



**HAL**  
open science

# Etude des mécanismes hydrologiques et biogéochimiques de la recharge des nappes à surface libre

C. Legout

► **To cite this version:**

C. Legout. Etude des mécanismes hydrologiques et biogéochimiques de la recharge des nappes à surface libre. Hydrologie. Université Rennes 1, 2005. Français. NNT: . tel-00130462

**HAL Id: tel-00130462**

**<https://theses.hal.science/tel-00130462>**

Submitted on 23 Mar 2007

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

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

**Introduction et chapitre 1 de la THÈSE <sup>1</sup>**

présentée

**DEVANT L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

pour obtenir

le grade de : **DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

**Mention : Sciences de la Terre**

**PAR**

**Cédric LEGOUT**

Équipe d'accueil : UMR INRA / Agrocampus - Sol Agronomie Spatialisation - Équipe DEBA -

École Doctorale : Sciences de la Matière

Composante universitaire : UFR Structure et Propriétés de la Matière

**TITRE DE LA THÈSE :**

**Étude des mécanismes hydrologiques et biogéochimiques  
de la recharge des nappes à surface libre**

Soutenue le 13 décembre 2005 devant la commission d'examen composée de :

Marnik VANCLOOSTER	Pr. UCL Louvain La Neuve	Rapporteur
Jean Luc PROBST	Pr. ENSA Toulouse	Rapporteur
Liliana DI PIETRO	DR INRA Avignon	Examinatrice
Pierre RIBSTEIN	Pr. Univ. Paris VI	Examinateur
Luc AQUILINA	Pr. Univ. Rennes 1	Co-directeur de thèse
Jérôme MOLENAT	CR INRA Rennes	Co-directeur de thèse

<sup>1</sup>Vous consultez ici l'introduction générale et le chapitre 1 "La recharge des nappes libres" d'une thèse en 6 chapitres.



## **Avant-propos**

Ce mémoire de thèse a été réalisé à l'UMR INRA/Agrocampus Sol Agronomie Spatialisation de Rennes. Il est le résultat d'un travail initié en janvier 2003 et mené en collaboration entre deux unités de recherche de l'Institut Fédératif de Recherche CAREN (Centre Armoricaïn de Recherche en ENvironnement) : l'UMR INRA/Agrocampus Sol Agronomie Spatialisation de Rennes et l'UMR CNRS-Université de Rennes 1 Géosciences Rennes. La co-direction de cette thèse a été assurée par Luc AQUILINA (professeur de l'Univeristé de Rennes 1) et Chantal GASCUEL-ODOUX (directrice de recherche à l'UMR SAS Rennes), l'encadrement par Jérôme MOLENAT (chargé de recherche à l'UMR SAS Rennes).

Cette thèse a bénéficié d'une bourse du conseil régional de la Bretagne et d'un financement par le programme de recherche ECCO-PNRH (Projet SONATE).

Le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit dans le cadre de l'Observatoire de Recherche en Environnement AgrHys dont la question centrale est le temps de réponse des agrohydrosystèmes.

L'avancement des travaux a été suivi par un comité de pilotage composé de L. DI PIETRO (directrice de recherche à l'INRA Avignon), T. BARIAC (directeur de recherche à l'UMR BIOEMCO Paris Grignon), P. MARMONIER (professeur à l'Université de Rennes 1), P. MEROT (directeur de recherche à l'UMR SAS Rennes) et C. GRIMALDI (chargée de recherche à l'UMR SAS Rennes).



## Résumé

Ce travail vise à étudier les mécanismes hydrologiques et biogéochimiques de la recharge des nappes à surface libre. La recharge des nappes à surface libre est un maillon essentiel dans le cycle hydrochimique des bassins versants sur socle. Avant d'être transférés de la nappe vers le réseau hydrographique, les solutés transitent dans la zone non saturée constituée de sol et d'altérite. Nous nous intéressons aux solutés anioniques et plus particulièrement aux nitrates compte tenu des enjeux environnementaux que revêt la pollution diffuse azotée.

Les mécanismes hydrologiques et biogéochimiques de la recharge des nappes ont été caractérisés et étudiés en conditions naturelles sur le bassin versant de Kerbernez sur l'ensemble du continuum zone non saturé / zone de fluctuation de nappe / zone saturée en permanence, par modélisation numérique sur un versant théorique et par traçage sur une colonne d'arène granitique. L'activité bactérienne dans la zone non saturée profonde a été quantifiée par expérimentations en batch.

Les observations faites dans la nappe à Kerbernez montrent que si les concentrations sont très stables en profondeur, elles présentent de fortes variations en surface à l'échelle de l'année hydrologique, particulièrement dans la zone de fluctuation de nappe. La zone de fluctuation de nappe est une zone active de mélange entre des eaux d'origine et d'âge différents, et où des transferts latéraux rapides peuvent avoir lieu. L'inaptitude des modèles classiques de transfert (Convection-Dispersion et Mobile-Immobile) à reproduire les traits caractéristiques des variations chimiques dans la zone de fluctuation de nappe a été montrée, confirmant la nécessité de prendre en compte l'hétérogénéité des écoulements. Ainsi, nous proposons une représentation du milieu sous forme de deux compartiments de porosité mobile, un lent et un rapide, expliquant l'origine des fortes variations chimiques intra-annuelles dans la zone de fluctuation de nappe. Les courbes d'élution en sortie de colonne au laboratoire montrent que la dispersion des solutés augmente en régime de fluctuation de nappe par rapport aux régimes d'écoulement stationnaire. Ces fortes dispersions seraient le résultat de l'activation alternée de chacun des deux compartiments de porosité mobile, activation contrôlée par le degré de saturation du milieu. Les variations inter-annuelles des concentrations en conditions naturelles dans la zone non saturée nous ont conduit à définir un troisième compartiment de porosité immobile échangeant par diffusion avec les autres compartiments de porosité. Nous avons par ailleurs montré à partir de l'analyse des concentrations mesurées sur le terrain et dans les incubations au laboratoire que de la dénitrification hétérotrophe se produisait dans la zone non saturée profonde. Le compartiment immobile de la porosité serait le lieu de cette dénitrification.

**Mots clés :** Bassin versant, nappe, solutés, nitrates, transferts, dénitrification, traçage, courbes d'élution, modèle convection-dispersion, mobile-immobile.

## Abstract

This study analyses the hydrological and biogeochemical mechanisms responsible for shallow groundwater recharge. Groundwater recharge is a key process in the hydrochemical cycle of catchments. Solutes exhibit various transit times in the vadose zone before being exported from groundwater to the river. Because nitrate pollution has become important in regions of intensive agriculture, this study focuses on nitrate transfer to the groundwater.

The hydrological and biogeochemical mechanisms responsible for groundwater recharge were analysed from an experimental approach in the Kerbernez catchment along a vadose zone / water table fluctuation zone / permanently saturated zone continuum, from a numerical analysis performed on a theoretical catchment and from laboratory chemical tracer experiments on a weathered granite column. The bacterial activity occurring in the deep unsaturated zone was quantified from batch experiments and from soil natural concentrations.

The field observations show a steadiness of the concentrations in the permanently saturated zone, whereas a high chemical variability was observed in the water table fluctuation zone. Hence, the water table fluctuation zone is a highly reactive zone, characterised by mixing between waters of different origin and variable age, and where lateral flows could transfer solutes downslope rapidly. Numerical analysis showed that classical Convection-Dispersion and Mobile-Immobile models were not able to reproduce such variations of the concentrations in the water table fluctuation zone, confirming that a dual permeability model was required. According to the high variations of the concentrations, we have proposed a model with two mobile porosity compartments, a slow-mobile one and a rapid-mobile one, different from one another by the velocities at which they transfer solutes. These latter were also responsible for the high solute dispersion observed in the breakthrough curves of the column during transient flow experiments with a fluctuating water table as compared to the steady-state unsaturated flow experiments. The implication of each of the two mobile porosity compartments in mass solute transfer is controlled by the water content. To explain the long term variations of the chloride concentrations in the field unsaturated zone, we have defined a third immobile porosity compartment exchanging solutes with the other porosity compartments by diffusion. The laboratory bacterial activity measurements and the weathered granite natural concentrations showed that heterotrophic denitrification processes occur in the deep unsaturated zone. This denitrification could be localised in the immobile porosity compartment.

**Keywords :** Catchment, groundwater, solutes, nitrate, transfer, denitrification, tracer, breakthrough curves, model convection-dispersion, mobile-immobile.

## Remerciements

L'écriture des remerciements signe la fin de cette étape qu'est la thèse. Lorsque cette étape s'est avérée enrichissante et plaisante, on repousse et on repousse le moment de leur écriture, synonyme de fin. En même temps, on ressent l'envie de figer par écrit au plus vite l'ensemble des remerciements verbaux disséminés çà et là tout au long de la thèse à bon nombre de collaborateurs impliqués dans ce travail. Les remerciements sont en effet le moyen le plus efficace de montrer qu'un mémoire de thèse est le résultat d'un travail d'équipe qui aboutit uniquement parce qu'un grand nombre de personnes y ont contribué.

