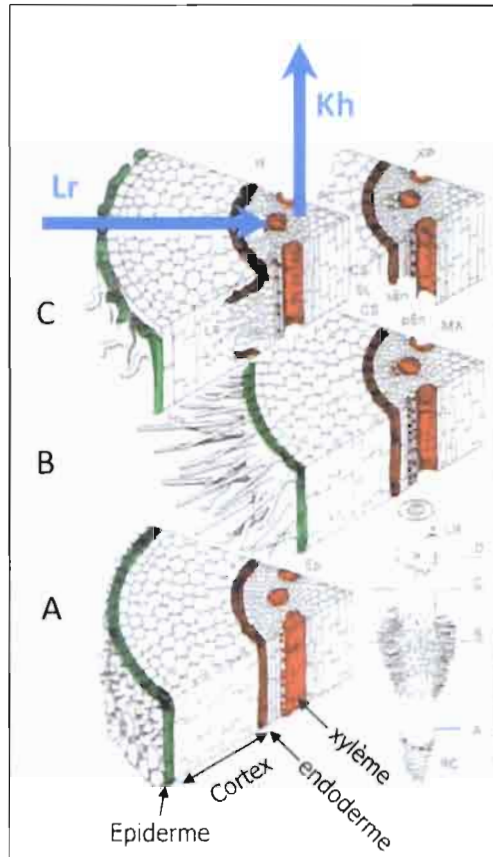


Figure 3.7. Évolution des tissus le long d'une racine. Les tissus sont d'autant plus âgés et différenciés qu'ils sont localisés loin de l'apex. Les vaisseaux du xylème en A ne sont pas fonctionnels pour le transport d'eau, car constitués de cellules vivantes, tandis qu'en C, les cellules du xylème sont mortes et les vaisseaux peuvent transporter l'eau axialement. De même, l'endoderme, qui sépare le cortex du cylindre central où sont les vaisseaux, présente des parois qui s'impérisent progressivement en s'éloignant de l'apex et ce faisant, diminue la conductance radiale. L_r et K_h sont respectivement les conductivités hydrauliques des trajets radial et axial de l'eau.

Cependant, ces conductivités hydrauliques dépendent de l'âge et de la position sur la racine. En effet, une racine poussant par sa pointe, il existe un gradient d'âge entre

la pointe et la partie basale plus âgée (voir section 3.4.4) et les tissus racinaires jeunes près de l'apex vont progressivement se différencier et conférer des propriétés variables le long de la racine (figure 3.7). Ainsi, le xylème est immature près de l'apex : rempli de contenu cellulaire, il ne conduit que très peu l'eau. Puis, progressivement, avec l'âge (ou la distance à l'apex), le contenu cellulaire meurt, les vaisseaux se vident et deviennent fonctionnels pour le transfert, en commençant par les vaisseaux les plus fins (et les moins conducteurs – protoxylème), pour finir avec les vaisseaux les plus gros (et les plus conducteurs – métaxylème). La conductance axiale augmente donc avec l'âge ou la distance à l'apex. Le mécanisme d'embolie, lié à la formation de bulles de gaz dans les vaisseaux de xylème, peut au contraire faire chuter drastiquement la conductivité axiale quand la plante est soumise à une sécheresse trop forte. D'autre part, dans le sens radial (figure 3.7), l'endoderme, qui est une couche cellulaire séparant le cortex du cylindre central, qui contient les vaisseaux, présente des parois cellulaires s'imprégnant de composés hydrophobes (lignine, subérine) au cours du temps. Il est une résistance majeure au transfert radial de l'eau. En effet, l'eau peut se déplacer dans le sens radial à travers les parois pectocellulosiques des cellules (*voie apoplasmique*), où le transfert est relativement aisé. Arrivée à l'endoderme, où les parois sont plus ou moins imperméables, l'eau doit passer alors au travers des membranes plasmiques des cellules (*voie symplasmique*) de l'endoderme, par diffusion (osmose) ou par des canaux transmembranaires (*aquaporines*) et où la résistance (et le contrôle) au transfert de l'eau sont beaucoup plus forts. L'endoderme est cependant peu différencié à proximité de l'apex, et cette zone présente une conductivité radiale élevée, qui chute avec la distance à l'apex (ou l'âge) par la subérification (terme qui désigne le dépôt de substances imperméables comme la subérine). Les aquaporines peuvent moduler, dans une certaine mesure, la conductivité radiale dans le temps pour une zone donnée de la racine afin d'augmenter, par exemple, la capacité d'absorption du segment dans une zone plus humide du sol.

L'évolution des conductances hydrauliques racinaire varie donc fortement selon la position sur la racine et l'âge du segment, avec un comportement contrasté entre conductivité radiale et axiale (figures 3.7 et 3.8). Ces variations intraracinaires se déroulent également entre types de racines. Une racine secondaire ou tertiaire, de plus petit diamètre, avec également des vaisseaux de xylème plus petits et des durées de croissance courtes, se distingue d'une racine primaire. Enfin, il y a également des différences entre espèces, qui mettent en place ces variations de conductance de façon distincte dans le temps. À ce titre, il faut distinguer les dicotylédones, capables de croissance radiale sur les axes principaux, et les monocotylédones, qui ne présentent pas cette croissance. La croissance radiale, liée à une augmentation de la surface de tissus conducteurs, permet une très forte augmentation de la conductivité axiale, en relation avec le rôle de collecteur d'eau des racines d'ordre supérieur et de voie de transfert vers les parties aériennes.

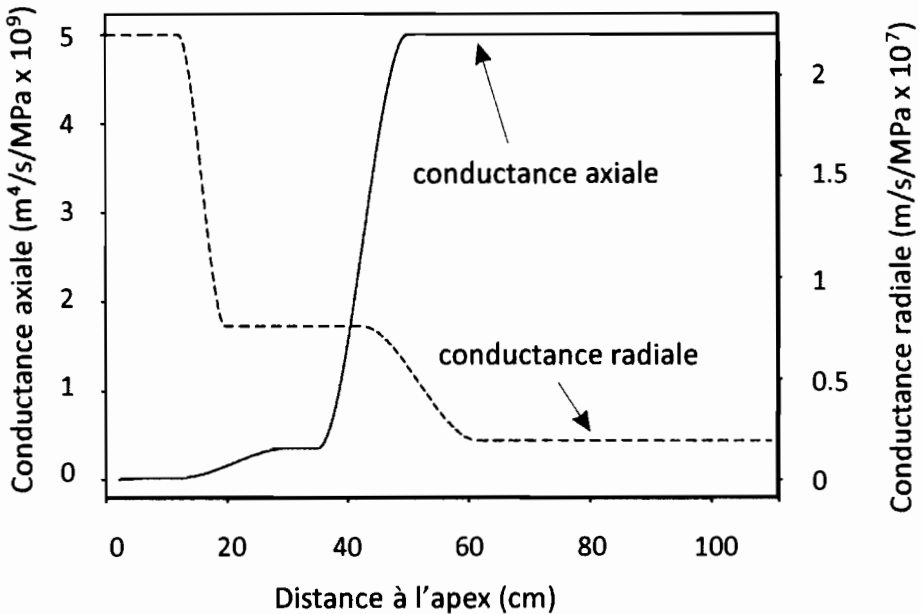


Figure 3.8. Évolution des conductivités axiale et radiale le long d'une racine en fonction de la distance à l'apex. L'exemple est donné pour une racine primaire de maïs. On notera que la conductance radiale diminue d'un facteur 10 entre les parties jeunes (près de l'apex) et âgées (près de la base), tandis que la conductivité axiale n'est maximale qu'à partir d'environ 30 cm de l'apex. Ces résultats sont obtenus à partir d'expérimentations et de modèles d'architecture hydraulique du système racinaire [DVP98] (source : reproduit avec la permission d'Annals of Botany, Oxford University Press ©, tous droits réservés).

La distribution de ces conductivités hydrauliques dans le système racinaire forme l'architecture hydraulique du système racinaire. C'est cette architecture hydraulique qui régit les interactions hydriques entre la plante et le sol : capacité d'absorption d'eau sol-plante, répartition de la demande transpiratoire sur le système racinaire, modulation du prélèvement suivant l'hétérogénéité de la disponibilité en eau du sol par interaction hydrique à travers le xylème de la plante. Ainsi, en couplant la distribution des conductivités hydrauliques des racines, fonction du temps ou de l'âge, avec un modèle d'architecture racinaire, il est possible de construire une architecture hydraulique et de simuler les flux hydriques vers et dans le système racinaire, en fonction de la transpiration et de la disponibilité de l'eau (potentiel matriciel) à l'interface sol/racine. Ce type de modèle, couplant architecture et fonctionnement, est appelé modèle structure-fonction. La figure 3.9 présente un exemple de simulation d'architecture hydraulique

fonctionnelle pour du maïs placé en condition de disponibilité hydrique uniforme et non limitante. On peut voir dans cet exemple que si le potentiel hydrique du xylème est relativement uniforme dans le système racinaire, sauf au niveau des parties les plus jeunes, il n'en est pas de même pour les flux d'absorption d'eau, avec des zones hétérogènes où le flux est plus fort quand les racines latérales présentent un optimum de conductivité axiale et radiale, cela malgré le fait que le milieu extérieur est homogène. L'essentiel du flux (environ 90 %) est collecté par les racines latérales, tandis que les racines primaires assurent essentiellement un rôle de transport.

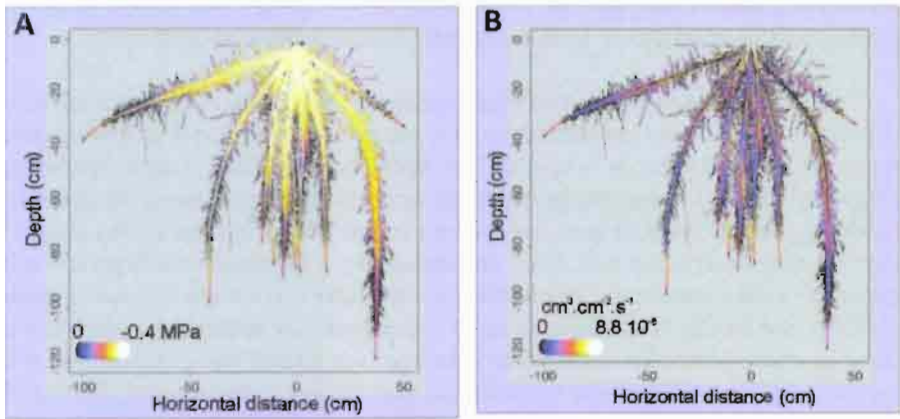


Figure 3.9. Simulation des transferts hydriques dans un système racinaire de maïs plongé dans un milieu homogène non limitant (hydroponie, potentiel hydrique = 0 MPa) en couplant modèle d'architecture racinaire et architecture hydraulique. En A, le potentiel hydrique du xylème est représenté tandis qu'en B, ce sont les flux hydriques (par unité de surface de racine) entrant dans les racines qui sont décrits. On note la relative homogénéité du potentiel hydrique du xylème et, a contrario, l'hétérogénéité des flux dans le système racinaire. La transpiration est de $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (soit 0,018 L/h). Le maïs est âgé de 43 jours. L'image est la projection sur un plan vertical d'un système racinaire 3D (source : [DVP99], modifié).

3.6.4. Modulation de la conductivité hydraulique racinaire dans le temps et processus liés aux aquaporines et à l'embolisme

Lors d'un déficit hydrique, la conductivité hydraulique des racines peut varier dans le temps. Sur des pas de temps courts (quelque jours), une augmentation puis une décroissance de la conductivité hydraulique racinaire est observée et reliée à l'activité des aquaporines et à leur régulation consécutive [MSS10]. Sur des pas de temps plus longs, la conductivité radiale peut continuer à chuter par une augmentation de la

subérisation de l'endoderme (et/ou de l'exoderme [VM09]), réduisant le flux d'eau dans la plante mais également les pertes d'eau possible des racines vers les parties de sol sec. Enfin, avec l'accroissement de la sécheresse, la conductance racinaire peut être de nouveau diminuée par une chute de la conductance radiale, du fait de la contraction racinaire, qui peut isoler une partie de la racine du sol [TW83]) et d'une diminution de la conductance axiale par embolisme des vaisseaux [CC02]. Une partie de cette « plasticité hydraulique » de la plante est relayée par une plasticité de la croissance racinaire, avec une décroissance de la quantité de racines dans les parties les plus sèches (hausse de la mortalité, réduction de la croissance) et une augmentation dans les zones les plus humides du sol [Sek+10]. Nous décrivons maintenant avec plus de détails les modulations de conductivité hydraulique par les aquaporines et l'embolisme.

Les *aquaporines*, protéines transmembranaires jouant le rôle de canaux à eau transcellulaires, offrent donc potentiellement à la plante une possibilité d'adaptation assez rapide de la distribution de la conductivité hydraulique (radiale) dans le système racinaire. Ainsi, dans des conditions où la demande climatique augmente brusquement, un changement (prenant de quelques heures à un jour) dans l'expression des gènes codant pour les aquaporines racinaires, en relation avec l'augmentation du prélèvement racinaire, a été montré pour des herbacées (riz [Sak+11]) ou des ligneux (peuplier [LH13]). Sur un plus long terme, au cours d'un épisode de sécheresse estival, des racines de chêne profondes ayant accès à de l'eau ont montré une augmentation d'un facteur 2,5 de leur conductivité hydraulique, en partie liée à une élévation de l'expression des aquaporines, tandis que, pour des racines superficielles soumises à la sécheresse, la conductivité racinaire a été divisée par 2, avec une diminution de l'activité des aquaporines. La participation des aquaporines au prélèvement semble cependant très variable entre espèces : de 20 à 90 % [Gam+13], avec une moyenne de 60 % pour les herbacées [Adi+14]. Elle varie aussi le long de la racine : l'expression des aquaporines présente un pic dans les zones jeunes, près de l'apex et dans la zone d'élongation, et décroît ensuite dans les zones plus âgées, matures et les zones de croissance secondaire [Bra+07 ; Gam+13].

L'*embolisme* est la présence d'une phase gazeuse dans un vaisseau de xylème, due à de la cavitation de l'eau sous tension (voir section 3.2) ou à une entrée d'air. L'embolisme interrompt le transport de l'eau dans une partie des vaisseaux et peut mener à une chute drastique de la conductance hydraulique axiale [CAC01]. S'il y a peu d'études sur les racines, il semble que celles-ci soient plus vulnérables que les parties aériennes, avec une perte de conductivité hydraulique se produisant pour des potentiels hydriques du xylème plus élevés dans les racines que dans les parties aériennes [Pra+15]. Une restauration de la capacité de transport d'eau dans la racine après apparition d'embolisme existe sur des échelles de temps longues, *via* la construction de nouveaux vaisseaux par la croissance secondaire, pour les dicotylédones, mais aussi à des échelles de temps plus courtes : la pression racinaire (c'est-à-dire des pressions

nulles ou positives dans le xylème, en conditions de non-transpiration durant la nuit) peut remplir des vaisseaux qui se sont embolisés le jour [BM13].

3.6.5. Couplage des transferts hydriques vers/dans le système racinaire avec les transferts dans le sol

Dans le sol, l'absorption hydrique et son évolution dans le temps résulteront du rapport entre offre (du sol)/demande (de la plante) et des interactions entre la plante (distribution de cette demande dans le système racinaire modulée par l'architecture hydraulique, réaction du système racinaire à l'hétérogénéité hydrique du sol) et le sol (transferts dans le sol proche des racines en réponse à cette demande, transferts à plus grande échelle dans le sol en réponse à l'hétérogénéité hydrique).

La figure 3.10 illustre expérimentalement cette forte interaction entre le système racinaire et le sol pour le prélèvement hydrique. Le système racinaire a grandi dans un rhizotron, boîte peu épaisse remplie d'un sol sableux (figure 3.10a, [GDP06]). Dans ce sol plus ou moins translucide, les variations de teneur en eau liées au prélèvement hydrique se traduisent par une plus ou moins grande transmission de lumière. Avec une caméra, on peut donc imager la distribution spatiale de l'eau dans le rhizotron au cours du temps, ainsi que la disposition des racines, (figures 3.10b et 3.10c). Dans les images, la différence de teneur en eau à deux dates différentes représente l'eau extraite par le prélèvement entre ces deux instants (figure 3.10d).

Sur les deux jours de transpiration de la plante, en partant d'un sol à la capacité au champ, on peut voir que le prélèvement hydrique n'est pas homogène sur le système racinaire et varie au cours du temps (ce qui ne serait pas le cas en hydroponie). Ce prélèvement commence en surface, puis il se forme un front d'extraction d'eau qui se propage en profondeur et latéralement, vers les extrémités apicales du système racinaire. C'est le résultat de la chute de teneur en eau, due à l'absorption, créant de forts gradients de potentiel hydrique près des racines, faisant chuter la conductivité hydraulique à l'interface sol/racine et limitant les transferts. En réaction à cette limitation, le système racinaire, à travers son architecture hydraulique et, en particulier, la distribution des conductances axiales, localise alors le prélèvement dans des zones du sol moins limitantes. Cette expérience, réalisée sur un sol peu épais, sableux, en conditions 2D, amplifie et accélère les processus, qui sont en général plus diffus et lents dans le temps.

Cette interaction non linéaire entre le sol et le système racinaire peut être modélisée en couplant les modèles structure-fonction d'architecture hydraulique racinaire et la modélisation 3D des transferts dans le sol et à l'interface sol/racine. Cela est possible grâce à l'utilisation du potentiel hydrique, qui est la variable clef du système sol-plante, avec les mêmes formalismes pour décrire les flux dans le sol et la plante et la continuité du processus physique dans le système sol-plante (voire sol-plante-atmosphère).

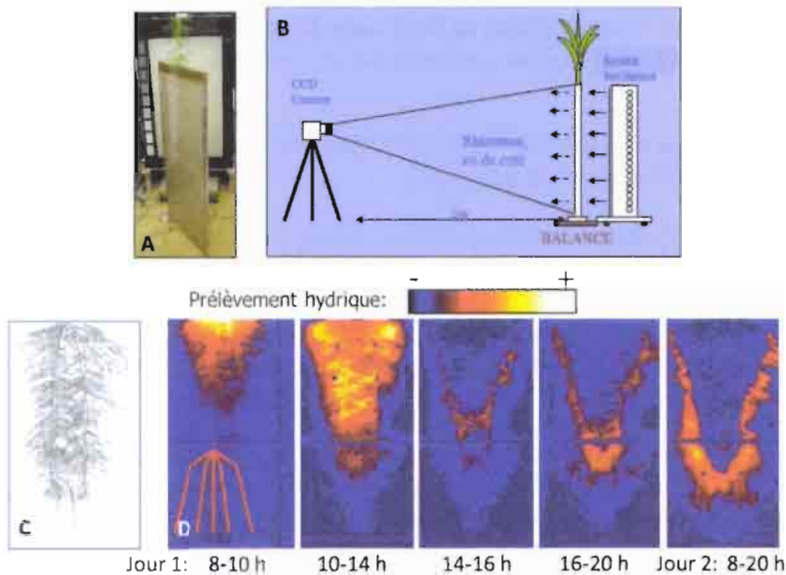


Figure 3.10. Évolution au cours du temps du prélèvement hydrique dans un sol sableux le long d'un système racinaire. Le système expérimental est composé d'un rhizotron (A) peu épais rempli d'un sol sableux translucide dans lequel ont poussé les racines (du lupin ici). Quand le sol sableux se dessèche suite au prélèvement par les racines, il devient plus opaque et transmet moins de lumière, ce qui donne accès à l'imagerie de la teneur en eau dans le rhizotron au cours du temps en prenant des photos du système rétro-éclairé (B). Les différences de teneur en eau entre deux temps donnent accès au prélèvement hydrique entre ces deux temps, représenté en D sur 2 jours, et que l'on peut rapporter au système racinaire figuré en C à la même échelle. Le petit schéma tracé en traits rouges indique que l'on analyse ici le fonctionnement d'un système racinaire fasciculé. La séquence diurne de transpiration se déroule de 8 h à 20 h, et au départ, le sol est à capacité au champ. On note la formation d'un front d'extraction hydrique se déplaçant au cours du temps en profondeur et latéralement sur le système racinaire, conséquence des interactions entre limitation au transfert dans le sol et réallocation du prélèvement par l'architecture hydraulique racinaire (source : [GDP06] ; reproduit avec la permission de Plant and Soil ©, tous droits réservés).

De tels modèles sont développés depuis une dizaine d'années et permettent d'étudier plus en détail les interactions entre absorption hydrique et disposition spatiale des racines, ou encore absorption et croissance, les effets de la résistance à la pénétration, les régulations biologiques (par exemple, synthèse d'ABA³ dans les racines, modu-

3. ABA = acide abscissique.

lation de la conductivité hydraulique racinaire par les aquaporines, etc.), les effets de plasticité et de compensation du prélèvement suivant l'hétérogénéité du milieu ; ils peuvent aussi être utiles pour tester *in silico* l'efficacité de prélèvement de divers génotypes d'une même espèce présentant des traits racinaires variables, dans des conditions pédoclimatiques variées, et aider ainsi à la sélection de variétés (idéotypes racinaires) adaptées à diverses contraintes hydriques [Dou+06 ; Dun+13 ; Jav+08 ; PL11].