Je tiens tout d'abord à remercier les personnes qui ont suivi de près ces trois années de travail. Merci à C. Gascuel-Odoux de m'avoir accueilli dans le laboratoire de l'UMR Sol Agronomie Spatialisation de Rennes ainsi qu'à L. Aquilina d'avoir assuré la direction de cette thèse. Luc, j'en profite pour te remercier de m'avoir offert la possibilité de donner des cours à l'Université de Rennes 1. Ce travail a été dirigé et encadré au quotidien par J. Molénat : un grand merci Jérôme pour ta disponibilité, tes conseils toujours très pertinents tout au long de la réalisation de ce travail ainsi que ton aide généreuse tant sur le terrain qu'au laboratoire, notamment durant les longues nuits passées à prélever des échantillons d'eau devant la colonne...

Que P. Marmonier, S. Lefebvre et N. Josselin de l'UMR ECOBIO Rennes soient remerciés pour leur participation au travail de caractérisation des activités bactériennes.

Concernant les analyses réalisées au sein du pôle analytique de l'UMR SAS Rennes, merci à Y. Fauvel pour la rigueur et la rapidité dans toutes les analyses en chromatographie. Merci également à Laurence et Béatrice. Une bonne partie des analyses d'échantillons d'eau prélevés sur la colonne a été réalisée à Géosciences Rennes et je tiens à remercier vivement O. Hénin et P. Petitjean pour tout ce travail effectué en un temps record.

La caractérisation des mécanismes de transfert sur le terrain n'aurait pu aboutir sans le travail de maintenance et de suivi des dispositifs expérimentaux que M. Fauchoux assure sur le bassin versant de Kerbernez. Merci Mickaël pour tous ces bons moments passés ensemble à Kerbernez.

Un grand merci également à Y. Hamon, sans qui l'édifice qu'est la colonne n'aurait jamais pu être arrosé. Merci Yannick pour ton aide précieuse et tous ces longs mais bons moments passés à concevoir, bricoler, démonter, remonter ou améliorer le dispositif expérimental. Les conseils de L. Di Pietro et J.C. Gaudu de l'INRA d'Avignon ainsi que ceux de C. Kao, J. Tournebize, F. Birgand et C. Chaumont du CEMAGREF d'Antony ont été pour nous très bénéfiques. Nous avons ainsi évité pas mal d'erreurs de "débutants" dans l'élaboration du dispositif et du protocole. Pour ce temps que vous

nous avez consacré et qui nous en a fait gagné énormément, merci. Même si nous avons essayé de rendre ce dispositif le plus automatique possible, les expérimentations de traçage sur colonne restent néanmoins très demandeuses en personnel devant se relayer 24 h sur 24. Merci donc à toutes et tous qui ont participé aux expérimentations à prélever des milliers d'échantillons d'eau : Armelle, Françoise, Monique, Geneviève, Rémy, les Yannicks, Sylvain, Nicolas, Marcel, Jordy, Catherine, Zhara, Chantal, Philippe, Youssef, Luc, Bruno, Julie.

Je tiens également à remercier tous les jeunes chercheurs du laboratoire responsables pour partie de la bonne ambiance qui règne dans cette unité, particulièrement Stéphane avec qui j'ai avancé en parallèle, mais également tous ceux qui étaient déjà là avant mon arrivée, Mathieu, Guénola, Charlotte, Valérie, Samuel, Florent, Marc, ceux de passage à Rennes, Brice, Hamouda, Zacharia et puis ceux pour qui ça continue, Julie, Luc, Bruno, Olivier...la relève quoi !

J'espère n'oublier personne... auquel cas veuillez m'en excuser, voire me le faire savoir !!!

A ces remerciements "professionnels", j'ajouterai mes plus sincères remerciements à mes parents pour leur dévouement et le grand intérêt qu'ils ont toujours porté au déroulement de mon travail. A mon frère Arnaud, je lui souhaite un déroulement de thèse aussi bon qu'il a pu être pour moi.

Enfin, un énorme merci à Caroline qui a su m'attendre patiemment et passionnément à 600  
k i l o m è t r e s  
durant ces trois années.

# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>1</b>
<b>Introduction</b>	<b>5</b>
<b>1 La recharge des nappes libres</b>	<b>11</b>
1.1 Définitions . . . . .	13
1.2 Mécanismes hydrologiques . . . . .	13
1.3 Les réactions biogéochimiques . . . . .	15
1.4 Continuum zone non saturée / nappe . . . . .	16
1.4.1 A la surface de la nappe . . . . .	17
1.4.2 Dans la frange capillaire . . . . .	18
1.5 Conclusion . . . . .	20
<b>2 Description du site, matériels et méthodes</b>	<b>21</b>
2.1 Introduction . . . . .	23
2.2 Description du bassin versant de Kerbernez . . . . .	23
2.2.1 Climat . . . . .	24
2.2.2 Géologie et pédologie . . . . .	25
2.2.3 Occupation du sol . . . . .	27
2.3 Le site d'étude de la recharge . . . . .	28
2.3.1 Agronomie . . . . .	28
2.3.2 Caractérisation du sol et de l'arène . . . . .	29
2.3.2.1 Description morphologique . . . . .	29
2.3.2.2 Distributions granulométriques et densités . . . . .	30
2.3.3 Suivi hydrodynamique . . . . .	32
2.3.3.1 Zone non saturée . . . . .	32
2.3.3.2 Nappe . . . . .	35

2.3.4	Suivi hydrochimique . . . . .	36
2.3.4.1	Echantillonnage . . . . .	36
2.3.4.2	Expérimentations de traçage . . . . .	38
2.3.4.3	Analyses . . . . .	39
<b>3</b>	<b>Transferts de solutés</b>	<b>41</b>
3.1	Summary . . . . .	43
3.2	Introduction . . . . .	44
3.3	Materials and methods . . . . .	45
3.3.1	The Kerbernez catchment . . . . .	45
3.3.2	The experimental arrangement . . . . .	48
3.3.3	Tracer experiments . . . . .	49
3.4	Results . . . . .	50
3.5	Discussion . . . . .	56
3.5.1	Pathway and velocity of transfer in the variably saturated weathered granite .	56
3.5.2	Chemical variations in the zone of water table fluctuations . . . . .	59
3.5.2.1	Period (a) - water-table rise . . . . .	59
3.5.2.2	Period (b) - high piezometric levels . . . . .	61
3.5.2.3	Period (c) - water-table fall . . . . .	62
3.5.3	Seasonal hydrochemical behaviour at the hillslope scale . . . . .	62
3.6	Conclusion . . . . .	64
3.7	Implications à l'échelle du versant . . . . .	65
<b>4</b>	<b>Réactivité biogéochimique</b>	<b>69</b>
4.1	Summary . . . . .	71
4.2	Introduction . . . . .	72
4.3	Materials and methods . . . . .	73
4.3.1	The Kerbernez catchment . . . . .	73
4.3.2	Water chemistry in the soil and weathered granite . . . . .	73
4.3.3	Bacterial activity measurement . . . . .	75
4.3.4	Hydrolasic activity . . . . .	76
4.3.5	Potential nitrification . . . . .	76
4.3.6	Potential denitrification . . . . .	77

4.3.7	Batch experiments . . . . .	77
4.4	Results . . . . .	78
4.4.1	Water chemistry of soil and weathered granite . . . . .	78
4.4.2	Bacterial activities . . . . .	78
4.5	Discussion . . . . .	84
4.5.1	Does denitrification occur in weathered granite ? . . . . .	84
4.5.2	Type of denitrification . . . . .	88
4.5.3	Factors controlling denitrification in the field . . . . .	89
4.6	Conclusion . . . . .	91
4.7	Synthèse et réflexions sur l'approche terrain . . . . .	92
4.7.1	Incertitudes sur les cinétiques de dénitrification . . . . .	92
4.7.2	Où et quand les processus biogéochimiques ont ils lieu ? . . . . .	96
<b>5</b>	<b>Analyse des variations chimiques de la nappe par analyse numérique</b>	<b>99</b>
5.1	Introduction . . . . .	101
5.2	Matériel et méthodes . . . . .	102
5.2.1	Modèle d'écoulement et de transfert de solutés . . . . .	102
5.2.2	Discrétisation spatio-temporelle . . . . .	103
5.2.3	Conditions aux limites et initiales . . . . .	103
5.2.4	Caractéristiques physiques et hydrodynamiques du milieu . . . . .	105
5.2.5	Estimation des variations chimiques de la nappe . . . . .	106
5.3	Résultats . . . . .	107
5.3.1	Hydrologie . . . . .	107
5.3.2	Variations des concentrations . . . . .	109
5.3.2.1	Dans la zone de fluctuation de nappe . . . . .	109
5.3.2.2	Dans la zone saturée en permanence . . . . .	110
5.4	Discussion . . . . .	112
5.4.1	Origine des variations intra-annuelles des concentrations simulées . . . . .	112
5.4.2	Cohérence entre modèle et terrain . . . . .	112
5.4.2.1	Variations des concentrations dans la zone de fluctuation de nappe . . . . .	113
5.4.2.2	Propagation des variations de concentrations . . . . .	115
5.5	Conclusion . . . . .	117

<b>6</b>	<b>Analyse des mécanismes de transfert par traçage sur colonne</b>	<b>119</b>
6.1	Introduction . . . . .	121
6.2	Le banc expérimental : conception et description . . . . .	121
6.2.1	La colonne . . . . .	122
6.2.1.1	Dimensionnement . . . . .	122
6.2.1.2	Remplissage . . . . .	122
6.2.2	Les conditions aux limites . . . . .	124
6.2.2.1	L'apport d'eau . . . . .	124
6.2.2.2	Débit de sortie . . . . .	124
6.2.3	Suivi des variables hydriques . . . . .	125
6.2.4	Suivi du traceur . . . . .	127
6.3	Description des expérimentations . . . . .	128
6.3.1	Caractérisation hydrodynamique . . . . .	128
6.3.2	Protocole . . . . .	129
6.3.2.1	Hydrodynamique . . . . .	129
6.3.2.2	Traçage . . . . .	130
6.4	Résultats . . . . .	131
6.4.1	Hydrodynamique . . . . .	131
6.4.2	Traçage . . . . .	133
6.4.2.1	Bilans de masse . . . . .	133
6.4.2.2	Courbes d'éluion en sortie . . . . .	134
6.4.2.3	Concentrations à l'intérieur de la colonne . . . . .	137
6.5	Discussion . . . . .	140
6.5.1	En régime stationnaire . . . . .	140
6.5.2	En régime de fluctuation de nappe . . . . .	141
6.6	Conclusion . . . . .	146
	<b>Conclusion</b>	<b>147</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>167</b>
	<b>Table des figures</b>	<b>169</b>
	<b>Liste des tableaux</b>	<b>179</b>

# **Introduction générale**



Un grand nombre de questions subsistent sur la possibilité d'atteindre dans les zones fortement anthropisées un bon état des eaux en 2015, objectif de la directive cadre européenne. En effet, dans les régions où une agriculture intensive s'est développée depuis les années 1960, on observe une forte contamination des nappes peu profondes en éléments solubles comme les nitrates. Cette dégradation de la qualité des eaux se répercute sur les eaux de surface et se traduit par un dépassement des normes de potabilité ainsi que par l'eutrophisation des rivières et du littoral. Le principal enjeu réside dans l'amélioration de la compréhension des relations entre occupation du sol et qualité des eaux souterraines et de surface.

Les travaux menés dans des régions à climat tempéré humide comme la Bretagne ont montré que la nappe superficielle est un des éléments clé du cycle hydrologique des petits bassins versants. Les suivis des bassins versants de Kervidy-Naizin depuis 1992 et de Kerbernez depuis 1997 montrent que l'exportation des solutés vers la rivière s'effectue par l'intermédiaire des nappes libres (Dia et al., 2000; Molénat, 1999; Martin, 2003). Ces nappes se développent au dessus de la roche mère dans les altérites ainsi que dans les horizons de sol pour les zones de bas-fond. La surface de ces nappes est peu profonde (0 à 2 m dans les bas-fonds et de 2 à 9 m dans les versants). Elles ont une forte réactivité aux pluies en hiver. Un évènement pluvieux d'une trentaine de millimètres peut ainsi engendrer une montée de nappe de plus de 10 cm en 36 heures. Au cours d'un cycle hydrologique, l'amplitude de fluctuation de la surface de la nappe peut dépasser 9 m en sommet de versant.

Les suivis hydrochimiques réalisés dans la nappe en profondeur ont montré que les concentrations en solutés varient peu dans le temps (Dia et al., 2000; Molénat et al., 2002; Martin, 2003). Par contre, la chimie de cette nappe apparaît très structurée le long du versant, les concentrations décroissant de l'amont vers l'aval. La nappe a ainsi pu être découpée spatialement en trois compartiments ayant une signature propre mais stable dans le temps (Martin et al., 2004a). Des simulations numériques en accord avec cette compartimentation ont permis d'expliquer correctement les variations saisonnières des concentrations en nitrate dans la rivière (Martin, 2003). Néanmoins un paradoxe subsiste quant à la stabilité chimique des nappes. D'un point de vue hydrologique, les nappes sont très réactives au signal d'entrée pluie alors qu'en terme de chimie, la très forte variabilité spatiale et temporelle des concentrations en solutés dans les premiers horizons de sol se traduit par une stabilité des concentrations dans la nappe à l'échelle de l'année. La variabilité des concentrations en éléments solubles dans les horizons de sol s'explique par la combinaison de processus physico-chimiques (minéralisation, immobilisation, adsorption, désorption, prélèvements racinaires), des facteurs anthropiques (fertilisation, travail du sol), ainsi que des facteurs hydriques (pluie, évapotranspiration). Du fait de l'absence

d'observations tout au long du continuum sol / nappe, il est difficile d'expliquer à la fois la stabilité des concentrations dans la nappe au cours du cycle hydrologique et l'augmentation très progressive des concentrations en nitrates en profondeur dans la nappe (Ruiz et al., 2002).

Au delà de notre région d'étude, la question sur les transferts d'eau et de solutés dans les sols et les nappes des bassins versants sur socle est actuellement très présente en hydrologie de sub-surface (Kirchner, 2003; McDonnell, 2003; Burt and Pinay, 2005). Il ressort de ces études que les chemins de l'eau et la distribution des temps de transfert dans ces bassins versants sont encore difficile à prédire.

La présentation du contexte environnemental et scientifique de ce travail montre que dans la chaîne qui relie la zone source des éléments solubles à la contamination des eaux de surface, les transferts de la nappe vers la rivière sont bien documentés mais un maillon essentiel qu'est la recharge l'est beaucoup moins. Notre objectif est d'étudier les mécanismes hydrologiques et l'activité bactérienne contrôlant les flux de solutés vers la nappe à surface libre et fluctuante. L'hypothèse que nous posons est que les fluctuations de nappe seraient un facteur de mélange et de dispersion des solutés et qu'elles pourraient également influencer l'activité bactérienne. Au regard du contexte environnemental breton que nous avons rapidement dressé, nous nous sommes particulièrement intéressé aux nitrates. Notre démarche a consisté à étudier les mécanismes dans le continuum sol / zone non saturée / nappe sans découpler l'étude de chacune de ces zones. Nous nous sommes posé trois questions majeures :

1. Comment évolue la variabilité des concentrations avec la profondeur sur l'ensemble d'un continuum vertical ? La stabilité chimique de la nappe a été observée en profondeur dans la zone saturée en permanence mais aucun suivi hydrochimique permettant d'identifier des types d'écoulement n'a été effectué dans la zone non saturée ni dans la zone de fluctuation de nappe.
2. Quels sont les rôles et facteurs de contrôle de la dispersion des solutés ? Les milieux poreux hétérogènes sont considérés comme très dispersifs vis à vis des solutés transportés par l'eau. On sait notamment que la dispersion est très dépendante de la géométrie du milieu, des conditions d'écoulement et de l'échelle d'observation. Dans le contexte hydrologique étudié ici, l'épaisseur importante de la zone de fluctuation de nappe est susceptible de générer une forte dispersion.
3. Existe-t-il une réactivité biogéochimique au delà des 50 premiers centimètres de sol ? On considère généralement dans la littérature qu'au delà de cette zone, les solutés ne sont pas affectés par des réactions biogéochimiques hétérotrophes, faute d'observations à ce sujet.

Ce mémoire se compose de six chapitres. Le premier dresse une synthèse rapide des études générales sur la recharge des nappes et se focalise sur les études portant sur les mécanismes hydrologiques et biogéochimiques dans l'ensemble du continuum zone non saturée / nappe. Les chapitres 2, 3 et 4

rapportent les résultats obtenus à partir des observations hydrologiques et hydrochimiques de terrain. Dans le second chapitre, nous présentons le site d'étude ainsi que le dispositif expérimental. Les mécanismes de transfert identifiés sur le terrain sont mis en relation avec la chimie de la nappe dans le chapitre 3. Le quatrième chapitre présente les mesures d'activité bactérienne, notamment l'activité dénitrifiante, existant dans le continuum sol / zone non saturée profonde. Les deux derniers chapitres correspondent à des approches plus conceptuelles de modélisation et d'expérimentations au laboratoire. Une analyse numérique des variations chimiques dans la nappe à l'échelle d'un versant théorique est présentée dans le chapitre 5. Le sixième chapitre est consacré à l'étude des mécanismes élémentaires impliqués dans le transfert de solutés à partir d'expérimentations de traçage sur une colonne d'altérite.



## **Chapitre 1**

# **La recharge des nappes libres**



## 1.1 Définitions

Le terme de recharge désigne le processus par lequel un aquifère reçoit un apport d'eau, soit d'un autre aquifère saturé, soit de sa partie non saturée (UNESCO-OMM, 1992). Depuis les années 1980, une explosion relative des études de recharge de nappes a été notée dans la littérature (de Vries and Simmers, 2002). Les motivations de ces études sont soit d'ordre quantitatif pour les zones où l'eau souterraine est la seule ressource en eau, soit d'ordre qualitatif dans les zones où les risques de contamination des nappes sont prépondérants.

L'estimation de la recharge est effectuée soit à partir de suivis hydriques, soit à partir de données hydrochimiques. Les premières sont généralement basées sur le calcul de bilans de masses d'eau en relation avec les propriétés hydriques du sol (Finch, 1998; Zhang et al., 1999; Arnold et al., 2000; Cooper et al., 1990). Les secondes sont réalisées par l'intermédiaire d'expérimentations de traçage artificiel ou naturel à des fins différentes, qualitatives comme l'évaluation de la direction et du type d'écoulement, de l'origine de l'eau de la nappe (Darling and Bath, 1988; Mathieu and Bariac, 1996), ou quantitatives comme l'estimation de flux, de vitesses de percolation ou de temps de résidence dans la zone non saturée (Stewart and McDonnell, 1991; Allison et al., 1994; Joshi and Maulé, 2000; Landon et al., 2000; McGuire et al., 2002; Rodgers et al., 2005).