Un exemple de ce type de modélisation en relation avec l'efficacité de prélèvement est donné en figure 3.11, pour deux génotypes de riz, l'un présentant moins de racines primaires (E-, environ 2 fois moins) émises par rapport à l'autre (E+). Ils sont placés dans les mêmes conditions de transpiration ($\approx 5 \text{ mm/j}$) et dans le même sol (limon), pour les mêmes conditions hydriques initiales (potentiel matriciel égal à -400 cm , soit $-0,04 \text{ MPa}$, environ la capacité au champ). La modélisation montre qu'au bout de 7 jours de transpiration, le potentiel hydrique au collet (c'est-à-dire à la jonction entre racine et tige) du génotype E- (ayant moins de racines primaires) est quasiment deux fois plus négatif que le génotype E+, signalant un état de stress hydrique important. Cette différence en termes de potentiel hydrique du xylème se retrouve sur l'ensemble du système racinaire (figure 3.11A) et trouve pour partie son origine au niveau du sol et à l'interface sol/racine. On peut voir en effet (figure 3.11B) que les zones de potentiel fortement négatif dans le sol et à l'interface sol/racine sont nettement plus étendues pour le génotype E- par rapport à E+. Les flux entrant dans le système racinaire semblent plus homogènes, à part sur la partie basale du système racinaire, où ils faiblissent, cette baisse en surface étant compensée par une augmentation en profondeur. Si le génotype E- est plus à risque vis-à-vis du déficit hydrique, le génotype E+, bien que plus fourni en racines, n'est pas réellement plus efficace dans le prélèvement de l'eau pour ces conditions, car les potentiels au collet et les flux sont quasiment proportionnels à la surface racinaire des deux génotypes. Cela est lié au fait que la conductivité radiale chez le riz semble nettement plus faible que chez d'autres céréales, et apparaît comme l'élément limitant des transferts, dans ces conditions, par rapport au sol.

Si ce type de modèle structure-fonction est à même d'intégrer de façon détaillée différents processus sol-plante, d'être couplé avec d'autres processus comme l'absorption/transfert de nutriments et d'intégrer des processus spatiaux, de l'échelle du segment de racine (le millimètre) à l'échelle d'un système racinaire (le mètre), il n'en reste pas moins que ce type de modélisation est très exigeant en termes de paramètres du sol et de la plante – or ces paramètres ne sont pas toujours facilement accessibles –, est assez difficile numériquement et peut être long en temps de calcul. Tous les processus sol-plante et leurs interactions ne peuvent être représentés dans ce cadre avec le même degré de détails et, comme dans les autres types de modélisation, il est nécessaire alors de faire des compromis entre détails, efficacité et réalisme.

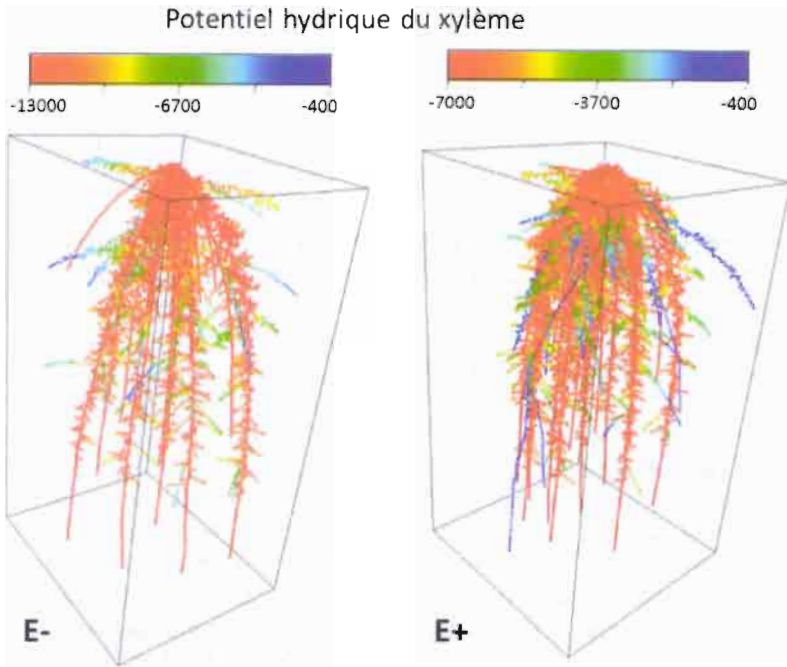


Figure 3.11. Exemple de simulation par une modélisation structure-fonction du prélèvement hydrique de deux géotypes de riz. Le géotype E+ est caractérisé par l'émission de deux fois plus de racines primaires que E-. Les deux géotypes sont âgés de 22 jours, dans le même sol (limon), à capacité au champ au départ, et soumis à la même transpiration (5 mm/j) pendant 7 jours (Doussan C. 2016 – non publié). En haut : potentiel hydrique du xylème dans le système racinaire des géotypes E- et E+. Le potentiel hydrique dans le géotype E- est deux fois plus faible que pour E+, s'approchant du seuil critique de -1,5 MPa (= -15 000 cm), où la plante ne pourra plus abaisser son potentiel hydrique. En bas : potentiel matriciel dans le sol et à l'interface sol/racine pour les géotypes E- et E+. Les zones de potentiel matriciel faible (dans sol et à l'interface sol/racine) sont plus étendues pour le géotype E-. En moyenne, le potentiel à l'interface sol/racine du géotype E- est plus négatif de -1 500 cm par rapport au géotype E+. Attention : les échelles de couleur ne sont pas les mêmes pour E+ et E-.

3.7. Conclusion

Le système sol-plante est un système complexe au regard des processus d'absorption hydrique, dans lequel les interactions entre le sol et les racines jouent un rôle très important, et où les aspects dynamiques ne peuvent être ignorés.

Globalement, par son développement et son fonctionnement, le système racinaire modifie en effet largement le milieu sol dans lequel il est placé. En retour, les propriétés hydriques du sol affectent la croissance et le fonctionnement racinaire. Ces effets peuvent être directs et locaux, agissant alors sur chacune des différentes racines du système, ou bien indirects, en agissant sur le fonctionnement de la plante toute entière ou sur d'autres variables du milieu (liaisons entre teneur en eau et résistance mécanique à la pénétration, par exemple).

Ces interactions entre le sol et le système racinaire sont des interactions dynamiques. Au cours du temps, le sol peut subir en effet des variations de teneur en eau considérables dans des laps de temps réduits, en relation avec les précipitations et l'absorption, notamment. Grâce aux phénomènes de développement (croissance, ramification, mortalité), eux-mêmes sous la dépendance du facteur hydrique, le système racinaire modifie au cours du temps la configuration spatiale de ses surfaces d'absorption ainsi que la distribution de ses capacités d'absorption. À plus court terme, cette configuration spatiale et la distribution des capacités d'absorption et de transfert dans le système racinaire jouent un rôle central, en interaction avec les propriétés de transfert du sol, dans la satisfaction des besoins en transpiration de la plante.

Pour comprendre ces interactions, la modélisation des processus liés à la plante et à son système racinaire, mais également des processus liés au sol (transferts), sont nécessaires. Cependant, le besoin de détails dépend des objectifs de la simulation : des modèles de bilan hydrique sont probablement suffisants pour des applications en gestion de l'irrigation ; les modèles macroscopiques sont très utiles dans des modèles de culture au niveau de la parcelle ou pour des applications hydrologiques. Les modèles structure-fonction, pour leur part, plus individu-centrés et intégrateurs, permettent de mieux comprendre les interactions et rétroactions entre les diverses composantes du système sol-plante, de mieux prendre en compte l'hétérogénéité du sol et de la plante, et, au final, de mieux préciser les caractéristiques du couple sol-plante à même d'être plus importantes dans la tolérance et la résistance aux déficits hydriques.

3.8. Annexe. Démonstration de la relation [3.4]

La relation [3.4] :

$$h_b - h_a = \frac{q_r}{2\pi K} \ln \left(0,065 \frac{b}{a} \right)$$

vient de la solution de l'équation de Darcy-Richards en coordonnées cylindriques, horizontales, où on néglige l'effet de la gravité, pour l'écoulement radial autour d'une racine :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(rK \frac{\partial h}{\partial r} \right) \quad [3.6]$$

On suppose $\frac{\partial \theta}{\partial t} = \text{Cte}$, ce qui est l'hypothèse de *steady rate* : les profils de teneur en eau évoluent parallèlement entre eux au cours du temps, et le flux total dans le cylindre de sol est constant au cours du temps. C'est une hypothèse moins contraignante que l'hypothèse d'état stationnaire. Les conditions aux limites sont :

– le flux d'eau est nul en $r = b$, où b est le rayon externe du sol, c'est-à-dire la limite d'approvisionnement en eau de la racine ;

– le flux d'eau vaut q_r en $r = a$, où a est le rayon de la racine.

La solution de l'équation [3.6] est alors :

$$h_b - h_a = \frac{q_r}{KB} \quad [3.7]$$

où B est un coefficient géométrique du système, tel que :

$$B = \frac{2\pi}{\left(1 - \frac{a}{b}\right)^{-1} \ln \frac{b}{a} - \frac{1}{2}} \quad [3.8]$$

Si on considère que $b \gg a$, et sachant que $e^{-\frac{1}{2}} = 0,065$, alors on a :

$$B \simeq \frac{2\pi}{\ln(0,065 \frac{b}{a})} \quad [3.9]$$

Le coefficient 0,065 (sans dimension) est bien issu de la géométrie, mais aussi de la forme de l'équation aux dérivées partielles et de ses conditions aux limites. Avec les relations [3.9] et [3.7], on retrouve [3.4].

3.9. Bibliographie

- [Adi+14] A. L. ADIREDO, O. NAVAUD, P. GRIEU et T. LAMAZE. « Hydraulic conductivity and contribution of aquaporins to water uptake in roots of four sunflower genotypes ». Dans *Botanical Studies* 55 (2014), p. 75. DOI : 10.1186/s40529-014-0075-1.
- [Ang+04] G. ANGELES, B. BOND, J. BOYER, T. BRODRIBB, J. BROOKS et M. BURNS. « The cohesion-tension theory ». Dans *New Phytologist* 163 (2004), p. 451–452.
- [Beu+13] N. BEUDEZ, C. DOUSSAN, G. LEFEUVE-MESGUEZ et A. MESGUEZ. « Influence of three root spatial arrangements on soil water flow and uptake. Results from an explicit and an equivalent, upscaled, model ». Dans *PROCEDIA Environmental Sciences* 19 (2013), p. 37–46.
- [Böh93] J. BÖHM. « Capillarität und Saftsteigen ». Dans *Bericht der Deutschen botanischen Gesellschaft* 11 (1893), p. 203–212.

- [Boo88] F. BOONE. « Weather and other climatic factors influencing crop response to tillage and traffic ». Dans *Soil & Tillage Research* 11 (1988), p. 283–324.
- [Bra+07] S. BRADY et al. « A high-resolution root spatiotemporal map reveals dominant expression patterns ». Dans *Science* 318 (2007), p. 801–806.
- [BM13] C. BRODERSEN et A. McELRONE. « Maintenance of xylem network transport capacity : a review of embolism repair in vascular plants ». Dans *Frontiers in Plant Science* 4 (2013), p. 108.
- [CHM01] M. CANNY, G. HUANG et M. McCULLY. « The cohesion theory debate continues ». Dans *Trends in Plant Science* 6 (2001), p. 454–455.
- [CAC01] P. CRUIZIAT, T. AMÉGLIO et H. COCHARD. « La cavitation : un mécanisme perturbant la circulation de l'eau chez les végétaux ». Dans *Mec. Ind.* 2 (2001), p. 289–298.
- [CC02] P. CRUIZIAT et H. COCHARD. « Hydraulic architecture of trees : main concepts and results ». Dans *Annals of Forest Sciences* 59 (7 2002), p. 723–752.
- [DJ95] H. DIXON et J. JOLY. « On the Ascent of Sap ». Dans *Transactions of the Royal Society, London.* B 186 (1895), p. 563–576.
- [Dou+06] C. DOUSSAN, A. PIERRET, E. GARRIGUES et L. PAGÈS. « Water uptake by plant roots : II. — Modelling of water transfer in the soil-root system with explicit account of flow within the root system — comparison with experiments ». Dans *Plant and Soil* 283 (1-2 2006), p. 99–117.
- [DVP98] C. DOUSSAN, G. VERCAMBRE et L. PAGÈS. « Modelling of the hydraulic architecture of root systems : An integrated approach to water absorption – 2. Distribution of axial and radial conductances in maize ». Dans *Annals of Botany* 81 (1998), p. 225–232.
- [DVP99] C. DOUSSAN, G. VERCAMBRE et L. PAGÈS. « Water uptake by two contrasting root systems (maize, peach tree) : results from a model of hydraulic architecture ». Dans *Agronomie* 19 (1999), p. 255–263.
- [Dun+13] V. M. DUNBABIN et al., « Modelling root–soil interactions using three-dimensional models of root growth, architecture and function ». Dans *Plant and Soil* 372 (1-2 2013), p. 93–124.
- [FR04] R. FEDDES et P. RAATS. « Parameterizing the soil – water – plant root system ». Dans *Unstaturated Zone Modeling - Progress and Challenges and Applications*. Sous la dir. de R. FEDDES, G. de ROOIJ et J. van DAM. Amsterdam : Kluwer Academic Publications, 2004, p. 95–129.
- [Gam+13] G. GAMBETTA et al. « Water uptake along the length of grapevine fine roots : developmental anatomy, tissue-specific aquaporin expression, and pathways of water transport ». Dans *Plant Physiology* 163 (2013), p. 1254–1265.

- [Gar60] W. GARDNER. « Dynamic aspects of water availability to plants ». Dans *Soil Science* 89 (1960), p. 63–73.
- [GDP06] E. GARRIGUES, C. DOUSSAN et A. PIERRET. « Water uptake by plant roots : I - Formation and propagation of a water extraction front in mature root systems as evidenced by 2D light transmission imaging ». Dans *Plant and Soil* 283 (2006), p. 83–98.
- [HA89] J. M. HAINSWORTH et L. A. G. AYLMOORE. « Non-uniform soil water extraction by plant roots ». Dans *Plant and Soil* 113 (1989), p. 121–124.
- [Jav+08] M. JAVAUX, T. SCHRÖDER, J. VANDERBORGHET et H. VEREECKEN. « Use of a three-dimensional detailed modeling approach for predicting root water uptake ». Dans *Vadose Zone Journal* 7 (2008), p. 1079–1088.
- [LH13] J. LAUR et U. G. HACKE. « Transpirational demand affects aquaporin expression in poplar roots ». Dans *Journal of Experimental Botany* 64 (8 2013), p. 2283–2293.
- [Li+15] Z. LI, S. XIONG, L. CHIN, K. ANDO, J. B. ZHANG et A. Q. LIU. « Water's tensile strength measured using an optofluidic chip ». Dans *Lab Chip* 15 (2015), p. 2158–2161.
- [MSS10] C. MAUREL, T. SIMONNEAU et M. SUTKA. « The significance of roots as hydraulic rheostats ». Dans *Journal of Experimental Botany* 61 (12 2010), p. 3191–3198.
- [Pag+14] L. PAGÈS, C. BÉCEL, H. BOUKCIM, D. MOREAU, C. NGUYEN et A. VOISIN. « Calibration and evaluation of ArchiSimple, a simple model of root system architecture ». Dans *Ecological Modelling* 290 (2014), p. 76–84.
- [PL11] J. A. POSTMA et J. P. LYNCH. « Theoretical evidence for the functional benefit of root cortical aerenchyma in soils with low phosphorus availability ». Dans *Annals of Botany* 107 (2011), p. 829–841.
- [Pra+15] R. PRATT, E. MACKINNON, M. VENTURAS, C. CROUS et A. JACOBSEN. « Root resistance to cavitation is accurately measured using a centrifuge technique ». Dans *Tree Physiology* 35 (2015), p. 185–196.
- [Sak+11] J. SAKURAI-ISHIKAWA, M. MURAI-HATANO, H. HAYASHI, A. AHAMED, K. FUKUSHI, T. MATSUMOTO et Y. KITAGAWA. « Transpiration from shoots triggers diurnal changes in root aquaporin expression ». Dans *Plant, Cell and Environment* 34 (2011), p. 1150–1163.
- [Sek+10] H. SEKHON, G. SINGH, P. SHARMA et T. BAINS. « Water Use Efficiency Under Stress Environments ». Dans *Climate Change and Management of Cool Season Grain Legume Crops*. Sous la dir. de S. YADAV, D. MC NEIL, R. REDDEN et S. PATIL. Berlin : Springer Verlag, 2010.
- [Str91] STRASBURGER. *Über den Bau und die Verrichtungen der Leitungsbahnen in den Pflanzen*. Jena G. Fischer Pub., 1891.

- [TW83] H. TAYLOR et S. WILLATT. « Shrinkage of soybean roots ». Dans *Agronomy Journal* 75 (5 1983), p. 818–820.
- [TZ02] M. TYREE et M. ZIMMERMANN. *Xylem Structure and the Ascent of Sap*. 2^e éd. Berlin : Springer Verlag, 2002.
- [VM09] R. VANDELEUR et G. MAYO. « The Role of Plasma Membrane Intrinsic Protein Aquaporins in Water Transport through Roots : Diurnal and Drought Stress Responses Reveal Different Strategies between Isohydic and Anisohydic Cultivars of Grapevine ». Dans *Plant Physiology* 149 (1 2009), p. 445–460.
- [Vee+92] B. VEEN, M. VANNOORDWIJK, P. DEWILLIGEN, F. BOONE et M. KOOISTRA. « Root-soil contact of maize, as measured by a thin section technique. 3- Effects on shoot growth, nitrate and water uptake efficiency ». Dans *Plant and Soil* 139 (1992), p. 131–138.
- [Zim+00] U. ZIMMERMANN, H.-J. WAGNER, H. SCHNEIDER, M. ROKITTA, A. HAASE et F.-W. BENTRUP. « Water ascent in plants : the on-going debate ». Dans *Trends in Plant Science* 5 (2000), p. 145–146.

Les écoulements préférentiels

C'est dans la « note D » de l'annexe de son ouvrage intitulé *Les fontaines publiques de la ville de Dijon* que l'ingénieur général des Ponts et Chaussées Henry Darcy expose, en 1856, les résultats des expériences qu'il a menées « pour déterminer les lois de l'écoulement de l'eau à travers les sables » [Dar56]. Cette « loi de Darcy » sera promise à un destin célèbre, puisqu'elle constituera la base de l'hydraulique des milieux poreux, encore à l'œuvre de nos jours. Il faudra toutefois attendre 1907 pour qu'Edgar Buckingham, physicien employé au Bureau des sols de l'USDA, propose une extension de la loi de Darcy aux milieux poreux non saturés, introduisant au passage la notion de potentiel capillaire, par analogie aux lois d'Ohm et de Fourier [Buc07]. Dès lors, les physiciens des sols et agronomes disposaient des concepts fondamentaux pour aborder de manière rigoureuse la problématique du transfert de l'eau dans les sols et plus généralement dans les milieux poreux variablement saturés.

L'étape conceptuelle suivante a consisté à considérer les solutés pouvant être contenus dans l'eau du sol en mouvement. Aux notions de convection et de diffusion moléculaire s'est adjointe la notion de dispersion mécanique, qui permet de rendre compte à l'échelle macroscopique (celle de Darcy) de l'effet de l'hétérogénéité des vitesses de l'eau observées à l'échelle microscopique. Le transport des espèces chimiques en solution dans l'eau du sol a ainsi pu être décrit de manière satisfaisante à l'aide de l'équation de convection-dispersion [KZ78], couplée à celle de Buckingham-Darcy.

Or cette équation de convection-dispersion n'a pas tardé à être mise en défaut lorsqu'il s'est agi de rendre compte du transport des solutés observé *in situ*, ainsi que lors d'études d'élution de solutés sur des colonnes de sol à structure « conservée ». On a alors parlé de « flux préférentiel » [BD81] pour décrire la propension de certains solutés, dans certains sols, à ne pas suivre le modèle convectif-dispersif, mais à emprunter

certains « chemins préférentiels » au sein du sol (macropores, zones de plus forte perméabilité). Il est apparu rapidement que ce terme d'« écoulement préférentiel » était appliqué à toute une diversité de processus. L'objectif de ce chapitre est de faire le point sur ce sujet.

Après avoir rappelé quelques fondamentaux du transport de l'eau et des solutés dans les sols, nous expliciterons la notion de transport préférentiel, avant d'aborder son étude expérimentale et les processus qui le déterminent, pour finir sur la façon dont les modèles rendent compte de ce phénomène.

4.1. Le transport de l'eau et des solutés

Dans cette section, nous rappelons quelques concepts de base relatifs au transport de l'eau et des solutés dans les milieux poreux homogènes.

4.1.1. Transport de l'eau

Les expériences de Darcy ont été réalisées sur des milieux poreux saturés en eau. En effet, l'objectif de Darcy était de trouver des outils permettant de dimensionner des filtres à sable, dont le but était à la fois de réaliser des pertes de charge, afin de contrôler le débit des fontaines, et d'hygiéniser l'eau ainsi distribuée.

La loi proposée par Darcy avait pour forme :

$$Q = SK_S \frac{\Delta H}{L} \quad [4.1]$$

où Q [$L^3 \cdot T^{-1}$] est le débit à travers la colonne de sable, S [L^2], la surface de la section transversale de la colonne, K_S [$L \cdot T^{-1}$], la conductivité hydraulique à saturation du sable, ΔH [L], la différence de charge hydraulique entre l'entrée et la sortie de la colonne, L [L], la longueur de la colonne.

Dans sa forme moderne, la loi de Darcy s'écrit :

$$\vec{J}_w = -K_S \overrightarrow{\text{grad}} H \quad [4.2]$$

où J_w [$L \cdot T^{-1}$] est la densité de flux volumique d'eau dans le milieu poreux. \vec{J}_w est une grandeur vectorielle, c'est-à-dire orientée dans l'espace. Elle peut être décrite en tout point du milieu poreux par un vecteur, qui indique à la fois l'orientation et le sens de l'écoulement, mais aussi son intensité (la norme du vecteur). La loi de Darcy précise que l'intensité de l'écoulement est proportionnelle, mais de sens opposé, au gradient de charge hydraulique. En d'autres termes, l'eau se déplace dans le milieu poreux des

points où la charge hydraulique est la plus forte vers les points où elle est la plus faible (figure 4.1).