Dans ce travail, nous nous intéressons aux nappes libres qui se développent dans des bassins versants sur socle mais également dans certains bassins versants sédimentaires. De façon générale, nous définissons la recharge de la nappe par les flux d'eau et des éléments associés à l'eau, en solution ou en suspension, atteignant la nappe via la zone non saturée. Toutefois dans ce travail nous nous limiterons aux éléments anioniques majeurs. L'étude de la recharge nécessite à la fois l'étude des mouvements de l'eau (mécanismes hydrologiques) et les réactions biogéochimiques qui peuvent affecter le devenir des solutés. La plupart des réactions biogéochimiques dépendant du temps, les temps de résidence de l'eau dans la zone non saturée sont déterminants quant à la composition chimique de l'eau arrivant finalement à la nappe (Bowman and Rice, 1986; Gamble et al., 1990a,b).

## 1.2 Mécanismes hydrologiques

Deux types d'écoulement sont généralement avancés pour expliquer le mouvement de l'eau et des solutés vers la nappe, à savoir les écoulements matriciels et préférentiels. Certains distinguent ces deux mécanismes par la taille des pores activés (Leaney et al., 1993; Noguchi et al., 1999), d'autres en fonction des potentiels capillaires (Göttlein and Manderscheid, 1998; Beven and German, 1982),

voire en fonction des concentrations en solutés (Stewart and McDonnell, 1991; Leaney et al., 1993). Alors que les écoulements matriciels correspondent à une recharge continue, diffuse, distribuée dans l'espace de manière assez homogène, le terme d'écoulement préférentiel définit une recharge discontinue, résultant de l'infiltration ponctuelle dans le temps et l'espace, court-circuitant le volume total de la porosité de la zone non saturée. Gee and Hillel (1988) et Lischeid et al. (2002) soulignent que les écoulements préférentiels s'observent à différentes échelles, microscopique, espacés d'une dizaine de centimètres, mésoscopique, avec un espacement de l'ordre du mètre, correspondant à des fissures, ou encore macroscopique, espacés de plusieurs centaines de mètres et dûs à des irrégularités topographiques ou géologiques. Généralement, les études de terrain mettent en évidence sur un même site la concomitance des écoulements préférentiels et matriciels. Mathieu and Bariac (1996) ont ainsi montré par traçage du  $^{18}\text{O}$  et du  $^2\text{H}$  qu'un écoulement matriciel lent distribué à travers le sol et l'altérite coexistait avec un écoulement rapide, direct et localisé à travers des fissures.

L'occurrence des écoulements préférentiels peut dépendre de la topographie ou plus généralement de la position dans le paysage. Ainsi à partir d'expérimentations de traçage au  $\text{Br}^-$  sur un versant calcaire, Haria et al. (2003) montrent que la recharge se fait par écoulement matriciel en amont là où la nappe est profonde, alors qu'en aval, coexistent écoulements matriciels et écoulements préférentiels par la porosité intermédiaire puis par les fractures. Des expérimentations de traçage au  $\text{Cl}^-$  réalisées par Derby and Knighton (2001) montrent que les écoulements préférentiels se déclenchent dans les dépressions topographiques le long du versant. Parmi les nombreux travaux cherchant à identifier quand une recharge préférentielle se déclenche, on citera ceux de Rawlins et al. (1997) qui soulignent que la plupart de ces écoulements surviennent lorsque le sol est proche de la saturation ou que la conductivité de la matrice est dépassée (Haria et al., 2003) mais que cette condition n'est pas nécessaire (McCoy et al., 1994).

Les processus de mélange existants dans la zone non saturée sont largement discutés dans la littérature. La notion de mélange implique soit des eaux transférées selon le même mécanisme mais ayant des âges différents (mélange entre eau matricielle préexistante et front d'humectation récent), soit des eaux transférées selon des mécanismes différents (écoulements matriciels et préférentiels). Ainsi dans le cas d'écoulements uniquement matriciels, certains distinguent le simple effet piston, lorsque l'eau présente dans la zone non saturée se trouve chassée vers la nappe du fait de la pression exercée en surface par l'eau récemment infiltrée (McDonnell, 1990; Anderson et al., 1997; Rawlins et al., 1997; Torres et al., 1998) de l'effet piston avec mélange entre les deux eaux (Landon et al., 2000; Stewart and McDonnell, 1991). D'autres considèrent les volumes d'eau présents dans la zone non saturée suf-

fisamment grands par rapport à la quantité d'eau s'infiltrant suite à un évènement pluvieux, qui rend la composition chimique de l'eau chassée vers la nappe peu différente de celle de la zone non saturée avant la pluie, même si le mélange entre ces deux eaux a lieu (Waddington et al., 1993; Brassard et al., 2000). Lorsque des écoulements préférentiels sont mis en évidence, l'occurrence de mélanges rapides entre eau macroporale et microporale est souvent minimisée (Sidle et al., 2000). Quelques études montrent en effet que les échanges peuvent se faire rapidement. Ainsi à partir d'un suivi hydrochimique en contexte granitique, Lischeid et al. (2002) constatent que même si des écoulements préférentiels ont lieu, la mise à l'équilibre des concentrations entre l'eau circulant dans les macropores et l'eau préexistante peut être très rapide pour certains éléments comme  $\text{SO}_4^{2-}$  ou  $\text{Al}^{3+}$ . En travaillant sur les vitesses de transport du  $\text{Br}^-$ , Jardine et al. (1990) et Brandi-Dohrn et al. (1996) ont obtenu des vitesses verticales plus élevées dans les macropores que dans les micropores mais la différence de vitesse diminue avec la profondeur, ce qui indique une augmentation du mélange entre l'eau des macropores et celle des micropores. Van-Der-Hoven et al. (2003) ont réalisé à partir d'expérimentations de traçage naturel, des simulations numériques de transfert en non saturé dans un système constitué de fractures et d'une matrice caractérisée par une forte porosité (50%) et une conductivité hydraulique importante ( $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ ). Ils montrent ainsi que le flux de convection de la fracture vers la matrice est plus important en période de drainage que le flux de la matrice vers la fracture après que le front d'humectation soit passé. Ces auteurs soulignent ainsi la nécessité de considérer la périodicité des précipitations pour évaluer le stockage / déstockage de solutés de la matrice.

### 1.3 Les réactions biogéochimiques

Parmi les anions majeurs en solution dans l'eau, le nitrate fait l'objet d'un intérêt marqué dans notre étude compte tenu des enjeux environnementaux qu'il revêt. Deux processus majeurs du cycle de l'azote peuvent affecter les concentrations en nitrates dans un bassin versant, la dénitrification et la nitrification. On entend par dénitrification les processus microbiens qui réduisent les nitrates (et accessoirement les nitrites) en azote gazeux (azote moléculaire, oxyde nitreux) qui sont ainsi perdus dans le sol. Ces processus apparaissent lorsque, se trouvant en anaérobiose, les microorganismes dénitrificateurs utilisent les nitrates comme accepteurs d'électrons à la place de l'oxygène qui fait défaut. Les trois conditions majeures des bactéries dénitrifiantes sont les suivantes : présence de nitrates, anaérobiose et teneur suffisante en substances donneuses d'électrons (substrats organiques tels que les exsudats racinaires, produits de décomposition des résidus végétaux...). La nitrification correspond à l'oxydation de l'azote ammoniacal en azote nitrique. Elle se décompose en deux processus aérobie

que sont la nitrification (transformation de  $\text{NH}_4^+$  en  $\text{NO}_2^-$ ) et la nitrification (transformation de  $\text{NO}_2^-$  en  $\text{NO}_3^-$ ).

Les études sur le cycle de l'azote se sont intéressées principalement à deux compartiments hydrologiques : les horizons supérieurs du sol et les nappes. La question de la variabilité spatiale et temporelle des concentrations en azote a été abordée expérimentalement (Ryden et al., 1987; Luo et al., 1998; Well and Myrold, 1999; Kemp and Dodds, 2002; Well et al., 2003) ou par modélisation (Quemada and Cabrera, 1995; Brisson et al., 1998). Dans la nappe, la quantification de la dénitrification a fait l'objet de quelques études (Mariotti, 1986; Korom, 1992; Wassenaar, 1995; Smith et al., 1996; Montgomery et al., 1997; Pauwels et al., 2001). Jusqu'à présent, les processus biogéochimiques dans la zone non saturée profonde, entre les horizons supérieurs de sol et la nappe, ont été plutôt ignorés. Ainsi, dans cette zone, la modélisation du cycle et du transfert de l'azote se résume généralement aux mécanismes de transfert, considérant les nitrates comme conservatifs au cours de leur transfert dans la zone non saturée. On sait pourtant que les processus anaérobies n'ont pas exclusivement lieu dans les milieux saturés et que des conditions rédox propices à la dénitrification peuvent se développer dans des microsites de la zone non saturée (Parkin, 1987; Luo et al., 1999; Holden and Fierer, 2005). Les travaux de Jarvis and Hatch (1994), Dodds et al. (1996), Paramasivam et al. (1999), Richards and Webster (1999) et Cannavo et al. (2002) montrent des potentiels d'activité microbienne et de dénitrification décroissant avec la profondeur mais ne pouvant être considérés comme négligeables dans la zone non saturée au delà des horizons organo-minéraux.

L'ensemble de ces travaux montre que les réactions biogéochimiques doivent être considérées sur l'ensemble du continuum sol / ZNS / nappe, les conditions de saturation du milieu n'étant pas forcément prépondérantes dans la dénitrification par rapport à certains facteurs comme la disponibilité en nitrates du milieu (Kliewer and Gilliam, 1995).

## 1.4 Continuum zone non saturée / nappe

Malgré de nombreuses études sur le thème de la recharge, la division de l'hydrologie depuis longue date entre l'hydrologie de surface et l'hydrologie profonde de nappe rend la zone non saturée profonde assez mal connue (Gee and Hillel, 1988). Dans ce contexte, même si de nombreuses études existent sur la recharge, rares sont celles qui mettent en relation à la fois des données de transfert dans la zone non saturée avec des données sur la chimie de la nappe. C'est pourtant bien à ce niveau que devrait se trouver l'intérêt de telles études. L'hypothèse générale des modèles couplant le transport entre la zone non saturée et la nappe est que les flux d'eau et de solutés sortant des horizons supérieurs

du sol entrent dans la nappe avec un décalage temporel ou non (Destouni and Graham, 1995; Beverly et al., 1999; Russo et al., 2001). Toutefois, les quelques travaux sur les variations chimiques de la nappe d'une part, et sur la frange capillaire d'autre part, apparaissent intéressants à mentionner dans ce chapitre. Les premiers sont relativement récents alors que la frange capillaire est un sujet d'étude hydrologique depuis le début des années 80.

#### 1.4.1 A la surface de la nappe

En réalisant une cartographie fine des teneurs en anions majeurs Ronen et al. (1987b) montrent qu'il existe une forte hétérogénéité spatiale et temporelle des concentrations sous la surface de la nappe ( $0-110 \text{ mg l}^{-1} \text{ NO}_3^-$ ) témoignant de processus de mélange non complet et de l'existence de processus de dénitrification dans des zones où la nappe est considérée comme stagnante. Landon et al. (2000) observent également des variations importantes des concentrations en nitrate à la surface de la nappe qu'ils attribuent à des variations saisonnières du type d'écoulement et des vitesses de transfert dans la zone non saturée, en relation avec les dates d'application des engrais azotés.

Des travaux récents relient les variations chimiques observées aux cycles de fluctuation de nappe. Ainsi Rasiah et al. (2003) expliquent que les variations des concentrations en nitrates qu'ils observent dans la zone de fluctuation de nappe (8 m d'amplitude annuelle) sont dues en premier lieu à la dilution induite par la saturation du milieu puis à l'augmentation des concentrations par diffusion des nitrates de la microporosité vers l'eau libre de la nappe. Ces auteurs discutent également la possibilité d'une modification des paramètres physico-chimiques du milieu occasionnée par l'arrivée d'eau faiblement concentrée qui induit des phénomènes de désorption des nitrates de la phase solide vers l'eau de nappe. D'autres études comme celle réalisée par Sanchez-Perez et al. (2003) en contexte de nappe alluviale peu fluctuante (1 m sur l'année) mettent en évidence des variations des concentrations différentes puisqu'ils n'observent pas de diminution des concentrations mais une augmentation des concentrations lorsque le milieu se sature. Brouyère et al. (2004) observent le même type de variations chimiques dans un bassin versant calcaire soumis à des fluctuations de nappe d'une amplitude annuelle de 5 m. Ces auteurs démontrent que la majorité des transferts de solutés est matricielle dans la zone non saturée mais que la contamination de la nappe se produit lors de la saturation du milieu par la mise à l'équilibre des concentrations entre l'eau matricielle et l'eau des fissures. Lors de la désaturation du milieu, le front de polluants évoluant dans la matrice est déconnecté de la zone saturée et les concentrations diminuent dans la nappe. Les travaux les plus récents en la matière sont ceux menés par Fretwell et al. (2005) dans un aquifère calcaire où l'amplitude annuelle des fluctuations de

nappe atteint 15 m. Devant le constat d'une cyclicité de la chimie de la nappe synchronisée sur les fluctuations de celle-ci, ces auteurs ont développé un modèle de redistribution de solutés basé sur le concept d'échange diffusif entre la microporosité et la fracture.

Ces études montrent que l'origine des variations de concentrations à la surface de la nappe provient de l'existence d'au moins deux types d'eau à la surface de la nappe, celle présente avant la saturation et celle qui sature le milieu. L'expression des variations chimiques semble alors contrôlée par les cinétiques de mise à l'équilibre en fonction des gradients de concentrations, des vitesses relatives de chacune des eaux et de la durée de la saturation du milieu. La zone de fluctuation de nappe apparaît donc comme une zone complexe où des variations chimiques peuvent se créer en fonction du mode et de la fréquence de saturation du milieu et donc de la structure du milieu, elle-même très variable dans l'espace.

Par ailleurs, les écoulements latéraux rapides sous la surface de la nappe peuvent entraîner un déstockage rapide de solutés vers la rivière en période de fort gradient hydraulique entre l'amont et l'aval (Rasiah et al., 2003; Haria and Shand, 2004). La nécessité d'améliorer notre compréhension des flux latéraux sous la surface de la nappe a été récemment soulignée par McDonnell (2003) et Burt and Pinay (2005).

#### **1.4.2 Dans la frange capillaire**

La frange capillaire est définie comme la zone juste au dessus de la surface de la nappe ayant un taux d'humidité à saturation ou proche de la saturation (Ronen et al., 2000; Silliman et al., 2002). Sa faible épaisseur par rapport à celle de la zone non saturée ou de la nappe en fait une zone souvent négligée par les hydrochimistes. Néanmoins, il s'agit d'un compartiment très réactif en terme de mélange et de réactions biogéochimiques à travers lequel passent les solutés qui migrent vers la zone saturée. Il est donc impossible de la négliger dans le cas d'études de recharge ou de composition chimique des nappes (Ronen et al., 2000).

La frange capillaire est depuis 20 ans un objet d'étude hydrologique en raison du rôle clé qu'on lui prête dans les fluctuations de nappe (Abdul and Gillham, 1984; Gillham, 1984; Lehmann et al., 1998; Nielsen and Perrochet, 2000). Les travaux les plus récents se focalisent sur la caractérisation des écoulements existant au sein de la frange capillaire. L'écoulement et le transport de solutés dans la zone non saturée sont supposés verticaux descendants. Il en est généralement de même au sein de la frange capillaire. Pourtant une littérature récente rapporte des flux horizontaux et également verticaux ascendants à la surface de la nappe. Ainsi, à partir d'expérimentations de terrain, Ronen et al. (1997)

mettent en évidence que des écoulements horizontaux existent localement dans la partie inférieure de la frange capillaire. Kao et al. (2001) montrent que la proportion d'écoulements horizontaux dans la zone de transition entre la nappe et la zone non saturée dépend des propriétés du milieu et du régime d'écoulement, cette proportion diminuant lorsque le débit d'apport d'eau augmente. Rosenberry and Winter (1997) montrent que les écoulements à la surface de la nappe se modifient, voire s'inversent fréquemment, en réponse aux arrivées hétérogènes et locales dans l'espace et dans le temps des eaux d'infiltration. Cette hétérogénéité des écoulements est confirmée par Ronen et al. (2000) qui observent la coexistence de zones complètement saturées au dessus de la nappe et non saturées jusqu'à 1,5 m sous la surface de la nappe. A partir d'expérimentations de traçage au laboratoire, Silliman et al. (2002) et Berkowitz et al. (2004) montrent de façon qualitative que les écoulements et le transport de solutés dans la frange capillaire sont complexes, s'effectuant dans les deux directions, verticale et horizontale, à la fois de la frange capillaire vers la nappe et de la nappe vers la frange capillaire. Ces expérimentations confirment, en tout cas à une échelle fine, décimétrique, que l'interface zone non saturée / nappe est une zone de mélange très active entre les différentes eaux issues de la zone non saturée et déjà présentes dans la nappe. Alors que dans la littérature, la prise en compte des écoulements selon trois dimensions est généralement réservée à la nappe, il semble nécessaire d'intégrer également les trois dimensions au niveau de la frange capillaire. Berkowitz et al. (2004) rapportent que les conclusions de travaux de simulation numérique prenant en compte les écoulements latéraux au sein de la frange capillaire sont contrastées. La principale critique à ces travaux concerne le dimensionnement des expérimentations et leur représentativité par rapport aux phénomènes à l'échelle du versant. Les simulations numériques réalisées par Silliman et al. (2002) à l'échelle du versant à partir des observations effectuées au laboratoire à l'échelle décimétrique, montrent que les écoulements latéraux dans la frange capillaire sont presque négligeables en terme de volume par rapport à l'ensemble des écoulements existants dans la nappe. Néanmoins, dans le cas d'un milieu très hétérogène, de très faibles quantités d'eau écoulée au sein de cette frange capillaire peuvent avoir un impact significatif sur les transferts de solutés (Lu and Zhang, 2002; Zhang and Lu, 2002; Lu and Zhang, 2003).

D'un point de vue biogéochimique, la quasi saturation du milieu ainsi que la présence de grandes quantités d'air dans la frange capillaire fait de cette zone un environnement approprié pour les processus de biodégradation ainsi que de nombreuses réactions chimiques (Ronen et al., 1987a, 1988; Ronen and Yakir, 1998; Sinke et al., 1998). Dunn et al. (2003) montrent même que des mouvements de convection ascendants peuvent transporter des bactéries de la nappe vers la frange capillaire.