Si l'on se limite au cas d'un écoulement monodimensionnel vertical, la loi de Darcy s'écrit alors :

$$J_w = -K_S \frac{dH}{dz} \quad [4.3]$$

où z est la cote du point considéré sur l'axe vertical, orienté vers le haut. En particulier, dans le cas d'un écoulement purement gravitaire ($dH/dz = dz/dz = 1$), l'écoulement se fait du haut vers le bas (J_w négatif), et son intensité est égale à la conductivité hydraulique à saturation.

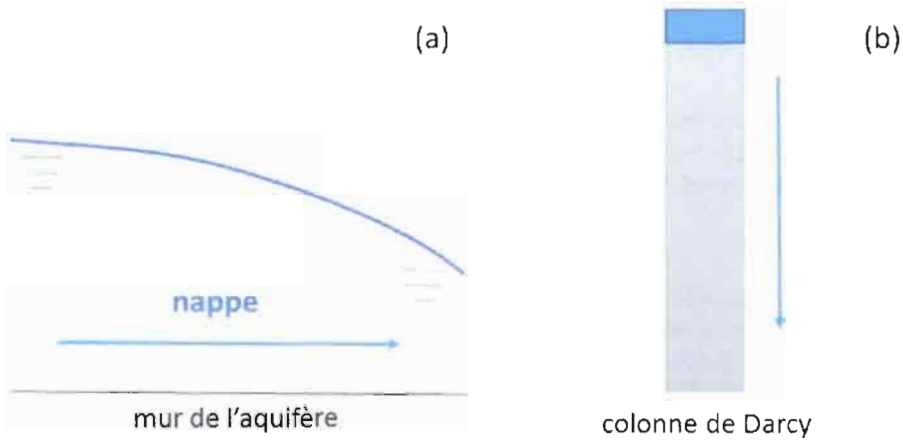


Figure 4.1. Déplacement de l'eau dans le sens du potentiel de charge hydraulique décroissant : a) cas d'une nappe d'eau souterraine ; b) cas de la colonne de sable de Darcy

L'extension de la loi de Darcy aux milieux non saturés par Edgar Buckingham s'est faite en considérant que celle-ci restait valable quel que soit l'état de pression de l'eau : soit en surpression par rapport à la pression atmosphérique, dans le cas des écoulements saturés soumis à des gradients de pression hydrostatique, c'est-à-dire de hauteur de nappe – c'est le domaine de l'hydrogéologie (figure 4.1), soit en dépression par rapport à la pression atmosphérique, dans le cas des écoulements non saturés soumis à des gradients de pression capillaire – c'est le domaine de la science du sol. Toute la puissance de l'interprétation de Buckingham réside dans la possibilité d'établir un continuum entre milieu saturé et milieu non saturé, en considérant l'état de pression de l'eau dans le milieu poreux comme le véritable « moteur » des écoulements. En revanche, le coefficient de proportionnalité entre l'intensité de l'écoulement et le

gradient de pression n'est plus constant, mais varie en fonction de l'état de saturation du milieu poreux :

$$J_w = -K(\theta) \frac{d(h+z)}{dz} \quad [4.4]$$

où θ est la teneur en eau volumique du milieu poreux [$L^3 \cdot L^{-3}$] et h est le potentiel de pression de l'eau dans le milieu poreux, exprimé en unité de hauteur de colonne d'eau [L], par rapport à la pression atmosphérique. Ainsi, h est positif lorsque l'eau est soumise à une pression hydrostatique, tandis qu'il est négatif lorsque l'eau est soumise à une pression capillaire. On distingue souvent le potentiel de pression hydrostatique, h_p , caractéristique des milieux saturés, du potentiel capillaire, plus couramment appelé potentiel matriciel, h_m , caractéristique des milieux insaturés :

$$\begin{cases} h_p = h > 0 \\ h_m = h < 0 \end{cases}$$

Dans le cas d'un écoulement vertical (équation [4.4]), le potentiel gravitaire, exprimé par la variable z au numérateur du gradient, s'ajoute au potentiel de pression de l'eau. Le potentiel total de l'eau dans le sol, ou potentiel hydrique, s'écrit :

$$H = h + z \quad [4.5]$$

Dans le cas des milieux saturés, la teneur en eau ne varie pas et reste égale à θ_S , la teneur en eau à saturation. Dès lors que le milieu se désature, sa teneur en eau diminue, l'air pénètre dans le milieu poreux et les forces de capillarité commencent à s'exprimer. Il existe une relation de dépendance entre le potentiel matriciel, h_m , et la teneur en eau, θ . Plus le sol est sec, plus son potentiel matriciel est négatif (c'est-à-dire inférieur à la pression atmosphérique) et plus sa teneur en eau est faible. Réciproquement, plus le sol est humide, plus son potentiel matriciel se rapproche de zéro (état saturé) et plus sa teneur en eau se rapproche de θ_S . Cette relation de dépendance, $\theta(h_m)$, s'appelle la caractéristique de rétention en eau du milieu poreux (figure 4.2). Afin de pouvoir rendre compte des variations de teneur en eau du sol, il est nécessaire de coupler l'équation de Buckingham-Darcy (équation [4.4]) avec l'équation de conservation de la quantité d'eau dans le milieu poreux, qui s'écrit, pour le cas d'un écoulement monodimensionnel vertical :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial J_w}{\partial z} \quad [4.6]$$

où t est le temps [T]. L'équation [4.6] fait appel aux dérivées partielles, puisque les variables dépendent désormais à la fois de z et de t . Le couplage des équations [4.4] et [4.6] a été formellement réalisé par le physicien du sol Lorenzo A. Richards [Ric31] :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} \left(K(\theta) \frac{\partial h_m}{\partial z} \right) + \frac{\partial K(\theta)}{\partial z} \quad [4.7]$$

L'équation de Richards fait intervenir $K(\theta)$, la caractéristique de conductivité hydraulique du sol. Ainsi, les deux caractéristiques hydriques d'un sol – sa rétention en eau, $\theta(hm)$, et sa conductivité hydraulique, $K(\theta)$ – sont nécessaires et suffisantes pour décrire et prévoir les transferts hydriques dans ce sol. Ce sont ces deux caractéristiques que les physiciens du sol s'attachent à mesurer et/ou à estimer, afin de pouvoir modéliser les transferts d'eau dans les sols.

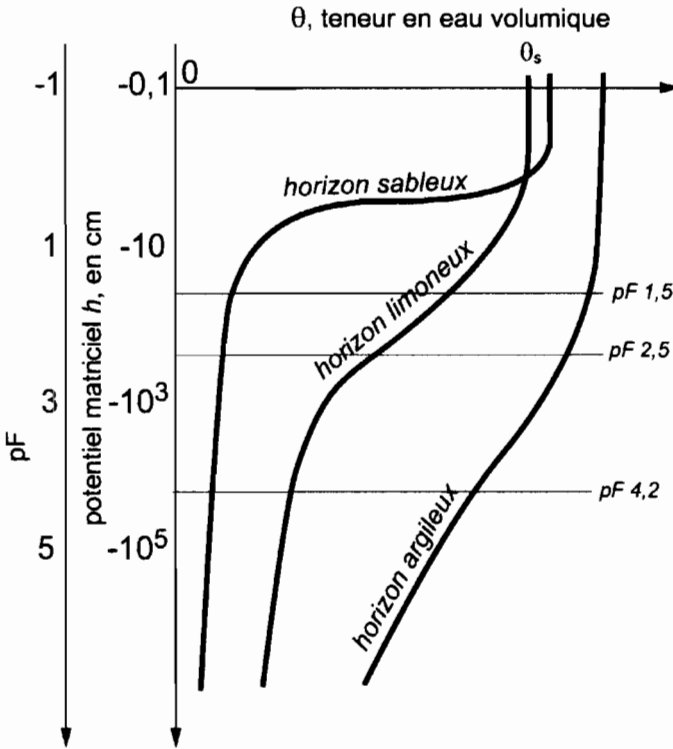


Figure 4.2. Caractéristiques de rétention en eau de trois sols de texture différente. Par analogie avec la notion de pH, le pF correspond au logarithme à base 10 de la valeur absolue du potentiel matriciel, exprimé en cm (voir équation [1.51])

4.1.2. Transport des solutés

Dès qu'une loi a été disponible pour décrire les transferts d'eau dans les sols – la loi de Buckingham-Darcy –, les physiciens du sol ont cherché à décrire mathématiquement le transport des substances en solution dans l'eau du sol. Deux processus de base contribuent au déplacement des solutés dans le sol : la convection et la diffusion moléculaire.

La convection correspond à l'entraînement des solutés dans l'eau du sol qui se déplace. On peut la décrire, à l'échelle macroscopique, par :

$$\vec{J}_c = \vec{J}_w C \quad [4.8]$$

où J_c [$M \cdot L^{-2} \cdot T^{-1}$] est la densité de flux massique du soluté dans le milieu poreux dû à la convection macroscopique et C [$M \cdot L^{-3}$], la concentration en soluté dans l'eau du sol. À ce flux convectif de solutés s'ajoute le flux de soluté lié à la diffusion moléculaire, traduction à l'échelle macroscopique de l'agitation thermique des molécules :

$$\vec{J}_d = -D_s \overrightarrow{\text{grad}} C \quad [4.9]$$

où J_d [$M \cdot L^{-2} \cdot T^{-1}$] est la densité de flux massique de soluté dans le milieu poreux dû à la diffusion moléculaire et D_s [$L^2 \cdot T^{-1}$], le coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans le sol. De manière générale, le coefficient de diffusion moléculaire d'un soluté dans le sol est bien inférieur à celui observé dans l'eau seule, les chemins de diffusion étant nettement plus tortueux dans un sol, en raison de la présence d'une phase solide et, éventuellement, d'une phase gazeuse. D'autre part, plus cette dernière est présente, plus la diffusion moléculaire dans la phase liquide est difficile. Le coefficient de diffusion moléculaire des solutés dans le sol est donc dépendant de la teneur en eau. On notera qu'à la différence du flux convectif, le flux de soluté par diffusion moléculaire existe même lorsque l'eau du sol ne se déplace pas.

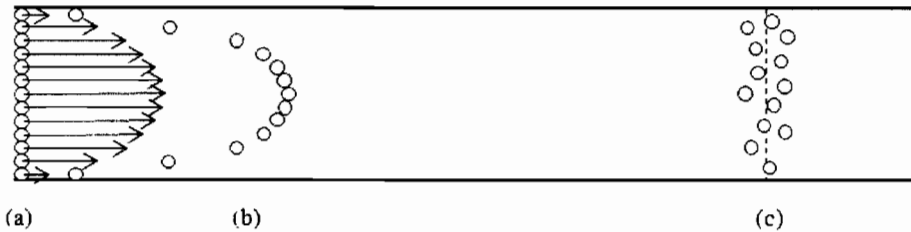


Figure 4.3. Déplacement de solutés dans un pore cylindrique rectiligne

Une difficulté apparaît dans l'utilisation de l'équation [4.9] pour décrire le phénomène de convection des solutés à l'échelle macroscopique. Cette équation permet de décrire le comportement « moyen » du soluté qui se déplace par convection sous l'effet du déplacement de l'eau. Elle néglige cependant les variations de vitesse que les molécules de soluté peuvent subir du fait de l'hétérogénéité du champ de vitesse de l'eau du sol à l'échelle microscopique. La figure 4.3 illustre ce phénomène pour le cas d'une injection de soluté dans un pore rectiligne cylindrique. Immédiatement après l'injection (figure 4.3a), chaque molécule de soluté va se déplacer le long de sa « ligne de courant », c'est-à-dire selon la vitesse instantanée locale de l'eau. Il s'ensuit une répartition des molécules de soluté selon un profil parabolique, qui est celui des vitesses microscopiques de l'eau prévu par la loi de Poiseuille (figure 4.3b). Si la

durée du déplacement du soluté dans le pore est suffisante pour que chaque molécule de soluté ait statistiquement le temps d'explorer n'importe quelle ligne de courant, c'est-à-dire d'explorer tout le champ des vitesses instantanées de l'eau, on retrouvera les molécules de soluté « dispersées » autour de la position moyenne prévue par la loi de Darcy-Buckingham, certaines molécules (celles qui ont passé plus de temps sur les lignes de courant au centre du pore) arrivant plus tôt, d'autres (celles qui ont passé plus de temps sur les lignes de courant situées près de la paroi du pore) parvenant plus tard (figure 4.3c). Dans un tel cas de figure, il est possible de rendre compte de ce phénomène de « dispersion mécanique », en ajoutant au flux convectif moyen un flux de dispersion mécanique, qui peut être décrit par une loi ayant la même forme que celle utilisée pour la diffusion moléculaire, dite aussi « loi de Fick » (équation [4.9]) :

$$\vec{J}_m = -D_m \overrightarrow{\text{grad}} C \quad [4.10]$$

où J_m [$M \cdot L^{-2} \cdot T^{-1}$] est la densité de flux massique de soluté dans le milieu poreux dû à la dispersion mécanique et D_m [$L^2 \cdot T^{-1}$], le coefficient de dispersion mécanique du soluté dans le sol. La grande différence avec l'équation [4.9] est que le coefficient de dispersion mécanique dépend de la densité de flux d'eau dans le sol et, en particulier, devient nul lorsque l'eau est immobile. Le flux de dispersion mécanique disparaît alors. Dans le cas d'un milieu poreux homogène, le coefficient de dispersion mécanique est linéairement proportionnel à la vitesse moyenne de l'eau :

$$D_m = \lambda V_w \quad [4.11]$$

où λ [L] est la dispersivité du milieu poreux et V_w , la vitesse moyenne de l'eau à travers les pores du milieu poreux remplis d'eau ($V_w = J_w / \theta$). La similarité de structure des équations [4.9] et [4.10] et l'impossibilité de distinguer l'effet de la diffusion moléculaire de celui de la dispersion mécanique dans l'eau en mouvement dans le milieu poreux ont conduit à sommer les deux flux en un seul :

$$\vec{J}_h = \vec{J}_d + \vec{J}_m = -D_h \overrightarrow{\text{grad}} C, \quad [4.12]$$

où J_h [$M \cdot L^{-2} \cdot T^{-1}$] est la densité de flux massique de soluté dans le milieu poreux dû à la dispersion hydrodynamique et D_h [$L^2 \cdot T^{-1}$], le coefficient de dispersion hydrodynamique du soluté dans le sol ($D_h = D_s + D_m$). La densité de flux total de soluté dans le milieu poreux, J_s , s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \vec{J}_s &= \vec{J}_C + \vec{J}_h \\ &= \vec{J}_w C - D_h \overrightarrow{\text{grad}} C \end{aligned} \quad [4.13]$$

soit pour un transport unidimensionnel vertical :

$$\vec{J}_S = J_w C - D_h \frac{\partial C}{\partial z} \quad [4.14]$$

Lorsque l'on couple l'équation [4.14] avec l'équation de conservation de la masse de soluté dans le milieu poreux, il vient :

$$\frac{\partial(\theta C)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_h \frac{\partial C}{\partial z} - J_w C \right) \quad [4.15]$$

Cette équation, dite de « convection-dispersion », s'écrit, pour un sol homogène et pour un régime hydrique permanent :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_h}{\theta} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - V_w \frac{\partial C}{\partial z} \quad [4.16]$$

Pour des conditions initiales et aux limites simples (injection d'un signal de type « impulsion » dans une colonne initialement sans soluté), il existe des solutions analytiques à l'équation [4.16]. La figure 4.4 présente l'ajustement d'une courbe d'éluion du nitrate dans une colonne de craie à l'aide de cette équation.

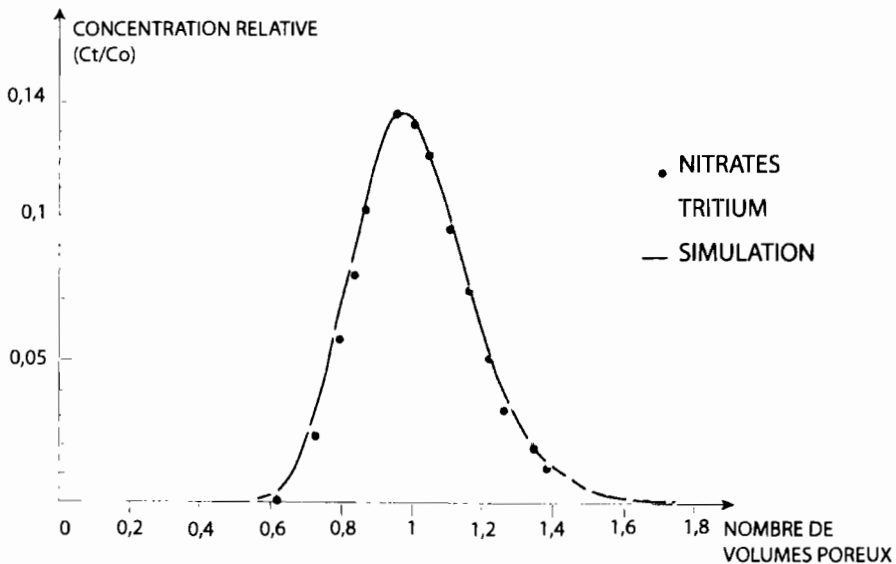


Figure 4.4. Éluion d'eau marquée au tritium et de nitrates dans une colonne de craie (charge hydraulique : 1,5 m; nombre de Péclet : 67,4); C_t : concentration mesurée; C_0 : concentration d'injection). Mesures réalisées par Pierre Vachier le 22/5/1982

Une description mathématique des processus d'adsorption/désorption et de dégradation du soluté peut être couplée à l'équation de convection-dispersion, permettant ainsi de décrire le devenir des solutés réactifs et non conservatifs, comme par exemple les pesticides, dans les sols.

4.2. La notion d'« écoulement préférentiel »

La notion d'écoulement préférentiel (*preferential flow* en anglais) est apparue explicitement dans la littérature de science du sol à la fin des années 1970 [BD78 ; Sco78]. Dans les deux cas cités, il s'agissait de décrire l'écoulement le long de pores de grande taille (soit de forme cylindrique, en référence aux trous de vers de terre ou de racines, soit de forme plane, en référence aux fissures liées au phénomène de retrait – gonflement des sols argileux).

Le terme « préférentiel » peut surprendre par son caractère quelque peu anthropomorphique. Sa définition (« qui établit une préférence ») laisserait entendre, en effet, que l'eau dans le sol serait douée d'un libre arbitre l'amenant à privilégier certains chemins particuliers, qualifiés aussi de « chemins préférentiels » (*preferential flow paths* en anglais). Or l'introduction de ce terme ne semble guère avoir fait débat dans la communauté de science du sol, contrairement à d'autres termes, comme celui de « macroporosité », dont la définition reste l'objet de polémiques [Lux81]. Une explication possible réside dans le sens double du terme « préférence ».

Dans un premier sens, négatif, la « préférence » est une faiblesse, un défaut, par rapport à un état ou un comportement normal. Le second sens, positif, considère la « préférence » comme un jugement favorable, par lequel on place l'objet de cette « préférence » au-dessus des autres. On comprend dès lors l'intérêt de l'usage de ce terme en science du sol :

- le transport préférentiel est une définition par défaut : il s'agit des phénomènes de transport que l'on ne peut pas décrire avec la théorie classique, présentée dans la section 4.1. Le transport préférentiel est donc une mise en échec des équations de Richards et de convection-dispersion, une « énigme » pour la « science normale », pour reprendre les termes de Thomas S. Kuhn [Kuh72] ;

- le second sens du terme « préférentiel » est aussi justifié par le foisonnement d'approches et d'études sur les phénomènes impliqués dans le transport préférentiel, qui montre bien l'importance de cette thématique en science du sol. Toujours selon Kuhn, ce foisonnement est caractéristique d'une situation de crise pour la « science normale ».

4.3. L'étude expérimentale

Diverses observations, réalisées au laboratoire ou sur le terrain, ont mis en défaut la capacité de l'équation de convection-dispersion (ECD) à décrire le transport de solutés dans le sol.

4.3.1. Colonnes de sol

C'est à cette échelle qu'ont été réalisées les premières démonstrations de l'aptitude de l'ECD à décrire le transport des solutés dans divers milieux poreux [NB62], dont des assemblages de billes de verre, des sables, des sols remaniés (c'est-à-dire tamisés puis recompactés de façon à obtenir une masse volumique apparente homogène dans toute la colonne). Biggar et Nielsen [BN62] ont dans le même temps montré que le transfert de solutés dans des colonnes de sol non perturbées ayant conservé leur structure naturelle ou constituées d'agrégats de grande taille (> mm) pouvait être incompatible avec l'ECD (figure 4.5). Ces études mettent en évidence des courbes d'élu­tion caractérisées par une arrivée précoce du soluté en sortie de colonne et par une longue « queue d'élu­tion » impliquant un flux d'eau cumulé important avant d'obtenir la restitution complète du soluté.

4.3.2. Lysimètres

Dès 1979, Thomas et Phillips ont montré que des pics de chlorure, appliqué comme traceur de l'eau à la surface d'un lysimètre de 105 cm de profondeur constitué d'un sol limoneux, apparaissaient dès 5 cm de lame d'eau drainée, soit bien avant que l'eau contenue dans le lysimètre n'ait été, en moyenne, déplacée (la hauteur d'eau retenue par le lysimètre était estimée par les auteurs à 36 cm de hauteur d'eau) [TP79]. Et Thomas et Phillips de conclure que « cela se passe souvent différemment de ce que l'on croit et enseigne » !

Nous avons confirmé ce type de résultats dans une étude sur un lysimètre de 150 cm de profondeur constitué d'un limon argileux sur calcaire de Beauce (site de Villamblain). Un traçage de l'eau par l'anion bromure montre des pics de concentration de Br^- dans l'eau issue du lysimètre lors des reprises de drainage (figure 4.6), caractéristiques d'un écoulement préférentiel de l'eau dans ce sol.

Quisenberry *et al.* [QPZ94] ont mis en place, dans le même sol que Thomas [TP79], un lysimètre cellulaire de dimensions 32,5 cm × 32,5 cm × 32,5 cm, comportant 100 cellules à sa base (figure 4.7). Les flux d'eau dans le lysimètre ont été tracés en régime permanent à l'aide de chlorure. Les auteurs ont identifié 14 cellules ne drainant aucune eau, tandis qu'une seule cellule présentait une densité de flux J_w 18 fois supérieure à la densité de flux moyenne du lysimètre ! De plus, 17 cellules n'ont drainé aucun chlorure, et le quadrant avant droit du lysimètre assurait 60 % du flux de soluté. Ce type de travaux a pu mettre en évidence des zones d'écoulement préférentiel, dont la distribution dans le sol n'est pas purement aléatoire.

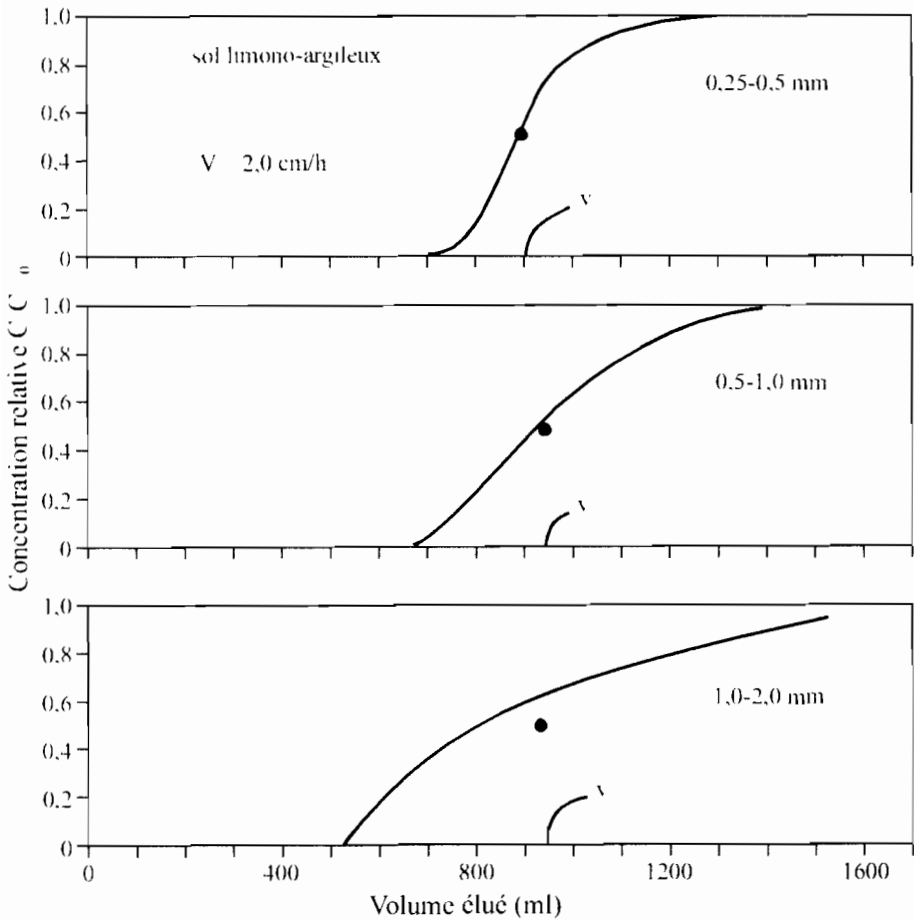


Figure 4.5. Éluions du chlorure (signal échelon) sur des colonnes saturées en eau et composées d'agrégats de sol de différentes tailles (vitesse moyenne de l'eau dans la colonne : 2 cm/h) (source : [BN62], modifié). La flèche indique en abscisse le point où le volume élué atteint une fois le volume de pores V .

4.3.3. Traçages in situ

Ghodrati [GJ90] et Flury [Flu+94] ont utilisé des colorants anioniques (acid-red 1, bleu brillant FCF) s'adsorbant peu sur la phase solide du sol (contrairement au bleu de méthylène, par exemple [BD81]) pour étudier la dynamique de l'eau dans différents sols. Ces auteurs retrouvent, pour certains sols et/ou certaines pratiques agricoles (travail du sol, mode d'irrigation), une quantité significative de traceur en profondeur (80 à 90 cm) après seulement 4 à 10 cm d'eau apportée en surface du sol (figure 4.8).

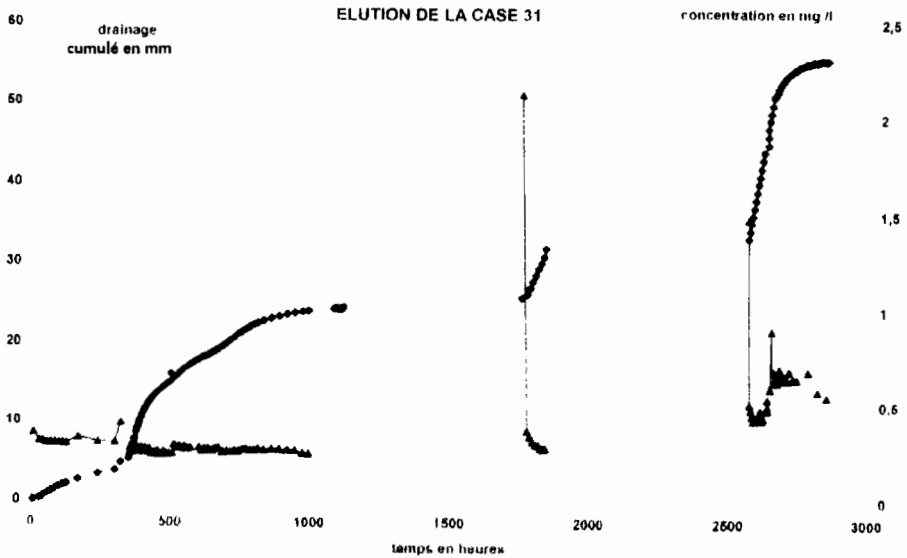


Figure 4.6. Concentration en bromure en sortie d'un lysimètre de sol limono-argileux à Villamblain (profondeur 150 cm)

4.3.4. Parcelles drainées

Beven *et al.* [BG82] citent de très anciennes observations faites par Lawes *et al.* en 1882 [LGW82], dans un ouvrage sur le fonctionnement du réseau de drainage de la station agronomique de Rothamsted, en Angleterre. Lawes *et al.* [LGW82] distinguent « deux types d'eau de drainage : i) la pluie, qui passe sans changement de composition par des chenaux (macropores) ouverts ; ii) l'eau issue des pores du sol saturé » (notre traduction). Et les auteurs de distinguer entre *channel drainage* et *general drainage*, le *channel drainage* (écoulement préférentiel) apparaissant dans des conditions particulières : pluie intense, eau qui s'accumule en surface du sol.

Des expériences de traçage par l'oxygène-18 de l'eau en parcelles de sol argileux drainés, menées en conditions naturelles par Coulomb *et al.* [CVD93] ont clairement mis en évidence une saisonnalité dans l'occurrence du transport préférentiel dans ce type de sol. Le signal isotopique de l'eau de pluie est retrouvé à l'exutoire du système de drainage très rapidement après la pluie, en début d'automne, alors que le sol présente une fissuration encore importante (figure 4.9), tandis qu'en janvier, le signal isotopique de l'eau drainée est proche de celui de l'eau du sol, indépendamment du signal isotopique de l'eau de pluie. En hiver, les fissures s'étant refermées, le sol ne présente plus de transport préférentiel.

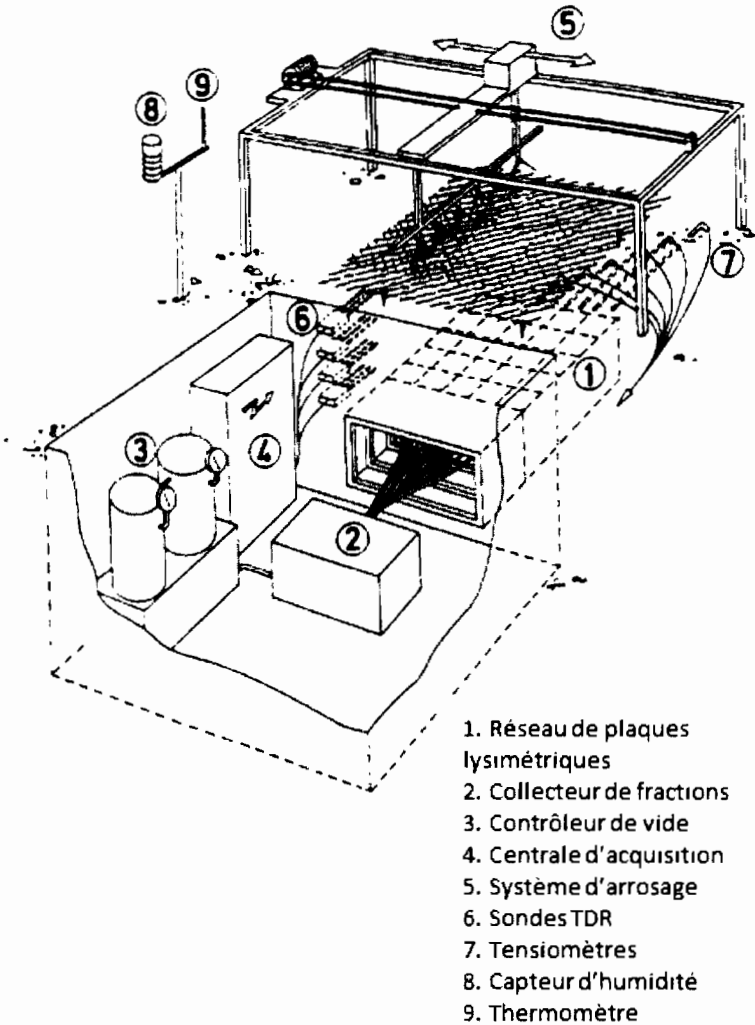


Figure 4.7. Lysimètre cellulaire (source : [QPZ94], modifié)

Les écoulements préférentiels et leurs conséquences ont donc été observés depuis longtemps et dans diverses situations. Ils sont souvent invoqués pour expliquer des cas de contamination des eaux souterraines par des substances qui ne devraient pas s'y trouver, comme pour le cas des pesticides dans la nappe de Beauce, par exemple.

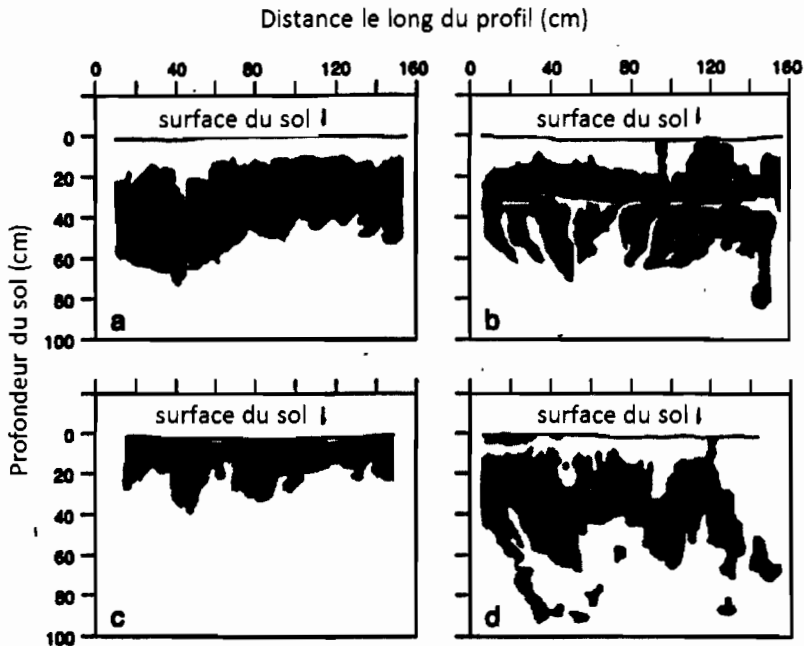


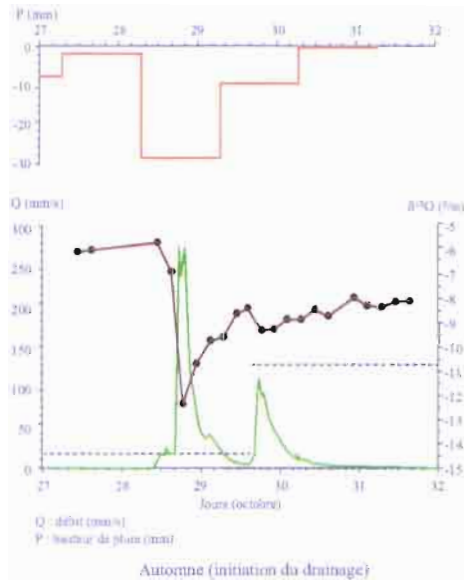
Figure 4.8. Profils bidimensionnels verticaux de distribution d'un traceur coloré (Acid-red 1) apporté sur un sol limoneux et suivi d'une irrigation de 10 cm d'eau. A. irrigation par sprinkler/sol non travaillé, B. irrigation par sprinkler/sol travaillé sur 30 cm, C. irrigation par submersion/sol non travaillé, D. irrigation par submersion/sol travaillé (source : [GJ90], modifié)

4.4. Les mécanismes à l'origine

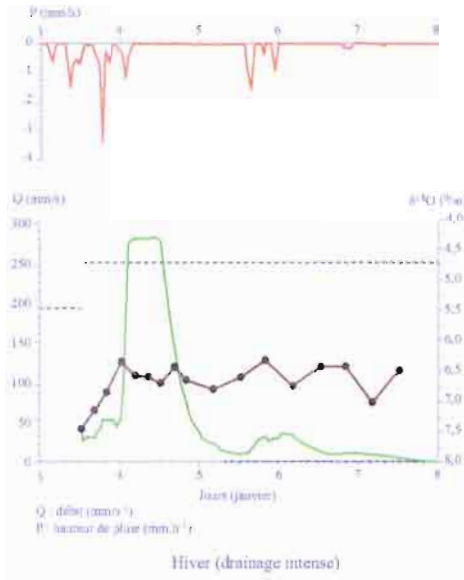
Différents mécanismes peuvent être à l'origine d'écoulements préférentiels dans les sols. Celui le plus couramment invoqué est lié à l'existence de macropores fonctionnels dans le sol. Mais ce n'est pas le seul mécanisme pouvant conduire à des écoulements préférentiels.

4.4.1. Rôle des macropores

Dès le xix^e siècle, les observations de Lawes *et al.* [LGW82] sur le fonctionnement du drainage agricole faisaient état du rôle joué par les macropores dans le transport préférentiel de l'eau vers le réseau de drainage (voir section 4.3.4). Ces macropores peuvent avoir une origine très diverse : faune fousseuse (lombrics, notamment), racines, fissuration (liée aux cycles d'humectation-dessiccation ou de gel-dégel), travail du sol.

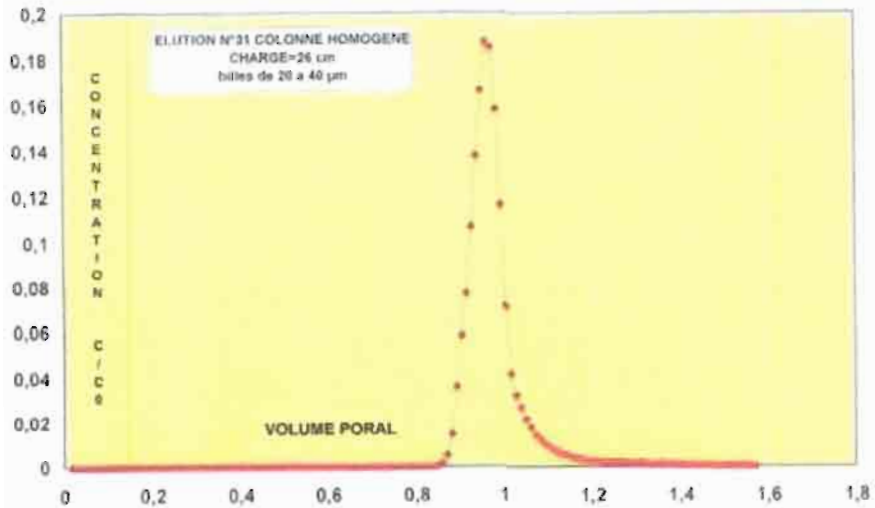


(a)

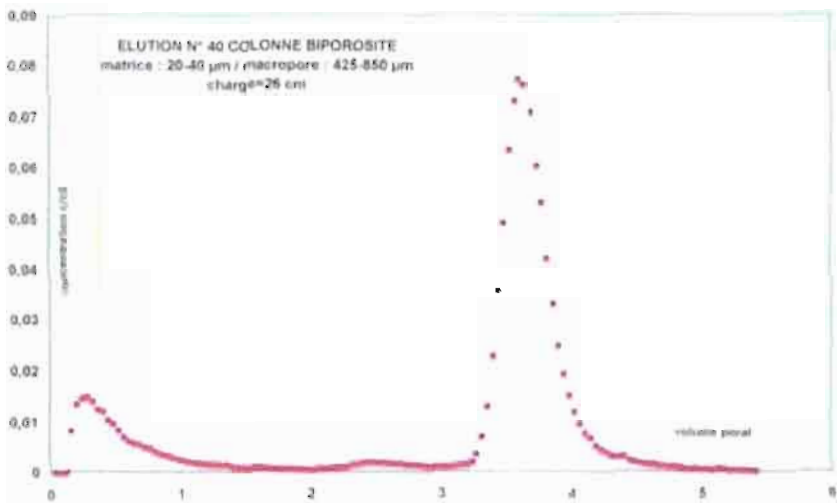


(b)

Figure 4.9. Réponse d'une parcelle drainée en sol argileux à deux épisodes de pluie (en haut, en rouge : histogramme des pluies; en brun avec points : teneur en ^{18}O de l'eau drainée; en pointillé : teneur en ^{18}O de l'eau de pluie; en vert : débit de drainage) (source : [CVD93]).



(a) sans macropore



(b) avec macropore

Figure 4.10. *Effet de la présence d'un macropore sur l'élution d'un pic de bromure dans une colonne de billes de verre*

L'impact de la présence de macropores sur le transport des solutés a pu être mis en évidence sur des milieux poreux modèles. La figure 4.10 compare l'élution d'un pic de bromure dans une colonne de billes de verre homogène avec celle obtenue dans une

colonne constituée des mêmes billes de verre, mais présentant un macropore modélisé par un ensemble de billes de verre de plus gros diamètre placé au centre de la colonne. La présence du macropore conduit à une bimodalité du signal d'éluion recueilli en sortie de colonne, le soluté étant transporté plus rapidement dans le macropore. Des résultats similaires ont été obtenus [LG94].

Les écoulements préférentiels dans les macropores ont aussi été étudiés par analyse micromorphologique sur lame mince de sol (figure 4.11), après application d'un colorant à la surface du sol et apport d'eau [BD81]. Le caractère fonctionnel ou non d'un macropore reste cependant difficile à identifier, car la reconstitution en 3D de la porosité de coupes sériées est longue et difficile, et la présence de colorant sur les parois du pore dépend des propriétés d'adsorption du colorant sur la phase solide du sol [MHA96].

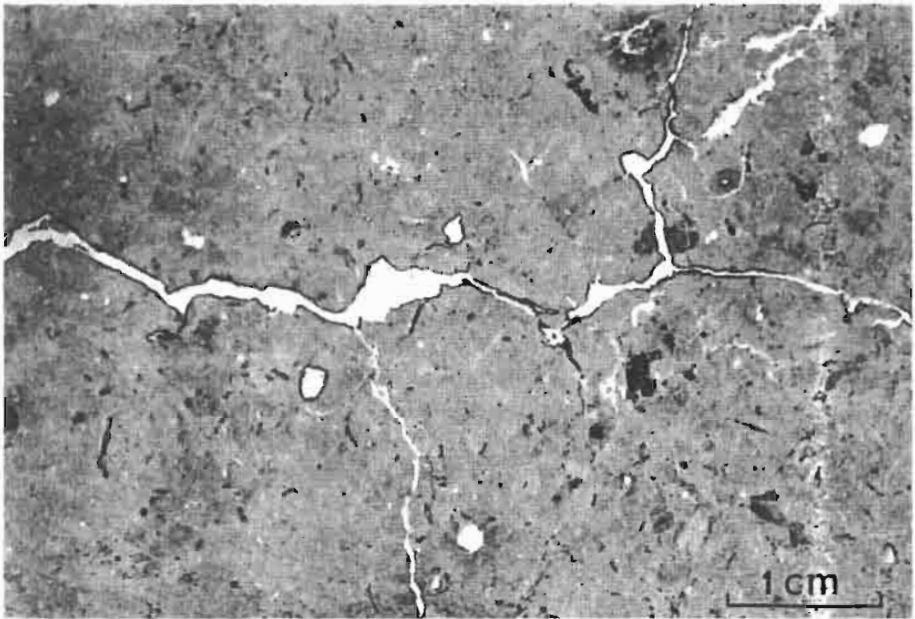


Figure 4.11. Coloration de la macroporosité par du bleu de méthylène (source : Bouma et Dekker [BD81], modifié)

De manière générale, les macropores ne peuvent constituer des chemins d'écoulement préférentiel que lorsqu'ils sont effectivement remplis d'eau, ce qui, en raison de la taille de ces macropores, n'est le cas que lorsque le sol est relativement proche de la saturation. Lorsque la conductivité hydraulique à saturation de la matrice du sol est très inférieure à celle des macropores, l'écoulement dans les macropores aura tendance à « court-circuiter » la matrice, pour reprendre le terme utilisé par Bouma [BD78], et à

entraîner les solutés vers la profondeur. Dans le cas des sols de Beauce, nous avons pu montrer que la conductivité hydraulique au voisinage de la saturation de la matrice du sol, de texture principalement limoneuse, était suffisamment importante pour prévenir tout écoulement préférentiel significatif dans les macropores, pourtant bien présents.