## **1.5 Conclusion**

Cette étude bibliographique montre que la plupart des travaux menés sur la recharge sont découplés. Quel que soit le type de processus étudié, hydrologique ou biogéochimique, les études se focalisent soit sur le sol, la zone non saturée ou la nappe. Rares sont celles qui portent sur le transfert d'éléments solubles depuis la surface du sol jusqu'à la nappe et qui cherchent à relier la dynamique hydrochimique de la nappe aux mécanismes identifiés dans la zone non saturée. On trouve dans la littérature quelques études récentes montrant pour certaines l'importance de l'interface zone non saturée / nappe et pour d'autres l'existence de variations chimiques à la surface de la nappe. Les conclusions de ces études témoignent du besoin de caractériser les mécanismes existant à l'interface zone non saturée / nappe et d'évaluer leur incidence sur la chimie de la nappe. C'est l'objectif de ce travail.

**Chapitre 2 de la THÈSE <sup>1</sup>**

présentée

**DEVANT L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

pour obtenir

le grade de : **DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

**Mention : Sciences de la Terre**

**PAR**

**Cédric LEGOUT**

Équipe d'accueil : UMR INRA / Agrocampus - Sol Agronomie Spatialisation - Équipe DEBA -

École Doctorale : Sciences de la Matière

Composante universitaire : UFR Structure et Propriétés de la Matière

**TITRE DE LA THÈSE :**

**Étude des mécanismes hydrologiques et biogéochimiques  
de la recharge des nappes à surface libre**

Soutenue le 13 décembre 2005 devant la commission d'examen composée de :

Marnik VANCLOOSTER	Pr. UCL Louvain La Neuve	Rapporteur
Jean Luc PROBST	Pr. ENSA Toulouse	Rapporteur
Liliana DI PIETRO	DR INRA Avignon	Examinatrice
Pierre RIBSTEIN	Pr. Univ. Paris VI	Examinateur
Luc AQUILINA	Pr. Univ. Rennes 1	Co-directeur de thèse
Jérôme MOLENAT	CR INRA Rennes	Co-directeur de thèse

<sup>1</sup>Vous consultez ici le chapitre 2 "*Description du site, matériels et méthodes*" d'une thèse en 6 chapitres.



## **Chapitre 2**

# **Description du site, matériels et méthodes**



## 2.1 Introduction

Ce chapitre présente le contexte du suivi de terrain initié au début de l'année hydrologique 2001-2002 et poursuivi jusqu'à présent. Il a pour objectif de décrire le contexte géo-pédo-climatique ainsi que les matériels et méthodes utilisées lors de cette étude de la recharge de la nappe. Les données de caractérisation physique du milieu seront également présentées dans ce chapitre. Aucune référence ne sera faite aux outils utilisés dans les approches de modélisation ni au développement technique du banc expérimental, ces aspects étant développés dans leurs chapitres respectifs.

## 2.2 Description du bassin versant de Kerbernez

Le bassin versant de Kerbernez se situe dans le sud du Finistère ( $47^{\circ}57'N-4^{\circ}8'W$ , 2347.35N - 117.52E), à une dizaine de kilomètres au sud de la ville de Quimper, sur la commune de Plomelin (Figure 2.1). Le bassin versant de Kerbernez est un bassin d'ordre 1 constituant, avec les deux bassins

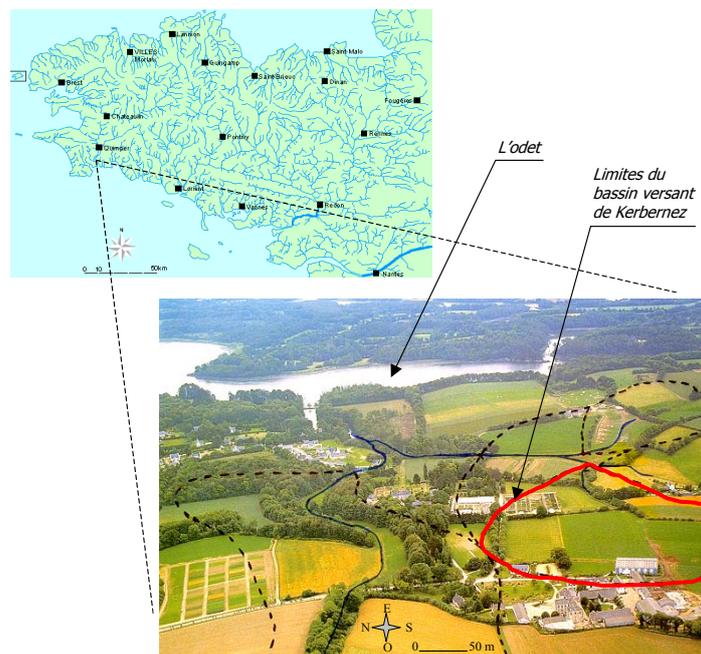


FIG. 2.1 – Situation géographique et photographie aérienne du bassin versant de Kerbernez. Les traits pointillés rouges et noirs correspondent aux limites respectives du sous bassin versant de Kerbernez et des deux autres sous bassins, Kerrien et Gerveur.

de Kerrien et Gerveur, un bassin versant d'ordre 2 : le Puits. L'exutoire de ce bassin versant d'ordre 2 se situe au niveau du fleuve Odet, 10 km en amont de son embouchure. La topographie générale du site suit une inclinaison ouest-est. L'exutoire du bassin versant de Kerbernez se situe à 13 m au dessus

du niveau de la mer, l'altitude du point culminant à 43 m (Figure 2.2).

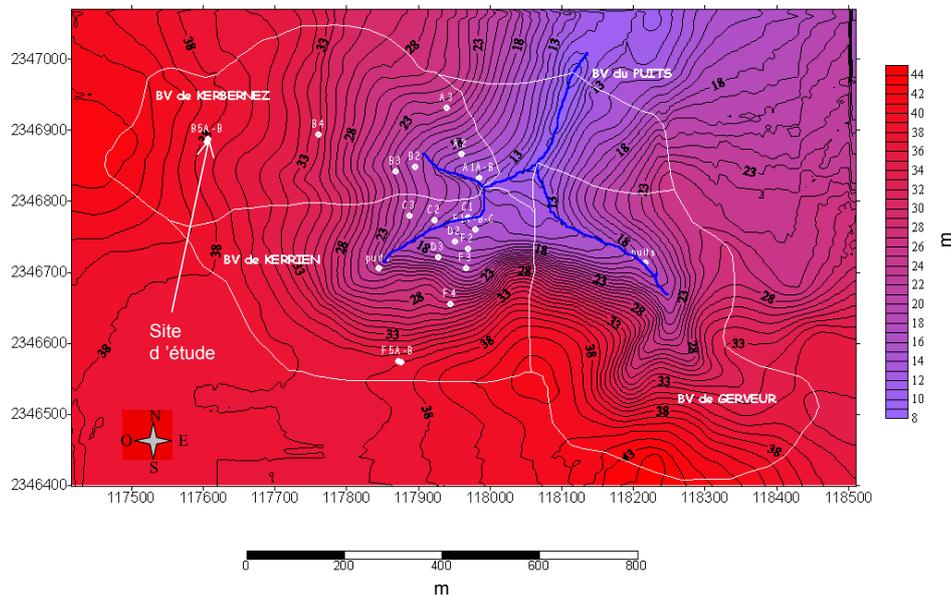


FIG. 2.2 – Carte topographique du bassin versant du Puits et des trois sous bassins de Kerbernez, Kerrien et Gerveur. Toutes les altitudes sont exprimées en mètre au dessus du niveau de la mer. Les points blancs correspondent aux piézomètres installés sur le site dans le cadre de la thèse de Martin (2003).

### 2.2.1 Climat

L'extrême ouest de la Bretagne se caractérise par des cumuls de pluie plus importants que dans le Grand Ouest en général avec des intensités rarement fortes et des températures douces. La zone d'étude est marquée par une forte influence de la mer du fait de sa proximité (10 km). Une station météorologique, gérée par l'INRA et située à 400 m du site expérimental, assure l'enregistrement en continu des précipitations, températures de l'air et du sol à différentes profondeurs ainsi que des paramètres permettant le calcul de l'évapotranspiration. La moyenne des précipitations sur 10 ans est de 1167 mm (Ecart-type  $\sigma = 195$  mm) avec une variabilité inter-annuelle importante pouvant aller du simple au double comme pour les années hydrologiques 1996-1997 (886 mm) et 2000-2001 (1635 mm). L'évapotranspiration moyenne calculée selon la formule de Penman est de 616 mm ( $\sigma = 71$  mm). Elle est assez constante entre les différentes années. Par conséquent, la variabilité inter-annuelle de la recharge de la nappe est principalement contrôlée par la pluviosité. Les cumuls annuels de pluie ainsi que les nombres de jours sans pluie sont comparables pour les 3 années étudiées (Table 2.1). 80% des jours de pluie se caractérisent par un cumul inférieur à 10 mm. Malgré une apparente ressemblance de ces 3 années hydrologiques, la figure 2.3 révèle des différences importantes, notamment

	2001/2002	2002/2003	2003/2004
Cumul de pluie (mm)	986,5	1066	1102,4
Nombre de jours sans pluie	199	207	201
Cumul journalier <10 mm (%)	80,7	77,8	80,5
Cumul journalier 10-20 mm (%)	12,0	17,1	12,8
Cumul journalier >20 mm (%)	7,2	5,1	7,3

Tab. 2.1 – Paramètres descriptifs de la pluie pour les 3 années hydrologiques 2001-2002, 2002-2003 et 2003-2004. Les cumuls de pluie journaliers sont séparés en trois classes <10 mm, de 10 à 20 mm et >20 mm. La fréquence de chaque classe correspond au nombre de jours concernés par rapport au nombre total de jours de pluie.

au niveau des cumuls de drainage. Le drainage, calculé au pas de temps journalier par différence entre les précipitations et l'évapotranspiration lorsque cette différence est positive, a augmenté beaucoup plus rapidement durant l'année 2002-2003 que durant les deux autres années. Ceci est dû à une forte pluviosité durant les mois de novembre et décembre 2002 où il est tombé 489 mm en 63 jours.