4.4.2. Rôle des discontinuités texturales

Deux types de discontinuité dans la texture du sol peuvent être à l'origine d'écoulements préférentiels :

- des différences de granulométrie au sein d'un ensemble d'horizons sableux, qui peuvent conduire à des écoulements préférentiels sous forme de digitations ;
- des contrastes de conductivité hydraulique à saturation localisés, qui peuvent canaliser les écoulements au sein du sol.

4.4.2.1. Instabilité du front d'infiltration

Lorsqu'un horizon de texture fine surmonte un horizon de texture plus grossière, comme on peut souvent l'observer dans les sols développés à partir d'alluvions, l'infiltration peut se retrouver bloquée au niveau de l'interface entre ces deux horizons, par un effet de barrière capillaire. Des écoulements préférentiels sous la forme de digitations du front d'infiltration peuvent alors apparaître aux endroits où il existe de petites hétérogénéités de détail (encoches, concavités, tris granulométriques locaux) plus favorables à l'écoulement au niveau de l'interface entre les deux horizons [HP72]. L'infiltration progresse alors dans l'horizon sous-jacent essentiellement à l'endroit des digitations, qui s'étendent en profondeur (figure 4.12).

Ce type d'infiltration par digitations au sein du milieu poreux peut aussi être provoqué par des différences d'hydrophobicité du sol, entraînant une hétérogénéité du processus d'humectation [Rit+93] (voir chapitre 2). Il peut aussi être observé lorsque différentes phases liquides non miscibles (eau/hydrocarbures, par exemple) ou des différences de densité au sein de la phase liquide sont présentes dans le milieu poreux [CB87 ; WO98].

4.4.2.2. Zones à faible conductivité hydraulique à saturation

La présence au sein du milieu poreux de zones présentant une conductivité hydraulique à saturation nettement plus faible que le reste du milieu poreux (lentilles d'argile au sein d'alluvions sableuses, par exemple) peut générer une redirection des écoulements et leur convergence vers les zones de plus forte conductivité [Kun90]. On parle alors de « flux canalisé ». Ce phénomène a pu être aussi observé dans un sol agricole présentant des zones tassées au sein de l'horizon de surface labouré [Coq+05]. Lorsque

la densité de flux d'eau au sein du sol est supérieure à la conductivité hydraulique à saturation des zones tassées, il se forme des zones de saturation au-dessus de celles-ci. L'écoulement va alors contourner ces zones tassées et s'orienter préférentiellement vers les zones non tassées situées à proximité (figure 4.13).

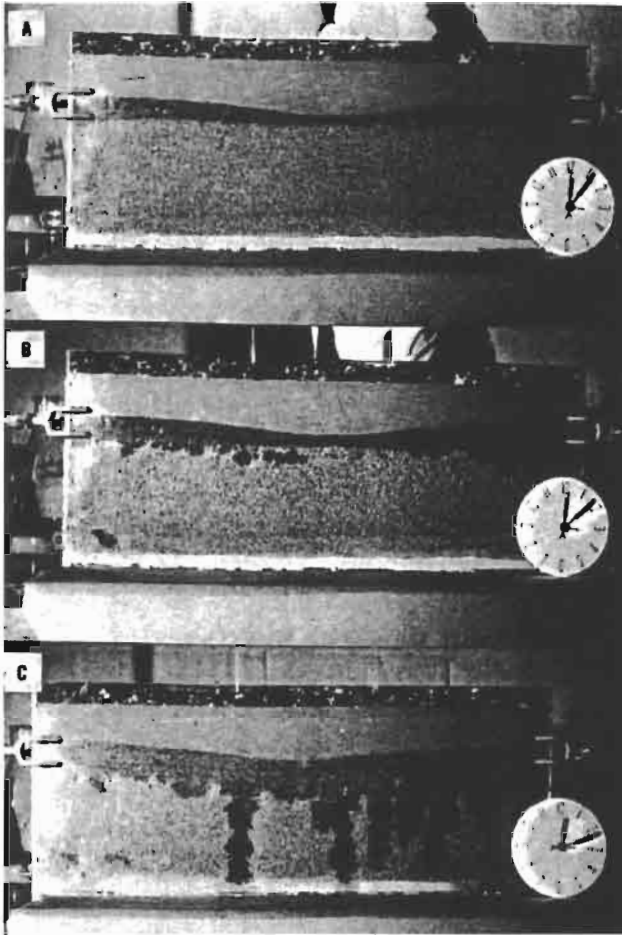


Figure 4.12. Développement de digitations lors du passage du front d'infiltration d'un horizon de sable fin (50 à 100 μm) à un horizon sous-jacent de sable grossier (0,5 à 1 mm) (source : Hill et Parlange [HP72], modifié)

4.5. Les modèles

Deux principaux modèles ont été développés pour rendre compte des phénomènes de transport préférentiel dans les sols, à l'échelle macroscopique (échelle de la loi de

Darcy). Ils considèrent tous les deux que le sol est constitué de deux milieux poreux « superposés », dont les propriétés hydriques sont différentes.

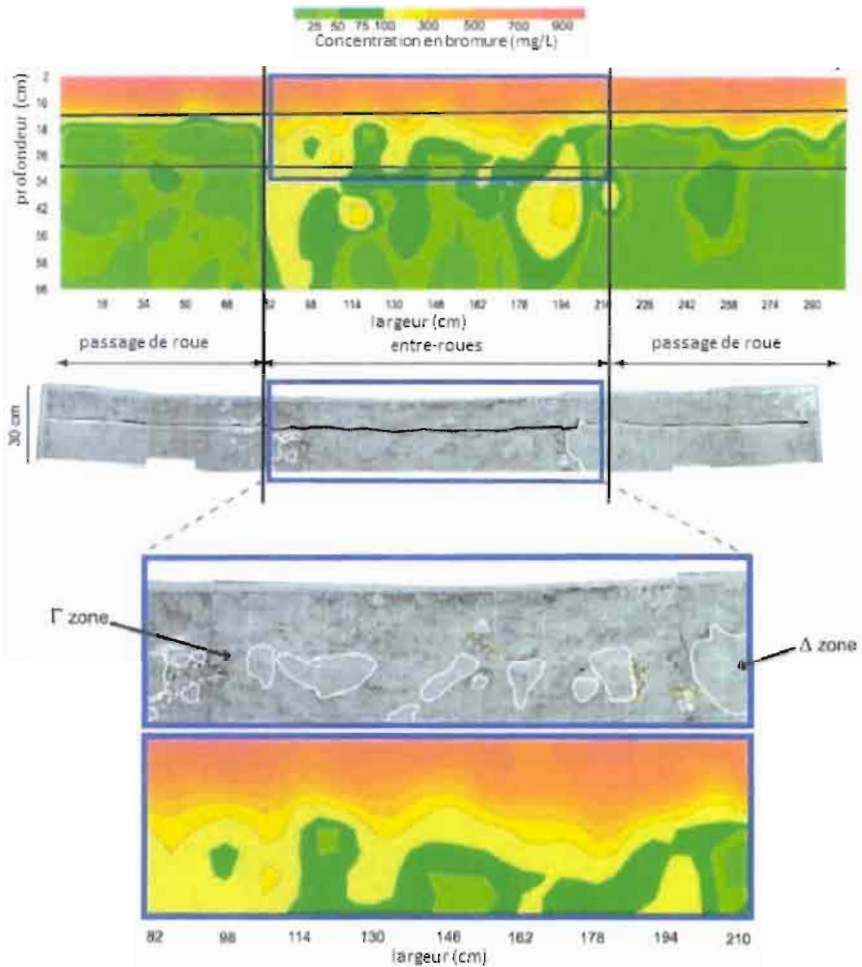


Figure 4.13. Effet de zones tassées au sein d'un horizon labouré sur l'infiltration de l'eau et le transfert du bromure dans un sol limoneux (source : [Coq+05], modifié)

4.5.1. Le modèle « eau mobile/eau immobile » (MIM)

Le modèle MIM (pour *mobile/immobile water model*) considère que l'eau contenue dans la matrice du sol est immobile et que seule l'eau contenue dans les macropores est

susceptible de se déplacer [GW76]. Les solutés se déplacent dans le domaine mobile selon l'ECD (équation [4.15]), tandis que leur échange avec la phase immobile se fait uniquement par diffusion moléculaire, soit, en régime hydrique permanent :

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = \frac{D_{hm}}{\theta_m} \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - V_m \frac{\partial C_m}{\partial z} - \Gamma_S \quad [4.17]$$

$$\Gamma_S = \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial z} \quad [4.18]$$

$$= \alpha(C_m - C_{im}) \quad [4.19]$$

où les indices m et im correspondent aux domaines mobile et immobile, et α au terme d'échange de soluté entre les domaines mobile et immobile. Ce type de modèle s'est révélé particulièrement bien adapté à la description des courbes d'éluution observées sur colonnes de sol à structure agrégée ou non perturbée (voir section 4.3.1 ; [Rao+80]). Il est cependant peu adapté à la description des écoulements préférentiels observés *in situ*, le plus souvent en régime hydrique transitoire.

4.5.2. Les modèles à double perméabilité

Les modèles dits « à double perméabilité » considèrent deux domaines mobiles, l'un où les écoulements sont plus rapides (macropores), l'autre où les écoulements sont plus lents (micropores) : l'équation de Richards et l'ECD demeurent valables pour chacun des deux domaines, mais avec des paramètres spécifiques à chacun et des termes d'échange entre les deux pour l'eau et les solutés [GG93] :

$$\frac{\partial \theta_f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K_f(\theta_f) \frac{\partial h_f}{\partial z} + K_f(\theta_f) \right) - \frac{\Gamma_w}{w} \quad [4.20]$$

$$\frac{\partial \theta_{mx}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K_{mx}(\theta_{mx}) \frac{\partial h_{mx}}{\partial z} + K_{mx}(\theta_{mx}) \right) - \frac{\Gamma_w}{1-w} \quad [4.21]$$

$$\frac{\partial(\theta_f C_f)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta_f D_f \frac{\partial C_f}{\partial z} \right) - \frac{\partial(J_f C_f)}{\partial z} - \frac{\Gamma_S}{w} \quad [4.22]$$

$$\frac{\partial(\theta_{mx} C_{mx})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta_{mx} D_{mx} \frac{\partial C_{mx}}{\partial z} \right) - \frac{\partial(J_{mx} C_{mx})}{\partial z} - \frac{\Gamma_S}{1-w} \quad [4.23]$$

$$\Gamma_S = \alpha(1-w)\theta_f(C_f - C_{mx}) + \Gamma_w C^* \quad [4.24]$$

où les indices f et mx correspondent aux domaines des macropores (fissures) et de la matrice du sol, w est la proportion volumique de macropores dans le sol, Γ_w et Γ_S sont les termes d'échange d'eau et de solutés entre les macropores et la matrice, et :

$$\begin{cases} C^* = C_f & \text{si } \Gamma_w > 0 \\ C^* = C_{mx} & \text{si } \Gamma_w < 0 \end{cases}$$

D'autres modèles proposent une description alternative de l'écoulement dans les macropores. Ainsi, par exemple, Germann et Beven [GB85] utilisent une description par onde cinématique pour décrire le flux d'eau dans les macropores, tandis que le modèle MACRO [Jar94 ; SJ10] suppose un écoulement purement gravitaire dans les macropores. Le modèle HYDRUS-1D [Šim+08] permet de combiner les deux types de modèle en ajoutant un domaine d'eau immobile au sein de la matrice. Cette démarche de partitionnement du sol en domaines ayant des propriétés de transport de l'eau et des solutés différentes a été généralisée par des modèles multi-domaines comme le modèle TRANSMIT [HW95] et les modèles MURF (*Multi-Region Flow Model*) et MURT (*Multi-Region Transport Model*) [Gwo+95]. Ces modèles sont toutefois assez peu utilisés en raison de leur grand nombre de paramètres et de la difficulté à déterminer expérimentalement la valeur de ces derniers.

4.6. Bibliographie

- [BG82] K. BEVEN et P. GERMANN. « Macropores and water flow in soils ». Dans *Water Resources Research* 18 (1982), p. 1311–1325.
- [BN62] J. W. BIGGAR et D. R. NIELSEN. « Miscible displacement : II. Behavior of tracers ». Dans *Soil Science Society of America Proceedings* 26 (1962), p. 125–128.
- [BD78] J. BOUMA et L. M. DEKKER. « A case study on infiltration into dry clay soil. I. Morphological observations ». Dans *Geoderma* 20 (1978), p. 27–40.
- [BD81] J. BOUMA et L. M. DEKKER. « Soil morphology and preferential flow along macropores ». Dans *Agricultural Water Management* 3 (1981), p. 235–250.
- [Buc07] E. BUCKINGHAM. « Studies on the Movement of Soil Moisture ». Dans *U.S. Department of Agriculture Bureau of Soils Bulletin* 38 (1907).
- [Coq+05] Y. COQUET, C. COUTADEUR, C. LABAT, P. VACHIER, M. T. v. GENUCHTEN, J. ROGER-ESTRADE et J. ŠIMŮNEK. « Water and solute transport in a cultivated silt loam soil : 1. Field observations ». Dans *Vadose Zone Journal* 4 (2005), p. 573–586.
- [CB87] M. Y. CORAPCIOGLU et A. L. BAEHR. « A compositional multiphase model for groundwater contamination by petroleum products. I. Theoretical considerations ». Dans *Water Resources Research* 23 (1987), p. 191–200.
- [CVD93] C. COULOMB, P. VACHIER et L. DEVER. « Utilisation de l'oxygène-18 comme traceur *in situ* de l'infiltration : cas d'un sol argileux drainé ». Dans *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris*. II 317 (1993), p. 49–55.

- [Dar56] H. DARCY. *Les fontaines publiques de la ville de Dijon. Exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau*. Paris : V. Dalmont, 1856.
- [Flu+94] M. FLURY, H. FLÜHLER, W. A. JURY et J. LEUENBERGER. « Susceptibility of soils to preferential flow of water : a field study ». Dans *Water Resources Research* 30 (1994), p. 1945–1954.
- [GW76] M. T. v. GENUCHTEN et P. WIERENGA. « Mass transfer studies in sorbing porous media. I. Analytical solutions ». Dans *Soil Science Society of America Journal* 40 (1976), p. 473–480.
- [GG93] H. H. GERKE et M. T. v. GENUCHTEN. « A dual-porosity model for simulating the preferential movement of water and solutes in structured porous media ». Dans *Water Resources Research* 29 (1993), p. 305–319.
- [GB85] P. GERMANN et K. J. BEVEN. « Kinematic wave approximation to infiltration into soils with sorbing macropores ». Dans *Water Resources Research* 21 (1985), p. 990–996.
- [GJ90] M. GHODRATI et W. A. JURY. « A field study using dyes to characterize preferential flow of water ». Dans *Soil Science Society of America Journal* 54 (1990), p. 1558–1563.
- [Gwo+95] J. P. GWO, P. M. JARDINE, G. V. WILSON et G. T. YEH. « A multiple-pore-region concept to modeling mass transfer in subsurface media ». Dans *Journal of Hydrology* 164 (1995), p. 217–237.
- [HP72] D. E. HILL et J. Y. PARLANGE. « Wetting front instability in layered soils ». Dans *Soil Science Society of America Proceedings* 36 (1972), p. 697–702.
- [HW95] J. L. HUTSON et R. J. WAGENET. « A multiregion model describing water flow and solute transport in heterogeneous soils ». Dans *Soil Science Society of America Journal* 59 (1995), p. 743–751.
- [Jar94] N. JARVIS. *The MACRO model (version 3.1). Technical description and sample simulations*. Reports and Dissertations 19. Uppsala : Department of Soil Sciences, Swedish University of Agricultural Sciences, 1994.
- [KZ78] A. KREFT et A. ZUBER. « On the physical mean of the dispersion equation and its solutions for different initial and boundary conditions ». Dans *Chemical Engineering Science* 33 (1978), p. 1471–1480.
- [Kuh72] T. S. KUHN. *La structure des révolutions scientifiques*. : Flammarion, Paris, 1972.
- [Kun90] K. J. S. KUNG. « Preferential flow in a sandy vadose zone : 2. Mechanism and implications ». Dans *Geoderma* 46 (1990), p. 59–71.
- [LGW82] J. B. LAWES, J. H. GILBERT et R. WARINGTON. *On the amount and composition of the rain and drainage water collected at Rothamsted*, Williams, Clowes & Sons Ltd, Londres, 1882.

- [LG94] Y. LI et M. GHODRATI. « Preferential transport of nitrate through soil columns containing root channels ». Dans *Soil Science Society of America Journal* 58 (1994), p. 653–659.
- [Lux81] L. J. LUXMOORE. « Microporosity, mesoporosity, and macroporosity of soil ». Dans *Soil Science Society of America Journal* 45 (1981), p. 671–672.
- [MHA96] B. P. MOHANTY, R. HORTON et M. D. ANKENY. « Infiltration and macroporosity under a row crop agricultural field in a glacial till soil ». Dans *Soil Science* 161 (1996), p. 205–213.
- [NB62] D. R. NIELSEN et J. W. BIGGAR. « Miscible displacement : III. Theoretical considerations ». Dans *Soil Science Society of America Proceedings* 26 (1962), p. 216–221.
- [QPZ94] V. L. QUISENBERRY, R. E. PHILLIPS et J. M. ZELEZNIK. « Spatial distribution of water and chloride macropore flow in a well-structured soil ». Dans *Soil Science Society of America Journal* 58 (1994), p. 1294–1300.
- [Rao+80] P. S. C. RAO, D. R. ROLSTON, R. E. JESSUP et J. M. DAVIDSON. « Solute transport in aggregated porous-media – Theoretical and experimental evaluation ». Dans *Soil Science Society of America Journal* 44 (1980), p. 1139–1146.
- [Ric31] L. A. RICHARDS. « Capillary conduction of liquids through porous mediums ». Dans *Physics, A Journal of General and Applied Physics* 1 (1931), p. 318–333.
- [Rit+93] C. L. J. RITSEMA, L. W. DEKKER, J. M. H. HENDRICKX et W. HAMMINGA. « Preferential flow mechanism in a water repellent sandy soil ». Dans *Water Resources Research* 29 (1993), p. 2183–2193.
- [Sco78] D. SCOTTER. « Preferential solute movement through larger soil voids. I. Some computations using simple theory ». Dans *Australian Journal of Soil Research* 16 (1978), p. 257–267.
- [Šim+08] J. ŠIMŮNEK, M. SEJNA, H. SAITO, M. SAKAI et M. T. v. GENUCHTEN. *The HYDRUS-1D software package for simulating the movement of water, heat, and multiple solutes in variably saturated media, version 4.08*. 3. Riverside, California : Department of Environmental Sciences, University of California Riverside, 2008.
- [SJ10] F. STENEMO et N. JARVIS. *Users guide to MACRO 5.2, a model of water flow and solute transport in macroporous soil*. Uppsala : Department of Soil and Environment, Swedish University of Agricultural Sciences, 2010.
- [TP79] G. W. THOMAS et R. E. PHILLIPS. « Consequences of water movement in macropores ». Dans *Journal of Environmental Quality* 8 (1979), p. 149–152.

- [WO98] M. D. WHITE et M. OOSTROM. «Modeling surfactant-enhanced nonaqueous-phase liquid remediation of porous media». Dans *Soil Science* 163 (1998), p. 931–940.

Les inondations

5.1. Quand la société programme les catastrophes

Depuis le développement de l'agriculture et des échanges marchands, les vallées jouent un rôle structurant dans l'organisation des sociétés humaines. Axes de pénétration et de circulation des marchandises, elles ont aussi très tôt constitué des espaces propices à l'implantation humaine, dispersée ou groupée. Les sociétés y ont trouvé des sols fertiles, de l'eau en abondance, des terrains aisément constructibles et recelant des matériaux de construction.

Longtemps, nos sociétés ont su adapter leurs choix d'aménagement spatial de manière à tirer parti au mieux des potentialités de ces milieux tout en se préservant de leurs contraintes telles qu'inondations en fonds de vallées et mouvements de terrain sur leurs versants. La modestie des moyens technologiques disponibles imposait de valoriser au mieux chaque sous-espace. Ainsi, urbanisation et infrastructure, évitant tout empiètement sur les terrains les plus fertiles mais inondables de la plaine alluviale moderne, se limitaient à la bordure des zones de terrasse alluviale, de cône torrentiel et de pied de versant, moins fertiles mais non inondables et souvent riches en sources (figure 5.1).

L'explosion démographique et technologique amorcée voici un à deux siècles et exponentiellement accélérée au cours des dernières décennies a rompu cet équilibre. L'urbanisation a envahi les terres agricoles et s'est aventurée sur les zones inondables à la fois fertiles et d'une grande richesse écologique. En complément, la démoustication a ouvert les plaines littorales à cette expansion urbaine.