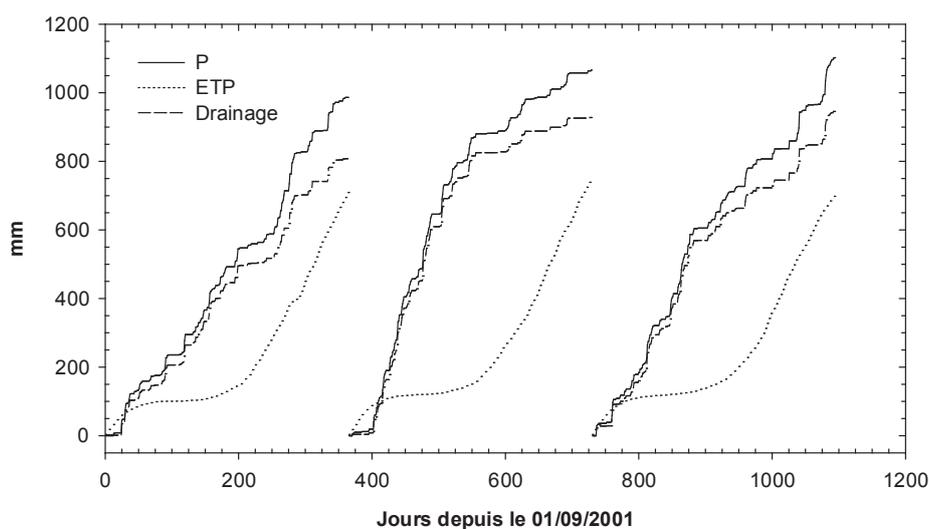


Fig. 2.3 – Pluie (P), évapotranspiration (ETP) et drainage cumulés pour chaque année hydrologique 2001-2002, 2002-2003 et 2003-2004. Le drainage journalier correspond à la différence entre les précipitations et l'évapotranspiration lorsque cette différence est positive. Il est égal à 0 dans le cas d'une différence négative.

## 2.2.2 Géologie et pédologie

Le sous sol du bassin versant de Kerbernez se compose de leucogranite. La Leucogranodiorite de Plomelin forme un massif de dimension réduite (0,5 \* 8 km) encaissé dans le granite dit de Plouguffan (Figure 2.4). De façon générale, l'altération du granite forme des arènes. En région tempérée,

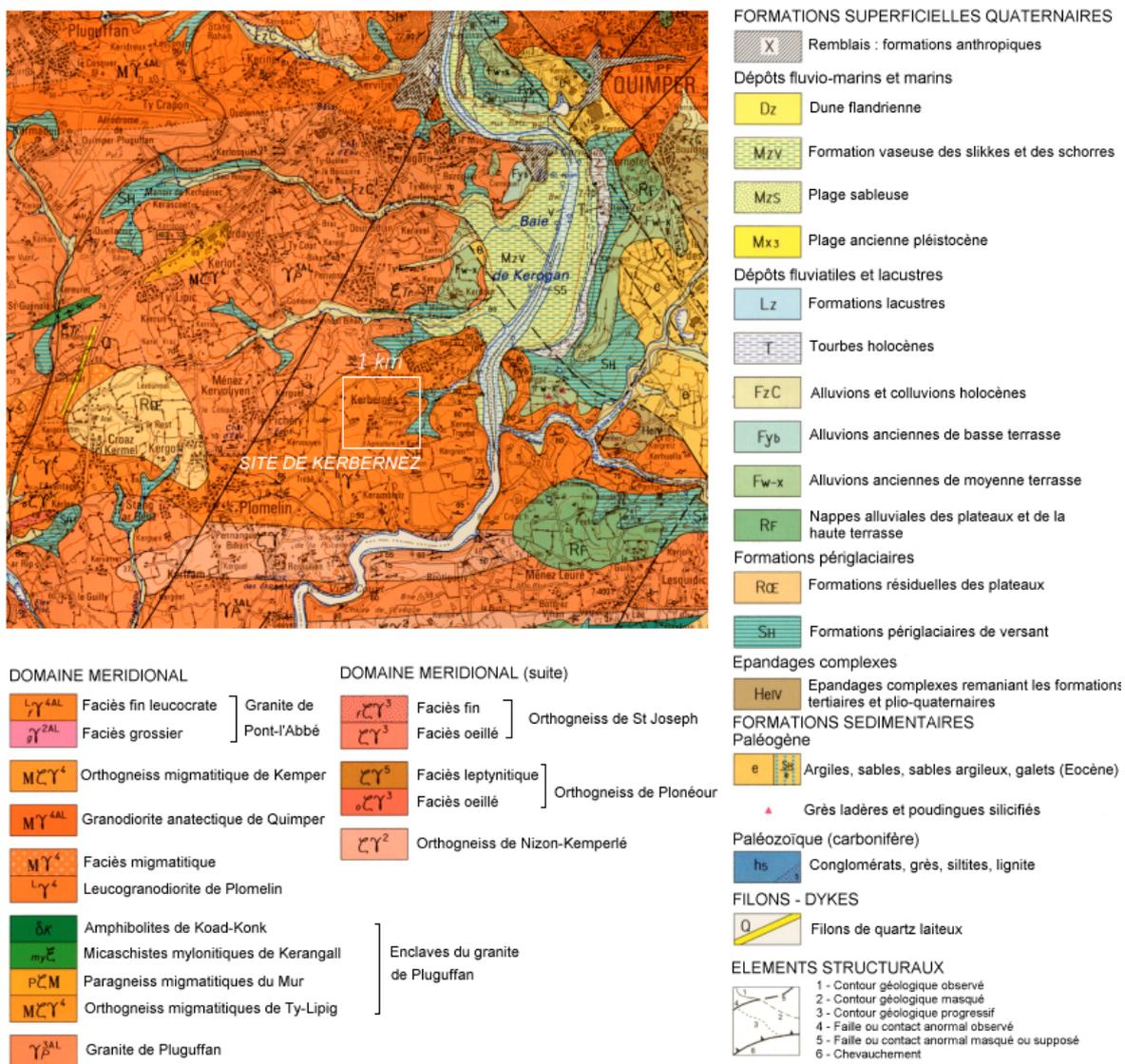


FIG. 2.4 – Extrait de la carte géologique de Quimper au 1/50000. D’après Béchenec and Hallégouet (1999).

ces arènes sont caractérisées par une désagrégation physique intense et une évolution chimique modérée. Dejou (1967) considère que la nature pétrographique de la roche joue un rôle déterminant dans l'explication des processus d'altération, les contraintes physiques (gel, action des sels) ayant un rôle très limité. Les granites sont en effet constitués de différents minéraux de tailles comparables mais présentant des résistances différentes à l'altération. Ainsi, toute action physique ou chimique, même faible sur les minéraux les plus fragiles entraîne une désagrégation de l'ensemble. L'altération du granite n'est en général pas uniforme sur l'ensemble de la roche, le degré moyen d'altération décroissant progressivement avec la profondeur (Ehlen, 1999). Cette altération se caractérise par la juxtaposition de compartiments de granite complètement arénisés et de compartiments non arénisés, ces différences dépendant à la fois des variations pétrographiques de la roche et de l'existence d'axes préférentiels de circulation d'eau (Dejou, 1967). Les arènes granitiques du massif armoricain sont généralement de texture sableuse avec des proportions variables d'argile, les plus représentées étant la kaolinite, la gibbsite et la vermiculite (Curmi, 1979).

Plus particulièrement, la leucogranodiorite de Plomelin est de texture moyenne à grossière et se colore d'une teinte beige à pigmentation rouille lorsqu'elle est altérée. La foliation de ce massif est généralement fortement pentée (70-80°) et localement ce granite est affecté par des couloirs de cisaillement (Béchenec et al., 1999). La leucogranodiorite de Plomelin se compose de 40% de quartz, de 50% de feldspath et 10% de micas. Le matériau granitique des bassins versants de Kerbernez et Kerrien a été caractérisé par imagerie électrique (Montoroi et al., 2001). Cette étude révèle de nombreuses anomalies résistantes, interprétées en tant que boules granitiques isolées et superficielles (Figure 2.5). Au niveau de la zone d'étude, le manteau d'altération semble développé sur une épaisseur d'au moins 40 m, reposant sur le socle fissuré et fracturé.

Les sols du bassin versant de Kerbernez ont été décrits par sondages à la tarière par Nicolas (1991) et Lamandé (2003). Ces sols sont peu profonds, en moyenne de 60 cm et ne dépassent pas 1 m d'épaisseur. Des sols bruns acides, brun-jaune, de texture sablo-limoneuse sont présents sur les crêtes et dans les versants. Des sols hydromorphes se développent dans la zone de bas-fond. La conductivité hydraulique du sol a été estimée par infiltrométrie entre  $10^{-6}$  et  $10^{-5}$  m s<sup>-1</sup> pour des potentiels proches de la saturation ( $h=0,05$  kPa) (Lamandé, 2003).