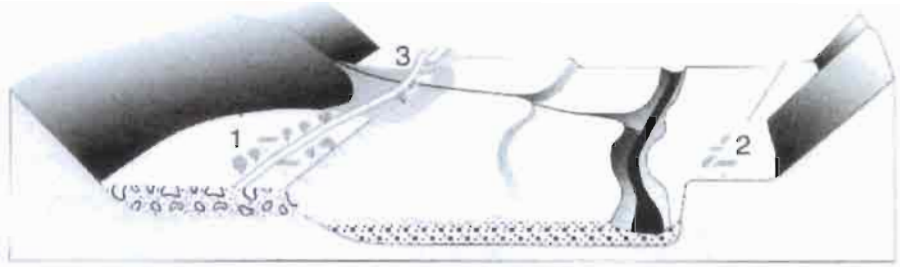


Figure 5.1. Relation des urbanisations anciennes avec les zones inondables. 1. Habitations et route en bordure d'une terrasse alluviale ; 2. Implantation sur un relief rocheux ; 3. Implantation sur un pied de versant, de cône torrentiel ou de zone colluvionnée (source : [Mas08, p. 777], reproduit avec l'autorisation des Éditions Ellipses ©).

Les conséquences de cette évolution désordonnée se mesurent en contre-performances économiques et sociales. Ainsi, chaque année apporte son lot d'inondations plus ou moins catastrophiques. Accompagnés ou non de décès, ces événements coûtent en moyenne en France de 0,6 à 0,8 milliard d'euros par an depuis une trentaine d'années. De même que pour les méfaits du tabac ou les accidents de la route, on ne compte plus les commentaires désolés qui accompagnent ces faits divers. Mais, contrairement à ces autres fléaux, la part des inondations ne diminue pas avec le temps. Il devient même évident qu'elle ne pourra que croître dans l'avenir si rien de sérieux n'est fait à l'encontre de l'addiction aujourd'hui encore irrépensible à urbaniser en zones inondables, à imperméabiliser toujours plus les sols et à se rassurer ingénument au moyen de protections illusoire. Et ce, sans compter pour l'avenir avec les effets imprévisibles du changement climatique...

Amputation de sols cultivables et d'écosystèmes parmi les plus riches, ainsi qu'accroissement de l'insécurité pour les biens et les personnes, caractérisent l'échec global de la politique d'aménagement du territoire dans les plaines fluviales comme littorales.

Pourtant, de multiples lois, règlements, directives, ont été votés et mis en application par les pouvoirs publics dans le but de maîtriser ce fléau. Sans en venir à bout, comme le montre la répétition accélérée de drames désespérément identiques.

Au-delà de ce constat, ne devrions-nous pas nous obliger à poser un diagnostic global, scientifique, technique, économique, mais aussi politique et sociologique, qui permette enfin d'identifier sans équivoque les causes profondes de cet état de fait à bien des égards aberrant, et d'élaborer une stratégie appropriée ? N'a-t-on pas réussi,

dans le cas des accidents de la route, à diviser par quatre le nombre de morts à partir du moment où le pouvoir politique a eu le courage de s'attaquer au tabou de la vitesse ?

Le cas de la gestion des espaces alluviaux, et particulièrement du risque inondation, est certes plus complexe, car de multiples facteurs participent à des degrés divers à cette problématique. Mais, après des décennies de tâtonnements, ne disposons-nous pas aujourd'hui de suffisamment de recul pour être en mesure de faire le tri dans le maquis de ces facteurs et des responsabilités menant à ces échecs répétitifs ?

Pour tenter de répondre à cette interrogation, il est tout d'abord nécessaire de vérifier l'état des connaissances scientifiques et techniques dont nous disposons ; puis d'examiner les facteurs sociaux, économiques et politiques qui ont déterminé les choix – explicites ou implicites – ayant prévalu jusqu'ici. Tâche délicate certes, mais qui impose surtout de sortir du champ des certitudes toutes faites dans lesquelles notre société patauge, dans ce domaine comme dans d'autres.

5.2. De l'empirisme à la modélisation

Dans le domaine des risques naturels majeurs, et particulièrement des inondations, la connaissance est avant tout liée à la mémoire et à la prise en compte des événements marquants enregistrés dans le passé ; elle a beaucoup évolué au cours des temps.

Ainsi, historiquement, la pratique empirique des territoires ayant été affectés par des crues et le souvenir des dégâts occasionnés par elles ont conduit généralement à exclure ou à défaut à limiter l'implantation de nouvelles urbanisations dans des zones réputées dangereuses. Cette attitude, fondée sur la mémoire individuelle, collective et parfois intergénérationnelle, nous a transmis voici un demi-siècle des urbanisations en moyenne peu soumises au risque inondation.

Il en va tout autrement aujourd'hui, malgré l'importance – sans commune mesure avec celle du passé – des moyens d'étude mis en œuvre. L'objectif était de passer de l'empirisme à la connaissance rationnelle à capacité prédictive. L'historique schématique (voir section 5.2.1) montre cependant comment cette évolution s'est faite plutôt par tâtonnements et utilisation d'outils conceptuels préexistants que par le recours à une réelle démarche scientifique. C'est ainsi que l'archivage de plus en plus méthodique des données de pluviométrie et de crues observées a conduit à des extrapolations statistiques prévisionnelles pour les crues à venir, dont les débits obtenus par modélisation hydraulique pouvaient être traduits en caractéristiques spatiales et hydrodynamiques (hauteurs d'eau, vitesses d'écoulement) sur l'espace alluvial concerné.

Mais, comme toute modélisation intégrant plusieurs paramètres basés sur des mesures physiques, cette méthode fournit des résultats entachés de marges d'erreur, que les études négligent d'ailleurs trop souvent d'évaluer.

Certes, ces imprécisions, même si elles ne fournissent que des résultats finaux approchés, ne conduisent pas à elles seules à mettre globalement en doute la pertinence de cette méthode en ce qui concerne la gamme de crues – périodes de retour de un à cent ans – pour laquelle elle a été conçue. L'expérience a cependant révélé depuis une réalité beaucoup plus complexe. En effet, les grandes inondations de la fin du xx^e siècle ont mis en évidence le fait que les caractéristiques de la crue centennale en débit, étendue de la zone inondable et hauteurs d'eau, étaient systématiquement dépassées par les valeurs effectivement observées à la suite de catastrophes.

Ce constat, très fréquemment répété, conduit à mettre en évidence les limites de cette méthode. Ces limites dépendent bien pour partie, comme indiqué plus haut, des imprécisions inhérentes aux mesures et aux calculs ; mais elles découlent principalement de l'insuffisante représentativité de la série de crues (et d'événements pluvieux) prise en compte dans la vallée considérée. On constate ainsi que, si l'extrapolation statistique opérée à partir de cette série peut le plus souvent permettre une approche convenable de la crue centennale, elle s'avère impuissante à traiter la crue exceptionnelle, celle-là même qui génère les plus grandes catastrophes. Avec la méthode hydraulique, cette crue exceptionnelle n'est en effet appréhendable qu'*a posteriori*, lorsqu'elle a déjà sévi et a pu faire l'objet d'observations et de mesures permettant de la caractériser en tant que « crue de référence ». Mais doit-on se résigner à attendre que tous les bassins versants aient subi un tel préjudice pour intégrer ce niveau d'aléa dans les décisions d'urbanisme ? D'autant que sur un bassin versant et pour un événement pluvieux donnés, ce type de crue peut n'affecter qu'une partie du réseau hydrographique.

Pour tenter de pallier à ces lacunes, les hydrauliciens se sont efforcés d'étendre le champ de leurs extrapolations statistiques. D'où, en particulier, le recours à la notion de « crue millénale », déjà utilisée pour le dimensionnement des déversoirs de barrages. Mais, en l'absence de données complémentaires sur les crues du passé, cette notion s'apparente de fait au « facteur de sécurité », coefficient multiplicateur utilisé en particulier en génie civil pour pallier les incertitudes des calculs. Elle témoigne d'un renoncement à comprendre la complexité du problème posé, que l'on s'efforce ainsi de contourner au moyen d'un artifice. Elle n'est satisfaisante que dans l'hypothèse où aucune autre méthode d'étude pertinente n'est disponible. Mais sommes-nous dans ce cas de figure en ce qui concerne l'aléa inondation ?

5.2.1. La laborieuse évolution de la prévision des inondations

À l'époque moderne, la démarche préventive fondée sur la mémoire a été perfectionnée par la constitution de chroniques des crues du passé, dont les caractéristiques (extensions spatiales, hauteurs d'eau) ont été de mieux en mieux répertoriées dans les archives, en particulier communales et départementales. Plus récemment ont

été constituées des bases de données gérées par les administrations, sous forme entre autres de PSS (plans de surfaces submersibles), de relevés de PHEC (plus hautes eaux connues) et d'enregistrements des pluies (pluviographies) et des crues (limnigraphies). La capitalisation et l'harmonisation de l'ensemble des données recueillies a abouti, en application d'un décret de 2011, à la mise en œuvre d'une base nationale de données historiques sur les inondations (BDHI). Ce nouvel outil permet d'assurer une large diffusion de ces informations au moyen du portail internet Géorisques du ministère chargé de l'environnement.

Ces données sont particulièrement fiables et utiles dans le cas des plus grands cours d'eau, surveillés parfois depuis plusieurs siècles. Mais, dans la majorité des cas, elles présentent l'inconvénient de ne porter que sur des périodes relativement courtes, au mieux de l'ordre de quelques dizaines d'années ; le risque est alors que ces séries de crues n'intègrent pas des épisodes plus anciens de plus fortes intensités. Notons de plus qu'une partie importante du réseau hydrographique, celle des sous-affluents de l'amont des bassins versants, est restée vierge de toute donnée hydrologique, alors qu'elle est très souvent choisie pour les extensions urbaines contemporaines.

Afin d'exploiter au mieux les données hydrologiques existantes, les séries de crues connues donnent lieu à des traitements statistiques permettant, au moyen de calculs de probabilité, d'extrapoler des débits liés à des types d'événements caractéristiques au regard des problématiques d'aménagement. Ainsi, après avoir défini des crues dites décennales (c'est-à-dire risquant de se produire une fois tous les dix ans en moyenne) utilisées pour dimensionner les réseaux d'assainissement urbain, les aménageurs et les hydrauliciens ont retenu la crue centennale comme base des études de l'aléa inondation. C'est sur ce critère qu'est fondée la définition des zones d'aléa. La cartographie de ces zones résulte, par modélisation hydraulique, de la projection du débit maximal (ou « débit de pointe ») de cette crue type sur la topographie de la portion de plaine alluviale considérée. Il en découle la délimitation de l'enveloppe de la zone inondable et, en tous points de celle-ci, l'évaluation des hauteurs d'eau et des vitesses de courants, donc de l'intensité de l'aléa. C'est en fonction de cette intensité que sont définies les limites spatiales de constructibilité qui doivent s'imposer aux documents de planification. C'est sur ces bases que furent institués les PER (plans d'exposition aux risques) en 1982¹. La modélisation hydraulique était alors la seule méthode opérationnelle proposée, et la différence entre crue centennale et crue exceptionnelle n'était pas encore apparue nettement. Il était donc logique que le législateur l'ait choisie pour servir de cadre de référence à l'exercice du droit régalien d'autoriser ou non l'urbanisation dans les espaces susceptibles d'être concernés par les inondations. Par la suite, la prise de conscience de la gravité du risque inondation et de la nécessité d'anticiper

1. Loi n° 82-600 du 13 juillet 1982 modifiée (loi Tazieff) relative à l'indemnisation des victimes de catastrophes naturelles.

sa survenue, ainsi que le développement progressif d'une conscience environnementaliste amenèrent, dans le cadre de la loi Barnier de 1995, à la substitution des PPRI (plans de prévention des risques d'inondation)² aux PER. En application de cette loi était édité en 1999 le guide technique de réalisation de ces documents [GG99].

5.3. L'alternative naturaliste

C'est à partir d'une logique fondamentalement différente que les géographes (J. Tricart en particulier) ont depuis longtemps tenté de résoudre le problème du diagnostic de l'inondabilité. Mais leur approche, privilégiant des échelles cartographiques relativement petites ($\frac{1}{50\,000}$, $\frac{1}{100\,000}$) avait tendance à les éloigner du champ de l'application, dont les tenaient d'ailleurs écartés les hydrauliciens et aménageurs chargés institutionnellement de ce domaine. Cependant, après diverses tentatives, une solution relativement simple a pu être trouvée par la mise au point d'une méthode conçue au début des années 1980, puis longuement expérimentée par la suite, jusqu'à sa formalisation en 1996, avec la parution d'un Guide méthodologique [MGB96 ; MS80].

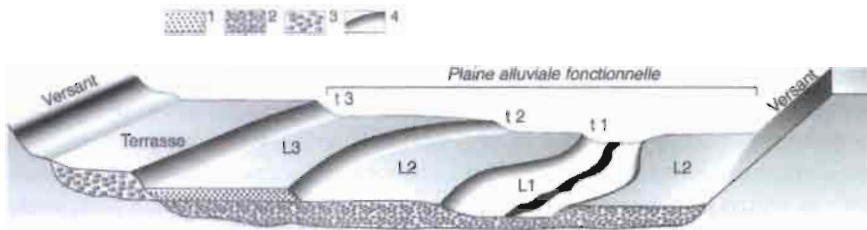
Cette méthode, dénommée hydrogéomorphologique depuis 1997, est fondée sur la science géomorphologique développée par les géographes physiciens depuis le début du xx^e siècle. Elle est fondée sur l'observation minutieuse du milieu alluvial, opérée à la fois sur le terrain et par interprétation stéréoscopique des photographies aériennes³. Elle permet d'analyser concrètement ce milieu en fonction du modelé de sa surface topographique, et de représenter cartographiquement ce modelé. Comme l'hydro-informatique, elle prend en compte les crues du passé. Mais, au-delà de celles que recèlent les archives, elle a la capacité d'intégrer la totalité de celles qui, par leurs processus d'érosion et de sédimentation, ont peu à peu façonné – modelé – la plaine alluviale et sont à l'origine de sa morphologie actuelle. C'est cette morphologie héritée des crues anciennes qu'il est ainsi possible d'interpréter pour reconstituer l'évolution historique de cette plaine. En retour, c'est cette morphologie, cette structure physique, qui déterminera étroitement le fonctionnement hydraulique des crues à venir. La prise en compte de cette clef d'interprétation permet ainsi de s'affranchir des limites imposées à l'approche hydraulique par le fait que celle-ci fonctionne en aveugle, sur la base d'une connaissance imparfaite des crues du passé et d'une perception abstraite de la plaine alluviale considérée comme un milieu continu, homogène, invariable dans le temps, et appréhendable par la seule entrée des calculs.

Elle n'invalide pas l'approche hydraulique, mais en prend le relais pour la rendre physiquement appréhendable. Elle différencie (figure 5.2) des espaces alluviaux, les

2. Loi n° 95-101 du 2 février 1995 relative au renforcement de la protection de l'environnement.

3. Observation du relief à partir de deux photographies aériennes verticales à recouvrement partiel.

lits : mineur L1, moyen L2, majeur L3, distincts aux plans topographique, morphologique, sédimentologique et au niveau de leur fonctionnement hydraulique ; elle s'appuie sur la mise en évidence de formes de microrelief, les talus d'érosion hydraulique : t1 (berge de lit mineur), t2, t3, observables par tout un chacun, pour délimiter spatialement les lits avec précision.



Légende :

---t : Talus de séparation des unités spatiales :

- t1 : berge du lit mineur, limite des crues non débordantes ;
- t2 : limite du champ d'inondation des crues fréquentes ;
- t3 : limite du champ d'inondation des crues exceptionnelles.

—L : Unités hydrogéomorphologiques de la plaine alluviale fonctionnelle :

- L1 : lit mineur ; L2 : lit moyen ; L3 : lit majeur ;
- Surface d'érosion de la dernière phase érosive : ——— ;
- Terrasse + versant : éléments de l'encaissant ;
- Sédiments de remplissage de la plaine alluviale : 1. limons de crues ;
- 2. alluvions sablo-graveleuses de plaine alluviale fonctionnelle ;
- 3. alluvions sablo-graveleuses de terrasse alluviale ;
- 4. talus.

Figure 5.2. Relations topographiques entre les différents lits

De surcroît, par la reconstitution des étapes de la formation de la vallée et de ses différentes unités géomorphologiques (terrasses, plaine alluviale fonctionnelle avec ses différents lits), cette méthode permet de déterminer l'emprise des plus grandes crues envisageables dans le contexte climatique et géomorphologique actuel et pour un futur

proche. Cette emprise correspond en effet précisément à la projection sur la topographie actuelle de la surface d'érosion fluviale modelée par la dernière glaciation ; elle est matérialisée par les talus encadrant la plaine alluviale fonctionnelle (t3 et versant, figure 5.2). Sa reconnaissance, affranchie de la perception statique du milieu alluvial, ouvre la voie à la prévision des évolutions morphodynamiques de ce milieu dans le temps sous l'emprise des processus hydrodynamiques et sédimentaires auxquels il est soumis.

Ancrée dans la science géomorphologique, étayée par l'approche théorique et par l'observation rigoureuse de terrain, cette méthode a été expérimentée sur des milliers de kilomètres de vallées en France et dans les DOM-TOM. Et ce, selon les cas, tant avant qu'après des crues ayant généré des catastrophes comme à Vaison-la-Romaine en 1992, en région PACA en 1994 (Nice entre autres), dans l'Aude et ses départements voisins en 1999, dans les Gardons en 2002, etc. Tous les retours d'expérience effectués à la suite de ces crues ont montré sans ambiguïté une concordance indiscutable entre la limite d'inondabilité déterminée par la cartographie hydrogéomorphologique et l'emprise effective des inondations. Paradoxe apparent : dans le cas général, la précision obtenue pour cette limite avec cette méthode basée sur l'observation excède largement celle que permet l'approche hydraulique en l'absence de crue de référence.

D'autre part, des analyses spécifiques, portant sur l'observation de l'hydrodynamique des grandes crues, sur l'évolution géomorphologique des plaines alluviales et sur les causes de surcotes localisées, ont permis de plus d'inclure, dans le cadre général de la compréhension du fonctionnement de ces événements exceptionnels, une série de cas particuliers générateurs d'amplifications de l'aléa, dont l'origine devient ainsi interprétable [Mas03].

Depuis son origine, cette méthode a été présentée non pas comme concurrente, mais comme complémentaire de la méthode hydraulique qui l'avait précédée. Ainsi pouvaient s'additionner les avantages différenciés de l'approche naturaliste, fondée sur l'observation, l'interprétation et la cartographie du milieu alluvial, et de l'approche hydraulique, apte à fournir pour chaque type de crue lié à un espace morphologique déterminé une évaluation quantifiée de ses caractéristiques. Soit une répartition des compétences que l'on retrouve dans beaucoup d'autres domaines d'activités liées au milieu naturel, telles que l'hydrogéologie, la géotechnique ou la géologie du pétrole.

Par ailleurs, au-delà de son apport spécifique au diagnostic de l'aléa inondation, la démarche hydrogéomorphologique fournit à moindre frais une compréhension de l'organisation géomorphologique de l'ensemble du milieu alluvial, terrasses et versants compris, ainsi qu'une interprétation, pour chacune de ses composantes, des facteurs positifs (potentialités) et négatifs (contraintes) qui la caractérisent. Elle constitue ainsi un puissant outil au service de l'environnement et de l'aménagement du territoire.

5.3.1. Le refus implicite de la rationalité

La reconnaissance officielle de l'intérêt de cette méthode n'a été obtenue qu'au bout d'une quinzaine d'années d'expérimentations et de démonstrations. Après la parution et la diffusion de la synthèse de 1996, elle a fini par être intégrée dans le Guide technique des PPRI de 1999, en tant qu'étape préparatoire à l'élaboration de ces documents. Elle a ensuite été adoptée en 2001 par le ministère chargé de l'environnement pour la programmation des *Atlas des zones inondables* (AZI) [MPF01] qui désormais couvrent l'ensemble du territoire national.

Cette reconnaissance n'a cependant jamais par la suite été concrétisée au niveau de la réalisation du seul outil technique et réglementaire opposable aux documents de planification et aux projets d'urbanisme : le PPRI. Un fossé infranchissable semble séparer les deux méthodes, au bénéfice de la seule modélisation, et sans qu'aucune démonstration ait été faite du non-intérêt ou des insuffisances de l'hydrogéomorphologie. Une thèse soutenue en 2004 fait le point détaillé de cette situation à l'échelle de la France [Mon14]. Les régions méditerranéennes font cependant exception, en particulier dans le Languedoc-Roussillon, où les services concernés ont gardé en mémoire les résultats obtenus avec cette méthode, confrontée par le passé à des événements particulièrement dramatiques.

Ainsi, paradoxalement, en dépit de l'accumulation des preuves de son efficacité, de son opérationnalité et de la modicité de ses coûts, la méthode hydrogéomorphologique n'occupe aujourd'hui qu'une place marginale dans le panel de moyens d'étude mobilisés par les pouvoirs publics dans leur stratégie de maîtrise des inondations. De fait, la doctrine installée se dispense de contre-argumentation vis-à-vis de solutions alternatives. Cette situation, qui relève en quelque sorte de l'analyse de Clausewitz sur « le positionnement stratégique du faible au fort » [Gou14], s'ancre sur des bases culturelles profondes, liées à la distinction péjorative des « sciences molles » par rapport aux « sciences dures ». Elle s'appuie sur l'antériorité de la science hydraulique, apte à dimensionner réseaux et canaux. Elle perdure dans le domaine de la gestion des eaux courantes, où pourtant la multiplicité des facteurs rend en grande partie utopique le désir de quantification systématique.

Cette situation n'aurait en soi rien de véritablement choquant si la preuve était faite de la capacité de l'approche hydraulique à résoudre sans conteste possible l'ensemble des problèmes d'inondation auxquels elle est confrontée. Mais, en l'absence de cette preuve, et au constat des échecs à répétition enregistrés malgré l'accumulation des moyens financiers mis en œuvre par la stratégie officielle de prévention encore en vigueur, n'est-il pas légitime de s'interroger sur les causes de cet état de fait ?

5.4. Le milieu alluvial, lieu d'affrontements

Cette situation de mise à l'écart de la méthode naturaliste s'est durablement installée, en dépit des nombreuses interrogations et critiques suscitées par le constat des échecs successifs enregistrés dans l'application de la méthodologie officielle. L'acceptation – implicite – de cet état de déni ne peut s'expliquer que par l'existence d'une convergence, voire d'une alliance objective, entre des causalités multiples.

Avec le recul d'une quinzaine d'années d'observations de ce blocage, il est devenu évident que les causes implicites de cet état de fait sont d'ordres à la fois sociétal, technicoscientifique et sociopolitique.

L'analyse détaillée de ces causes ne présenterait pas un intérêt particulier dans le cadre d'une publication concernant les sols. Il est en revanche plus pertinent d'expliquer en quoi la problématique de l'aléa inondation peut se rattacher à celle de la préservation et de l'amélioration des sols alluviaux.

5.4.1. *La pression agricole*

Si, comme nous l'avons vu, l'aléa inondation est un héritage stable de la formation des vallées, les rapports de l'homme à l'environnement alluvial ont beaucoup évolué avec le temps. Le dernier demi-siècle, en particulier, a connu un profond changement sur ce plan. Dans le passé, hormis dans les secteurs urbanisés et protégés depuis très longtemps, la prudence était la règle vis-à-vis des zones inondables, occupées essentiellement par l'activité agricole. Mais, avec la déprise agraire et l'expansion urbaine exponentielle des dernières décennies, ces terrains plats et peu onéreux à l'achat et à l'aménagement ont été considérés de fait comme des « réserves foncières ». La vogue de l'urbanisme pavillonnaire a largement encouragé cette tendance.

Les rapports de la société agraire avec les eaux courantes, et particulièrement avec les zones inondables, ont de tous temps été complexes. Tant que la pression démographique est restée faible, un relatif équilibre a pu régner entre l'exploitation des terres les plus fertiles et l'évitement de ces zones. Longtemps, d'ailleurs, les plaines alluviales fonctionnelles, formées d'alluvions grossières (sables et graviers) impropres à la mise en valeur agricole, sont restées livrées aux débordements fréquents des cours d'eau. L'entretien des berges des petits affluents était assuré par la récupération des bois morts.

L'accroissement démographique des derniers siècles a radicalement perturbé cet équilibre. D'une part, en effet, les vastes plages de sables et graviers des plaines alluviales fonctionnelles se sont progressivement recouvertes par sédimentation d'alluvions plus fines – limons de crues – en provenance de versants soumis à une érosion intense. Ce processus naturel a permis la mise en culture d'une partie de ces

plaines ; il a d'ailleurs parfois aussi inspiré des politiques d'aménagement relevant en quelque sorte de l'« ingénierie géomorphologique ou environnementale ». Ainsi, de nombreuses plaines alluviales des régions méditerranéennes françaises, telles que la Durance et le Var, ont été équipées au XIX^e siècle de digues dites « de limonage » disposées en casiers qui, remplis périodiquement par les eaux de crues, permettaient d'accélérer le dépôt des limons, constituant ainsi de nouveaux espaces de sols cultivables (figure 5.3).

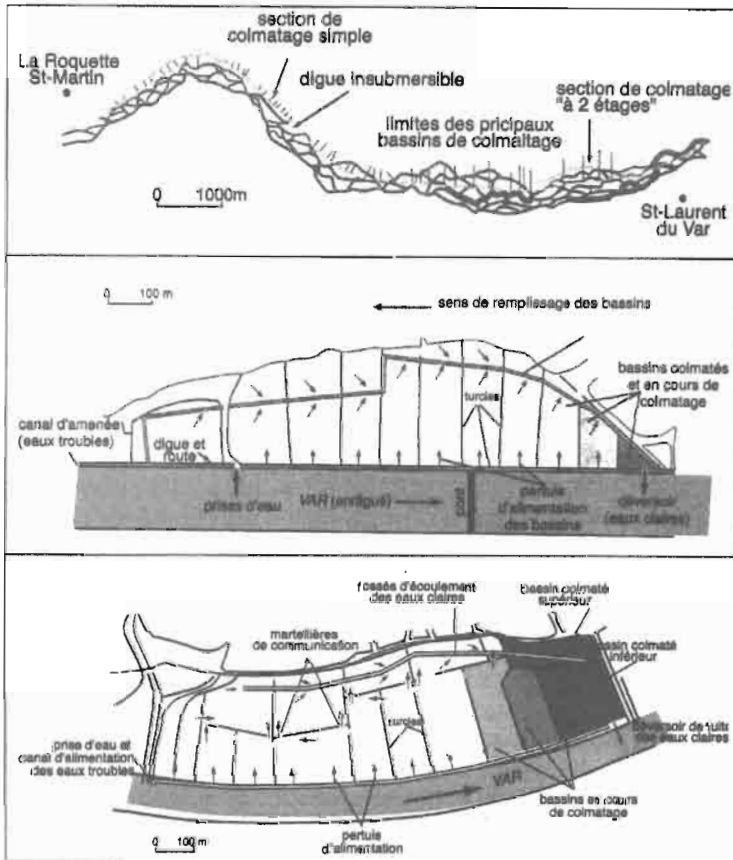


Figure 5.3. Casiers de limonage de la basse vallées du Var, mis en place au XIX^e siècle pour constituer de nouvelles terres fertiles sur l'espace du lit moyen en tresses (source : [Mas08, p. 779], reproduit avec l'autorisation des Éditions Ellipses ©)

Ces dépôts, qui ont pu atteindre plusieurs mètres d'épaisseur, ont radicalement modifié les paysages et les usages de ces plaines. Des projets encore plus ambitieux ont même été conçus en Italie, par Léonard de Vinci en premier, puis par des ingénieurs

du XIX^e siècle, visant à aplanir des collines basses et à combler les fonds de vallées avec les matériaux extraits [Mas08, p. 775-779].

La mise en valeur agricole de ces nouvelles terres a le plus souvent nécessité la réalisation de travaux de protection contre les crues : recalibrages et rectifications des lits mineurs afin d'accélérer les écoulements, levées de terre (merlons) sur les berges pour contenir les petites crues. L'extension des domaines agricoles s'est fréquemment faite au détriment des forêts riveraines (ripisylves) des cours d'eau, y compris parfois sur le domaine public fluvial (DPF), comme sur la Durance. Ces empiètements ont limité, voire supprimé, le rôle protecteur de cette végétation contre le déversement vers le lit majeur de courants de crues violents et destructeurs ; ils ont aussi souvent éliminé les arbres (aulnes, saules, frênes, chênes) implantés sur les berges dont ils assuraient normalement la stabilité grâce à leurs systèmes racinaires. D'où, en retour, la nécessité de construire des ouvrages de protection (murs, épis en enrochements, digues) répandus sur les berges de nombreux cours d'eau.

5.4.2. La pression de l'urbanisation

D'efficacité limitée pour la protection des terrains agricoles contre les crues fréquentes, de période de retour annuelle ou au maximum décennale, ces aménagements ont trop souvent par la suite été considérés comme suffisamment protecteurs pour permettre l'implantation d'urbanisations dans les zones inondables. Très répandue en milieu alluvial, cette évolution a également concerné des marais littoraux résultant du colmatage sédimentaire d'anciens golfes marins. Tel a été le cas par exemple dans le marais poitevin des extensions des communes de La Faute-sur-Mer et de l'Aiguillon, victimes en 2010 de la tempête Cynthia, ou pour les Basses Plaines de l'Aude (encadré 5.1).

Un choix aussi caricatural que pour le marais poitevin a été fait pour les Basses Plaines de l'Aude, vaste espace de 20 000 hectares, à cheval sur les départements de l'Aude et de l'Hérault. Là, le colmatage sédimentaire en cours depuis 2 000 ans avait conduit à l'exondation de la plus grande partie du golfe de Narbonne. L'implantation urbaine, vieille de plusieurs siècles, s'était prudemment limitée aux bourrelets de berge du lit mineur en toit de l'Aude, à l'abri des crues qui pouvaient s'écouler en contre-bas dans une large « gouttière » de lit majeur à vocation agricole et naturelle. Depuis deux siècles, ce fonctionnement naturel avait été perfectionné par un système d'aménagements hydrauliques remarquablement adapté à la gestion de toute la gamme des crues, allant des plus fréquentes (retenues par des digues sur berges) aux plus exceptionnelles (libérées), ces dernières étant détournées par des déversoirs en direction de la gouttière. Or, c'est

justement dans cet axe d'écoulement qu'au cours des années 1990 fut implanté le lotissement des Garrigots, à l'écart (1,5 km) du village ancien (figure 5.4). Il a ensuite suffi de quelques années pour qu'en 1999, le courant de crue inonde 250 maisons et occasionne 5 morts.

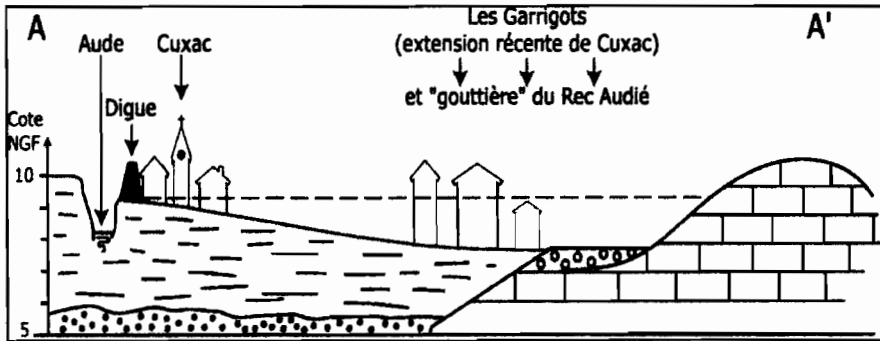


Figure 5.4. Profil schématique perpendiculaire à l'Aude dans sa traversée des Basses Plaines, montrant l'implantation du village ancien de Cuxac sur le bourrelet de berge et celle du lotissement des Garrigots dans la gouttière d'écoulement des crues après rupture des digues (source : [Mas08, p. 740], reproduit avec l'autorisation des Éditions Ellipses ©).

Encadré 5.1. Le cas des Basses Plaines de l'Aude

À échelle plus locale, on ne compte plus les cas de glissement d'une pratique de protection de zones agricoles à une poussée de l'urbanisation. En effet, face à la demande de terrains à bâtir, la mémoire paysanne a fréquemment défailli, d'autant que les crues du passé n'avaient que rarement occasionné des catastrophes dans ces espaces vides d'habitants. La proximité des élus locaux, jointe à la faiblesse des documents d'urbanisme et à l'inexistence ou aux insuffisances des études d'hydraulique fluviale, ont encouragé, dans ces plaines alluviales facilement aménageables, la prolifération des projets de construction, destinés de surcroît à des migrants d'origine urbaine ignorants des aléas liés aux cours d'eau.

Bref, il est indéniable que la pression sociale, attisée ou non par l'appât du gain, a pesé très fortement sur les décisions qui devaient être prises au niveau de la délimitation des zones constructibles définies par les PPRI.

5.4.3. Protéger ou/et prévenir ?

La difficulté éprouvée par les pouvoirs publics à orienter la pression d'urbanisation vers les zones non inondables ne date pas d'hier. À titre d'exemple, la grande inon-

dation d'Arles en 1903 n'a en rien empêché par la suite que l'agglomération s'étende sur un axe nord-sud le long du Rhône plutôt que vers les zones de terrasses alluviales plus hautes, bordant la ville à l'est, avec en 2003 les conséquences désastreuses que l'on sait. De même, les multiples ruptures de digues enregistrées sur la Loire à chaque siècle – depuis le xv^e – n'ont pas empêché d'urbaniser derrière ces ouvrages.

À la multiplicité des catastrophes a répondu celle des lois et règlements visant à les réduire. Suivant les périodes, l'effort a été porté préférentiellement soit sur la gestion du ruissellement (politique de restauration des terrains en montagne – RTM – consécutive aux grandes inondations du milieu du xix^e siècle), soit sur le diagnostic et la réparation (loi Tazieff de 1982 instituant les PER), soit sur la prévention (loi Barnier de 1995 et réglementations associées). Mais l'objectif de ne plus construire en zones inondables, mis en pratique depuis longtemps en Suisse et en Allemagne, n'a jamais vraiment prévalu en France. Il a en effet toujours été concurrencé par la croyance dans les solutions offertes par les moyens techniques et financiers. Il s'agissait donc avant tout à la fois de prévenir à temps les populations exposées de l'arrivée d'une crue, de contenir les courants les plus violents et, en dernier ressort, de réparer et indemniser largement les sinistrés. Ce schéma transposait donc, en l'amplifiant grâce à des moyens toujours accrus, l'ancienne politique de protection des terres cultivées empiétant sur des zones inondables.

Ce choix implicite a pris toute sa dimension avec la loi de 1982, qui répondait avant tout aux problèmes spécifiques posés par le risque sismique. Ce risque, menaçant de vastes territoires déjà très urbanisés et aux limites imprécises, se caractérisait en effet par une prédictivité plus qu'incertaine. Il était donc logique dans ce cas de prioriser l'indemnisation des conséquences d'une éventuelle catastrophe ainsi que l'application des techniques de construction antisismiques aux constructions à venir. Mais l'extension de cette politique aux inondations, bien mieux délimitables spatialement et moins imprévisibles, a, sans le vouloir, ancré la gestion de cet aléa dans le triptyque prévision-protection-réparation plutôt que dans une dynamique de prévention et d'aménagement du territoire.

Dans ces conditions, les PER ont certes permis de progresser dans la prise de conscience de la gravité des risques naturels, mais ils ont aussi indirectement encouragé les réflexes technicistes répondant à trois objectifs complémentaires. Le premier concerne la prévision et bénéficie de la sophistication et de la multiplication des modélisations hydrauliques ; le second porte sur la protection des biens et des personnes exposés en milieu alluvial (endiguements en particulier) et littoral (construction de digues, épis, murs de quai, brise-lames) ; le troisième, afin de parer aux échecs, planifie des mesures de secours et d'indemnisation. Exception française, cette dernière disposition permet, grâce à l'ajustement périodique du taux de la taxe d'assurance payée par tous les assurés, de suivre l'évolution inflationniste des coûts des catastrophes naturelles. Il semblait alors possible de « maîtriser les risques » inhérents aux cours d'eau

et aux eaux littorales, et par conséquent de se montrer moins rigoureux au niveau de la prévention des aléas. Cette vision prométhéenne culmina symboliquement avec la proposition de ceinturer le Bangladesh de digues, vues par J. Attali comme « les nouvelles cathédrales du XXI^e siècle ». La « culture du risque », c'est-à-dire de la maîtrise du risque, permettait ainsi de passer au second plan la « culture de l'aléa ».

Il fallut attendre les années 1990, après les catastrophes de Nîmes (1986) et de Vaison-la-Romaine (1992), pour que les effets insuffisamment efficaces, voire contre-productifs de cette stratégie se révèlent dans toute leur ampleur. L'État prit alors conscience de la nécessité de mettre en avant la prévention. D'où l'institution des PPR. D'où aussi le coup d'arrêt mis aux aménagements inconsidérés. D'où également la prise en compte d'une toute nouvelle conscience environnementaliste, comprenant entre autres la préservation d'un « espace de liberté » pour les cours d'eau et pour le trait de côte et de « zones d'expansion des crues » (ZEC), ces dernières étant destinées à laminer naturellement les crues sur les lits majeurs. Parallèlement étaient expérimentées et promues des techniques de gestion des eaux de ruissellement en milieu urbain et rural, renouant avec l'esprit RTM. Bref, une nette inflexion était prise pour que les eaux pluviales et littorales soient autant que possible gérées dans une optique d'environnement et de développement durable.

C'est dans ce contexte que la méthode hydrogéomorphologique, conçue plus de dix ans auparavant, a pu être officiellement expérimentée et, après de multiples refus implicites, prise en compte à la fois par les aménageurs et par les services des ministères concernés (services équipement et environnement).

Il a suffi cependant, au tournant de l'an 2000, de quelques années moins perturbées par les catastrophes pour que la culture techniciste reprenne le dessus, au point que l'hydrogéomorphologie disparaisse du champ de la politique de lutte contre les inondations. Cette évolution régressive a été encouragée par les nouvelles possibilités offertes par la technique, comme par exemple la mise en place d'un réseau relativement dense de radars météorologiques pour la prévision d'épisodes pluvieux de grande intensité ; de même, le système LIDAR peut désormais se substituer aux techniques topographiques en vigueur (levés terrestres et photogrammétrie), qu'il surclasse en densité et en précision des points de levé ; l'amélioration des outils informatiques a permis par ailleurs de pousser à l'extrême les extrapolations statistiques et de multiplier les modélisations hydrauliques en les sophistiquant.

Cette logique a conduit notre pays, au cours des dernières années, à intégrer dans le corpus hexagonal inchangé la directive européenne de 2007 « relative à l'évaluation et à la gestion des risques d'inondation », tout en négligeant de saisir l'opportunité offerte par ce texte de prendre en compte la gamme de crues allant jusqu'aux événements extrêmes (équivalents des crues exceptionnelles), objectif que seule la méthode hydrogéomorphologique aurait permis d'atteindre de manière incontestable.

Cette orientation satisfaisait un corps social qui, traumatisé par les catastrophes antérieures, acceptait sans regret l'inflation des coûts. D'où en particulier le retour d'une logique de protection renforcée, à l'instar par exemple du programme d'encercllement de la Camargue par une nouvelle génération de digues, malgré un coût considérable et des prises de risques inquiétantes pour l'avenir (voir encadré 5.2); et ce pour un territoire dont l'intérêt socio-économique est pourtant sans commune mesure avec celui des terres conquises sur la mer au moyen de polders par les aménageurs néerlandais. Réplique hexagonale de l'illusion des « cathédrales du XXI^e siècle » ?

La Camargue constitue un exemple remarquable d'une politique non durable fondée sur la défense à court terme d'une activité économique que les aménagements de surprotection condamnent pourtant à moyenne échéance. En effet, comme toutes les plaines littorales, cet espace n'est devenu terrestre que grâce aux apports alluvionnaires du Rhône qui, depuis 2000 ans, ont colmaté l'ancien golfe marin étendu jusqu'à Arles. Cette sédimentation était partiellement contrebalancée par la subsidence due au tassement des sédiments compressibles constitués de vases, tourbes et argiles. Grâce à un différentiel positif entre sédimentation et tassement, le delta avait fini au cours du XI^e siècle par s'exonder sur une grande partie de sa superficie. Le processus aurait dû se perpétuer et conduire à ce que la cote moyenne des terrains s'élève nettement au-dessus du niveau de la mer, comme c'est le cas aujourd'hui pour les estuaires de l'Orb, de l'Aude et des fleuves ayant constitué les plaines du Roussillon.

Dans le cas de la Camargue, ce processus a été interrompu dès le milieu du XI^e siècle par la mise en place de digues implantées sur les berges du Grand Rhône et du Petit Rhône. Construites avec des moyens techniques limités, ces digues étaient périodiquement affectées par l'ouverture de brèches survenant lors de grandes crues. Les apports de sédiments consécutifs aux inondations du delta ont jusqu'ici permis de compenser à peu près les effets de la subsidence du delta. Il n'en ira sûrement pas de même avec la nouvelle génération de digues. En effet, non submersibles et (en principe) résistantes aux crues les plus fortes, ces ouvrages arrêteront aussi par contrecoup le processus de sédimentation. Il est donc prévisible que la Camargue verra dans un avenir proche s'inverser la tendance à l'exondation de ses terres, la subsidence – déjà amorcée – abaissant sa topographie au-dessous du niveau de la mer. Il faut compter de plus avec la remontée progressive de celle-ci et la disparition en cours du cordon littoral, que le Rhône n'alimente plus en sable depuis la construction de son chapelet de barrages. Il est ainsi à peu près assuré que la reconquête de ce delta par la mer s'effectuera au cours des prochaines décennies. En l'occurrence, le refus par un nombre limité d'exploitants de voir leurs terres inondées par des crues de fréquences rares à exceptionnelles, occasionnant des dommages limités à la production agricole, conduira à terme à la perte de la plus grande partie des terres cultivées et à la disparition des écosystèmes de marais maritimes. Le processus d'abandon sera sans doute de plus accéléré par l'accroissement à prévoir des difficultés pour désaliniser les terres.

Encadré 5.2. La Camargue : inondation, ou subsidence et disparition ?

Ce changement implicite mais radical de doctrine s'affirme désormais avec l'introduction dans la loi NOTRe (nouvelle organisation territoriale de la République) d'une

nouvelle taxe (600 millions d'euros par an « au maximum ») pour rénover et consolider les digues. Ainsi, la méfiance affichée dans les années 1995-2000 vis-à-vis des endiguements semble oubliée aujourd'hui. Certes, ces travaux s'imposent dans un certain nombre de cas. Mais n'oublions pas que la catastrophe due à la tempête Cynthia n'est pas à imputer en premier lieu au mauvais état des digues, mais au fait qu'elles n'auraient jamais dû servir d'alibi à l'implantation d'habitations dans des zones hautement exposées aux inondations...

Ainsi, faute d'une doctrine stable prenant en compte rationnellement tous les éléments du problème, et malgré les intentions législatives affichées au cours des années 1990, l'idéologie de la protection, financée par des taxes, est revenue contrecarrer celle de la prévention, tant pour nos cours d'eau que pour nos côtes. Les efforts déployés pour la protection, nécessités par l'urgence, ne font que différer toujours plus l'intégration effective des méthodes d'étude aptes à suppléer aux imperfections des modélisations.

5.4.4. *Contradictions entre rôle régalien de l'État et logiques de la décentralisation*

Nombre de catastrophes semblent se caractériser par l'impuissance de l'État face à la volonté des aménageurs « de terrain » relayés par les collectivités locales, avec en tête les communes. Celles-ci, depuis les lois de décentralisation de 1982, ont obtenu la double responsabilité d'élaborer leurs documents d'urbanisme (POS, puis PLU) et d'attribuer les permis de construire. Cette situation, dont on peut se demander si elle ne relève pas du conflit d'intérêt institutionnalisé, met d'un côté les tenants de la promotion immobilière, s'exprimant au nom de ce qu'ils considèrent comme développement économique, et de l'autre les représentants d'une gestion équilibrée de l'espace national et des finances publiques, celles-ci abondées en l'occurrence par taxation généralisée.

Elle se complique par la perte de compétence consentie par l'État au profit des collectivités territoriales. Or celles-ci, sauf cas particuliers, ne disposent pas des moyens humains et techniques nécessaires à la maîtrise de la complexité propre au domaine de l'aménagement du territoire et de l'urbanisme ; elles s'appuient donc, au prix de très nombreuses commandes onéreuses, sur des bureaux d'études qui n'ont pas mission d'assumer l'exigence d'impartialité au service de l'intérêt général dévolu dans le passé aux services de l'État. Un État dont nous avons vu par ailleurs quelles difficultés il avait rencontrées pour élaborer sa doctrine. Et, dans ce contexte, faut-il s'étonner si la justice peine tellement à sanctionner des fautifs se disculpant derrière des pressions multiples ? Pour un cas de condamnation (Cynthia), on ne compte plus les affaires sans suite, même après mort d'homme comme à Cuxac, mais aussi entre autres à Draguignan (Var, 2010), à La Londe (Var, 2014) ou dans les Alpes Maritimes (2015).

5.5. Passer du défensif-curatif au préventif-innovant

5.5.1. Les alternatives à l'urbanisation en zones Inondables

Le meilleur moyen de se prémunir contre les crues consisterait bien évidemment... à ne pas construire en zone inondable. Mais d'innombrables exemples contreviennent à cette règle de bon sens. Et l'expérience montre que la cause ne vient pas, en général, d'une nécessité absolue, mais de l'insuffisance, constatée, même lorsque le site a fait l'objet d'un PPRI, de la recherche de solutions alternatives. En effet, face à une volonté fondée essentiellement sur des « opportunités foncières », l'État ne dispose pas avec ce document de la connaissance du territoire communal extérieur à ses champs d'inondation. Cette situation découle du choix des techniques d'étude utilisées, fondées sur la modélisation hydraulique, qui ne peut couvrir que l'étendue de plaine alluviale reconnue comme inondable. Méconnaissant les zones non encore identifiées comme telles, le PPRI est encore plus aveugle quant à celles qui les encadrent. Aussi, lorsque la commune concernée ne dispose pas d'un document de planification élaboré, ou que son interprétation de celui-ci est insuffisante, ou encore que la pression des promoteurs est trop forte, l'État, n'étant pas en mesure de proposer des solutions alternatives à l'urbanisation à risque, ne peut que négocier l'étendue et l'organisation du projet d'urbanisation. Situation qui n'ouvre trop souvent à la concertation que la possibilité d'un « marchandage de tapis » aboutissant rarement à un choix rationnel et équilibré.

Dans ces conditions, après s'être déjà dispensé des apports de l'hydrogéomorphologie quant à la connaissance approfondie des zones inondables, l'État se prive aussi de l'éclairage que cette méthode peut fournir de surcroît en ce qui concerne les possibilités d'urbanisation alternative offertes par l'espace alluvial encadrant (figure 5.5). Il ne peut donc adosser son rôle régalien, trop souvent ressenti comme répressif par les acteurs locaux, à la proposition de solutions positives aptes à réunir des consensus.

Pourtant, des exemples concrets de réussite dans ce domaine existent depuis longtemps, tels que les résultats des expérimentations réalisées entre autres à la suite des crues de 1999 [Cos+00]. Ce constat s'applique également au cas de grandes agglomérations disposant de moyens suffisants pour pallier le désengagement de l'État, et implique de développer une analyse rationnelle du territoire, identifiant et cartographiant des sous-espaces hiérarchisés, caractérisés par différents facteurs naturels liés entre autres aux milieux physiques, biologiques, aux paysages, à l'occupation des sols, à l'historique et à la dynamique. Cette analyse, en mettant en évidence les contraintes et les potentialités, permet de proposer des scénarios d'aménagement de l'espace, de les expliciter et de les ouvrir au débat public [MCF03].

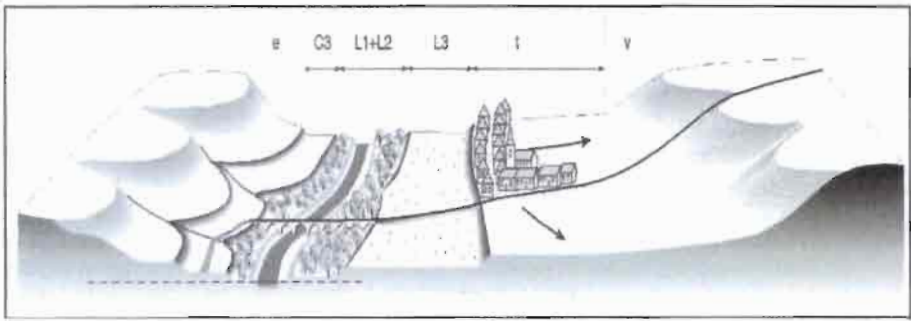


Figure 5.5. Schéma théorique de l'organisation spatiale optimale d'une vallée. L1 + L2 : zone naturelle d'intérêt écologique et paysager, ou de loisirs ; concerne aussi les pentes fortes (talus de séparation de terrasses et flancs de collines) ; L3 : zone agricole et zone d'expansion des crues (ralentissement dynamique) ; t : zone agricole urbanisable ; v : versant : zones naturelles + zones agricoles + urbanisation ?
 → : Extensions urbaines possibles hors zones inondables.

5.5.2. Mise en synergie de problématiques : prévention des inondations et économie agricole

La problématique de prévention des inondations s'accorde sans difficulté avec celle de la mise en valeur des sols cultivables, à condition de miser sur les synergies plutôt que sur les concurrences. Toutes deux sont menacées par la logique d'urbanisation extensive consommatrice d'espace, mais aussi génératrice de l'amplification du ruissellement pluvial et de la perturbation des écoulements. Certes, prévention et mise en culture ont pu se trouver en opposition dans le passé, du fait de défrichements effectués dans l'espace de liberté des cours d'eau et dans des versants exposés au ruissellement et à l'érosion des sols. Mais tous les développements récents d'une agriculture raisonnée, soucieuse de l'environnement, vont dans le sens d'une meilleure maîtrise de l'aléa inondation. Il semble que cette tendance pourrait être amplifiée en raisonnant, au-delà de la parcelle, au niveau du bassin versant.

Il peut s'agir par exemple :

- de la restauration et du développement des espaces de liberté des cours d'eau, ce qui peut conduire à défaire les travaux du passé (rectifications de tracés, recalibrages, endiguements excessifs) et à mettre en œuvre des techniques d'ingénierie écologique et environnementale, appuyées sur des démarches géomorphologiques. Cette politique, engagée depuis quelques années sur certains cours d'eau, devrait sans doute être développée sur une grande partie du réseau hydrographique. Bénéfique pour la gestion des inondations, elle l'est aussi pour l'écologie et pour l'agriculture ; elle bénéficie égale-

ment aux politiques d'aménagement des villes en insérant des espaces verts de qualité dans le tissu urbain ;

- de l'utilisation d'une partie de cet espace, en particulier en ce qui concerne le lit moyen, soit pour la production de biomasse – comme la populiculture pour la papeterie –, soit pour l'utilisation de sa capacité à assurer la dépollution tertiaire extensive des effluents de stations d'épuration urbaines ou d'unités de production animale intensive (entre autres par recyclage de l'azote) ;

- de l'utilisation de vastes tronçons de lits majeurs en tant que champs d'expansion des crues, seule solution efficace si l'on veut compenser suffisamment les effets négatifs cumulés de l'imperméabilisation des sols urbanisés, de l'amputation d'autres tronçons déjà livrés à l'urbanisation et du maintien d'une grande partie des ouvrages de protection hydraulique en service ;

- de l'utilisation de ces espaces de lits majeurs – et des lits moyens associés – pour la recharge des nappes phréatiques. Il est ainsi possible, en vallées peu aménagées, de procéder par gestion souple des inondations ou par réalisation de travaux spécifiques de ralentissement des écoulements superficiels (seuils en lit mineur, digues ou bandes forestières transversales en lit majeur). En vallées très perturbées par les aménagements, des solutions plus complexes de restauration des sols et des écosystèmes peuvent être mises en œuvre, de même que pour la reconstitution de nappes phréatiques par des barrages sous-fluviaux, pratique ancienne au Maghreb et expérimentée avec succès en France [MS90].

5.6. Vers une gestion qualitative de l'espace ?

Le désengagement de l'État au bénéfice de la décentralisation a conduit à un émiettement de la gestion de l'espace, favorisant les initiatives parcellaires et à finalités court-termistes. S'appuyant sur la mobilisation de moyens techniques et économiques en croissance indéfinie, cette évolution a conduit à privilégier les logiques quantitatives en substitution de démarches qualitatives nécessitant plus de réflexions et de concertations, mais mieux adaptées à la prise en compte de la complexité des milieux naturels.

Dans ce contexte, et malgré les preuves irréfutables de sa pertinence, l'hydrogéomorphologie a été marginalisée. Le refus implicite de stratégies modulées d'aménagement a conduit au regain des solutions fondées sur des objectifs de protection et de réparation, bien que certaines évolutions en cours, non maîtrisées (urbanisation extensive) ou non maîtrisables (changement climatique) tendront à les rendre toujours plus inadaptées dans l'avenir.

Pourtant, les connaissances accumulées et les expérimentations réalisées en grand nombre montrent qu'il est tout à fait possible d'envisager d'autres orientations pour l'aménagement et la gestion des territoires. Dans cette perspective, prévention des

inondations, gestion agraire raisonnée et préservation-restauration des milieux naturels, relèvent de problématiques similaires ; leur mise en synergie passe par des prises en compte rationnelles, de type géosystémique, des milieux fluviaux et littoraux.

Les changements politico-administratifs décidés récemment, affirmant le rôle des régions et instaurant des entités métropolitaines de taille suffisante, devraient permettre de relayer enfin l'action de l'État au bénéfice de l'ensemble de la collectivité.

5.7. Bibliographie

- [Cos+00] M. COSPEN, A. LIGER, J.-L. DELGADO, S. BASSUEL et M. MASSON. *Propositions de variantes d'aménagement après les inondations de Novembre 1999 – Communes de Durban et de Villeneuve les Corbières (Aude)*. Montpellier : DDE de l'Aude, 2000.
- [GG99] G. GARRY et E. GRASZK. *Plans de prévention des risques naturels : risques d'inondation*. Guides. Paris : La Documentation française, 1999.
- [Gou14] D. GOUTX. « Les leçons de l'incorporation de l'expertise hydrogéomorphologique dans la doctrine française de prévention des risques d'inondation ». Dans *Vertigo - la revue électronique en sciences de l'environnement* 14 (2 9/2014).
- [Mas03] M. MASSON. *Retour d'expérience-Crues de Novembre 1999 dans l'aude, l'Hérault, les Pyrénées Orientales et le Tarn*. Aix en Provence : CETE Méditerranée, 2003.
- [Mas08] M. MASSON. « Formations superficielles et aménagement global ». Dans *LES FORMATIONS SUPERFICIELLES, Genèse — Typologie — Classification — Paysages et environnement — Ressources et risques*. Sous la dir. d'Y. DEWOLF et G. BOURRIÉ. Paris : Ellipses, 2008. Chap. 33, p. 775–798.
- [MCF03] M. MASSON, M. COSPEN et G. FAURE-VASSAL. *Méthode systématique à base géomorphologique au service d'un Aménagement Durable du Territoire*. Aix en Provence : CETE Méditerranée, 2003.
- [MGB96] M. MASSON, G. GARRY et J.-L. BALLAIS. *Cartographie des zones inondables*. Paris : La Documentation Française – Ministère de l'Environnement – Ministère de l'Équipement, 1996.
- [MPF01] M. MASSON, C. PRUNET et J. FOUQUE. *Élaboration d'Atlas de zones inondables par des techniques d'analyse hydrogéomorphologique — Termes de référence du C.C.T.P relatif à la réalisation des Atlas*. Paris, 2001.

- [MS80] M. MASSON et J. de SAINT-SEINE. Essai de cartographie des zones inondables par photo-interprétation. Rapport. Paris : Ministère de l'Équipement, 1980.
- [MS90] M. MASSON et J. SEGUIER. Réaménagement du lit moyen du Gardon d'Anduze (Gard) et expérimentation d'un écran hydrogéologique. Rapport Communauté Européenne (DGXI). Montpellier : 1990–1994.
- [Mon14] A. MONTANÉ. L'approche hydrogéomorphologique : pratiques, valorisations et développement d'une méthode de cartographie des zones inondables. Thèse de doctorat. Université Paul Valéry Montpellier III, 2014.

Liste des auteurs

Phillipe BELTRAME
UMR – Université d'Avignon
et des pays de Vaucluse

Guilhem BOURRIÉ
Académie d'Agriculture de France
Avignon

Ary BRUAND
Université d'Orléans
Académie d'Agriculture de France
Orléans

Yves COQUET
Institut des sciences de la Terre
et de l'Environnement
Université d'Orléans

Claude DOUSSAN
UMR – INRA
Avignon

André MARIOTTI
Université Pierre et Marie Curie
Paris

Marcel MASSON
Cerema
Aix-en-Provence

Loïc PAGÈS
UR – INRA
Plantes et systèmes de cultures Horticoles
Avignon

Index

A

activité, 30, 31
 coefficient d', 32, 34
Al, 20, 29, 40
angle de contact, 60
 d'avancée, 71
 de recul, 71
 hystérésis de l', 72
anhydrite, 45
aquaporines, 115, 118
architecture racinaire, 100

B, C

bassin endoréique, 43
calcite, 44
capacité
 au champ, 94
 de rétention, 81
capillarité, 59
charges partielles, 23
compactage, 105
conductivité hydraulique, 133
cruie, 157
 centennale, 158
 de référence, 158
 exceptionnelle, 159
 millénaire, 158
 zone d'expansion, 169

D, E

démouillage spinodal, 68
digitation, 72, 146
 visqueuse, 73
dolomite, 45
écoulement préférentiel, 83, 86, 129-
 150
effet de serre, 15
électronégativité, 23
embolisme, 118
énergie libre de Gibbs, 9
équation
 de convection-dispersion, 136
 de Richards, 133

F, G

Fe, 29
film précurseur, 69
fonctionnelle de la densité, 18, 23
force ionique, 33
forces de van der Waals, 61
gibbsite, 40, 42
gypse, 44

H, I

halite, 45
Hamaker, constante de, 66

Heinrich, événements de, 19
 hydrophobicité, 29, 82
 sous-critique, 65, 86
 hypoxie, 106
 inondation, 155-176

K, L

kaolinite, 40, 42
 lit
 majeur, 161
 mineur, 161
 moyen, 161
 loi
 d'action de masses, 31
 de Buckingham-Darcy, 131
 de Darcy, 98, 129
 de Darcy-Richards, 82
 de Debye-Hückel, 35
 de Fick, 135
 de Jurin, 77
 de Laplace, 62
 de Poiseuille, 99, 135
 de Young-Dupré, 64

M

magnésite, 45
 mirabilite, 45
 modèle
 à double perméabilité, 149
 de Pitzer, 36
 de réseau, 46
 HYDRUS-1D, 150
 MACRO, 150
 MIM, 148
 MURF, 150
 MURT, 150
 Phreeqc, 38
 SIT, 37
 TRANSMIT, 150

mouillabilité, 29, 59-91
 mouillage pseudopartiel, 70

N, O

natron, 45
 olation, 23, 28
 orbitales moléculaires, 13
 oxolation, 23

P

pe, 10
 percolation, seuil de, 17
 pF, 49, 79
 pH, 10
 phosphore, 52
 playa, 44
 point de flétrissement, 50, 81
 permanent, 94
 porosité, 94
 potentiel
 chimique, 9, 23, 30
 gravitaire, 132
 hydrique, 49, 132
 ionique, 19
 matriciel, 48, 50, 94, 132
 osmotique, 29, 50
 pression
 capillaire, 79
 de disjonction, 65, 66

R

rhizosphère, 98, 106
 risque(s)
 majeur, 157
 plan
 de prévention des, 160, 172
 d'exposition aux, 159

S

SAR, *Sodium Adsorption Ratio*, 51

sebkha, 44

Si, 29, 42

sidérophores, 52

sol salé, 43

surface

hydrophile, 64

hydrophobe, 64

T, U, V

tension de surface, 61

thénardite, 45

urbanisation, 155

voie

apoplasmique, 115

symplasmique, 115

Sommaires des autres volumes de la série

Volume 1 – Les sols au cœur de la zone critique : fonctions et services

Chapitre 1. Les sols au cœur de la zone critique

Chapitre 2. Connaître les sols pour mieux les gérer : un système d'information national sur les sols

Chapitre 3. Les sols et la régulation du cycle de l'eau

Chapitre 4. Sols réacteurs bio-physico-chimiques

Chapitre 5. Les sols, des biosystèmes habitats et réserves de biodiversité

Chapitre 6. Les sols, facteur de la production végétale : les agro-écosystèmes

Chapitre 7. Les sols forestiers, spécificités et durabilité

Chapitre 8. Sols et énergie

Chapitre 9. Les sols, matériaux et supports d'infrastructures

Chapitre 10. Dimensions culturelles des sols

Chapitre 11. Mémoires environnementales et sociétales des sols

Chapitre 12. Un point de vue mésologique

Volume 2 – Les sols au cœur de la zone critique : enjeux de société

Partie 1. Local et global

Chapitre 1. La bonne gestion des sols agricoles, un enjeu de société

Chapitre 2. Un nouveau « Grand Jeu » autour des terres arables du monde ?

Partie 2. Quelles gestions durables ?

Chapitre 3. Le sol, étrange objet de droit

Chapitre 4. Quelle place pour le sol dans la conception et la gestion de systèmes agricoles durables ? Le point de vue d'un agronome

Partie 3. Démarches territoriales

Chapitre 5. Gouvernance en commun de la qualité des sols, une dynamique complexe et multiacteurs

Chapitre 6. Instrumenter le dialogue vers le codiagnostic : démarches de progrès

Chapitre 7. Les sols en tant que communs territoriaux. Un point de vue paysagiste

Volume 4 – Les sols au cœur de la zone critique : qualité de l'eau

Chapitre 1. Qualité de l'eau dans les sols

Chapitre 2. L'irrigation, la qualité de l'eau et des sols

Chapitre 3. La régulation du transfert du phosphore

Volume 5 – Les sols au cœur de la zone critique : dégradation et réhabilitation

Chapitre 1. Caractérisation de l'état des sols

Chapitre 2. L'encroûtement superficiel des sols et la récolte du ruissellement

Chapitre 3. Érosion et principes de conservation des sols

Chapitre 4. Acidité et acidification des sols

Chapitre 5. Salinisation des sols et gestion des sols salés

Chapitre 6. Pollutions métalliques

Chapitre 7. Pollutions organiques et réhabilitation des sols

Chapitre 8. Les sols urbains : artificialisation et gestion

Chapitre 9. Le recyclage des produits résiduels organiques en contexte tropical

Volume 6 – Les sols au cœur de la zone critique : écologie

Chapitre 1. La vie dans les sols : du découpage taxonomique à l'intégration écologique

Chapitre 2. Diversité des mécanismes impliqués dans les interactions écologiques du sol

Chapitre 3. Biodiversité et fonctionnement écologique des sols

Chapitre 4. Interactions plantes/micro-organismes dans la rhizosphère

Chapitre 5. Interactions entre le sol et la végétation : structure des communautés de plantes et fonctionnement du sol

Chapitre 6. La faune du sol : déterminants de la structure des communautés et impacts sur le fonctionnement du sol

Chapitre 7. Écologie moléculaire des organismes du sol : le cas des vers de terre

Chapitre 8. Rétroactions dans les sols : évidences et implications théoriques

Chapitre 9. Actions et rétroactions : conséquences pour la gestion des sols

LES SOLS

Série coordonnée par Christian Valentin

Cet ouvrage invite à regarder différemment deux objets trop banals : les sols et l'eau. L'eau possède des propriétés tout à fait extraordinaires, qui sont à la base de la vie elle-même. Sans eau, pas de vie, mais sans les sols, pas de vie terrestre ! L'interaction entre sols et eau est donc fondatrice de l'habitabilité des surfaces émergées de la Terre.

Les sols au cœur de la zone critique 3 est consacré à la circulation de l'eau dans les sols. Les sols orientent le devenir de l'eau par leurs propriétés : mouiller ou non les sols, être absorbée par les plantes, s'infiltrer ou ruisseler continument ou suivant des écoulements préférentiels, se concentrer ou non dans certaines parties des vallées lors de crues et provoquer ou non des inondations, dont le caractère catastrophique résulte bien souvent de l'absence ou de l'insuffisance de mesures de prévention.

L'ouvrage montre ainsi en quoi les relations entre l'eau, la vie et les sols sont beaucoup plus qu'une simple suite d'interactions ou de phénomènes aux interfaces, et constituent un système.

Le coordonnateur

Guilhem Bourrié est pédologue et géochimiste, membre de l'Académie d'agriculture de France. Il a travaillé sur la qualité de l'eau dans les sols en Bretagne, en Provence, en Algérie, au Brésil, au Chili et au Mexique.

ISTE
editions