### 2.2.3 Occupation du sol

Le bassin versant de Kerbernez est un bassin versant agricole, avec quelques zones imperméables (routes, chemins, bâtiments et zones boisées). Les prairies temporaires (Ray Grass Anglais, RGA)

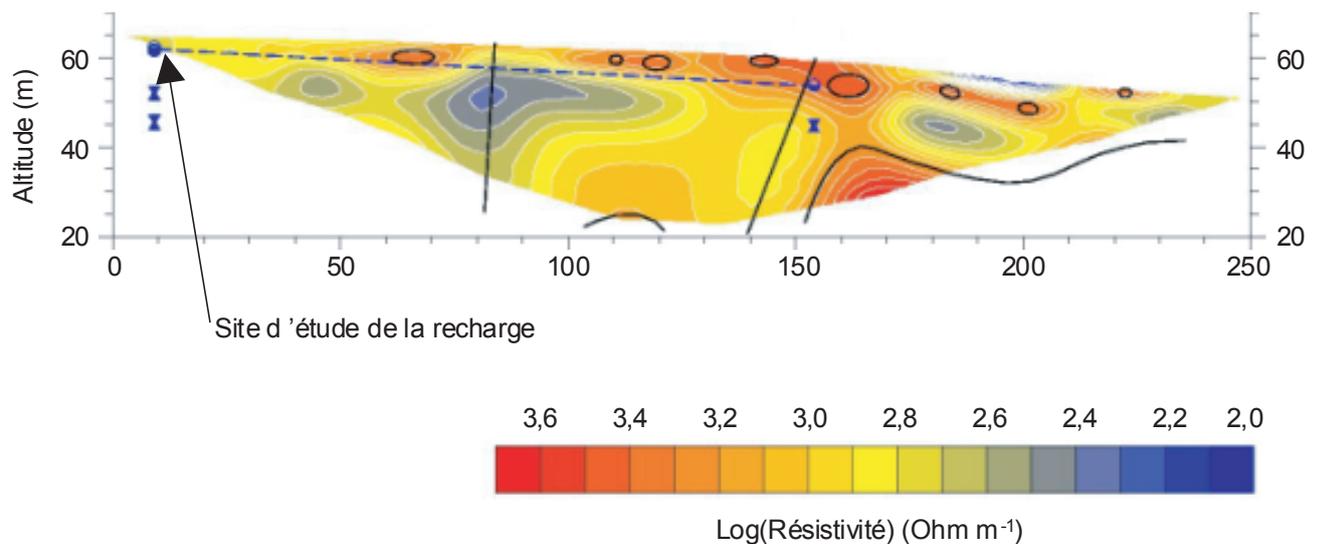


FIG. 2.5 – Profil de résistivité obtenu par imagerie électrique en juillet 2001 sur la demi moitié amont du versant de Kerbernez. Les courbes noires délimitent les volumes de granite sain. Les altitudes indiquées sur l'axe Y sont basées sur un niveau 0 situé à -24 m en dessous du niveau de la mer. D'après Montoroi et al. (2001).

occupent la majeure partie de la surface du bassin versant (80% de la surface agricole utile), en alternance avec du maïs et du blé.

## 2.3 Le site d'étude de la recharge

Le site expérimental d'étude de la recharge de la nappe se situe dans la zone de plateau du bassin versant de Kerbernez à une altitude d'environ 38 m (Figure 2.2). Il a été équipé en Novembre 2001.

### 2.3.1 Agronomie

Depuis 1992, le RGA a été présent 8 années sur la parcelle où se situe le site d'étude. Cette parcelle a subi un retournement de prairie en 1996 pour y semer du blé puis du maïs. Le dernier retournement de prairie date d'avril 2003 où du maïs y a été cultivé durant 2 ans. Depuis 1992, les apports d'ammonitrate ont été constants à raison de 50 kg N ha<sup>-1</sup> en moyenne par an, quelle que soit la culture. En 1996, 100 kg d'engrais complet (N/P/K) 14/30/8 ont été appliqués sur la culture de maïs. L'année suivante 350 kg de 15/3/30 ont été appliqués sur la culture de blé. Lorsque la parcelle était en RGA, elle était à la fois fauchée et paturée.

## 2.3.2 Caractérisation du sol et de l'arène

### 2.3.2.1 Description morphologique

En Octobre 2003, une fosse de 20 m de long a été ouverte à proximité du site expérimental sur une profondeur variant de 1,5 à 2,5 m. A partir de cette fosse, le profil de sol a été décrit et une étude macroscopique de l'arène granitique a été effectuée. La Figure 2.6a présente la succession des horizons de sol :

- L'horizon organo-minéral (R) de couleur brune (10YR3/3 selon le code couleur Munsell (1923)) est la zone principale de prospection racinaire du Ray-grass avec 60% des racines du profil présentes dans cet horizon. Cet horizon à structure grumeleuse et de texture limoneuse apparaît très riche en matière organique (6,6%). Sa limite inférieure varie entre 5 et 10 cm par rapport à la surface du sol.
- L'horizon de labour (P) est un horizon organo-minéral riche en matière organique (3,9%), de texture limoneuse, à structure polyédrique et de couleur brun clair (10YR4/4 à 10YR4/6). Son épaisseur varie de 20 à 30 cm. L'abondance en éléments grossiers (>10 mm) est de 20%. 30% des racines du profil sont présentes dans cet horizon.
- L'horizon minéral S présente une teneur en matière organique beaucoup plus faible que celle des horizons supérieurs (2%). La couleur de cet horizon est le brun jaunâtre variant de 10YR6/6 à 10YR6/8. La texture de cet horizon est limono sableuse. La structure est polyédrique (3 à 5 cm). 10% des racines traversent cet horizon jusqu'à des profondeurs maximum de 70 cm. La charge en éléments grossiers peut être très importante dans cet horizon (40%), notamment au niveau de la transition avec l'arène et au voisinage de filons de quartz.

Dans cette zone de plateau, l'arène granitique apparaît entre 70 cm et 120 cm par rapport à la surface du sol. L'arène granitique s'organise en différentes unités juxtaposées les unes à côté des autres sans que cette organisation suive un schéma particulier. D'un point de vue macroscopique (échelle de la fosse, décimétrique), on observe une organisation sous forme de blocs, constitués de la matrice d'arène granitique et séparés par des discontinuités géologiques que sont les filons épais de quartz. Nous avons en effet observé dans la fosse plusieurs filons de quartz à la fois sub-horizontaux (Figure 2.6e) et sub-verticaux (20 cm de large, fréquence d'apparition décimétrique) (Figure 2.6b). La matrice de l'arène granitique se caractérise par une hétérogénéité importante. Quatre unités ont été identifiées de façon qualitative à partir de critères tels que la structure, la couleur et la texture, critères largement utilisés dans les études de classification des arènes (Ehlen, 1999) :

- Gw, une arène à structure détruite, particulière ayant une très faible cohésion et de couleur gris-

blanc (2.5YR6/3 à 2.5YR6/4). La texture de cette unité est sableuse avec 50% d'éléments supérieurs à 5 mm. La porosité intergranulaire est importante. Dans les parties supérieures, proches de l'horizon S, on observe quelques raies bruns rougeâtres riches en revêtements argileux et d'épaisseur millimétrique.

- Gf, au sein de la matrice blanche, Gw, on observe des langues ou diaclases ferruginisées sub-verticales, de largeur centimétrique (Figure 2.6c). Ces langues, identifiées comme une unité d'arène granitique (Gf) du fait de leur abondance (Figure 2.6d) sont de couleur ocre 10YR6/6 et correspondent à des zones d'accumulation de fines particules limono-argileuses, du moins dans leur partie supérieure.
- Gr, une arène à structure détruite et de couleur ocre (10YR5/6 à 10YR5/8). La texture de cette unité est sableuse avec un pourcentage de particules fines sensiblement plus important que dans l'arène Gw. On observe des coiffes limono-argileuses au dessus des éléments grossiers.
- Gs, une arène à structure conservée, compacte où les minéraux sont jointifs et plus ou moins altérés. La couleur de cette unité est 10YR6/2. Même si une fissuration sub-horizontale est visible au sein de cette arène avec un pas allant de décimétrique à centimétrique, les minéraux gardent la disposition qu'ils avaient lorsque le granite était sain.

Il ressort de cette approche descriptive que la caractérisation de l'arène granitique dépend de l'échelle d'étude. Les questions sous-jacentes concernent bien évidemment l'impact de ces hétérogénéités sur les processus globaux de transferts. Ces questions sont capitales, notamment dans les milieux où les échanges sont conditionnés par la géométrie et les propriétés de la matrice ainsi que du réseau de fissures (Zhou et al., 2003; Gwo et al., 2005). A l'échelle de la fosse, l'arène granitique apparaît comme un matériau relativement homogène, proche d'un point de vue structurel de la roche mère, c'est-à-dire un massif gardant la mémoire de ses fissures et fractures. A l'échelle de la matrice d'arène granitique, on observe une hétérogénéité importante, divisant cette matrice en différentes unités. Le choix de différenciation des unités d'arène granitique a donc été effectué en tenant compte de ces deux échelles. Les filons de quartz et langues ferruginisées ont été considérés comme pouvant avoir un comportement très différents des autres unités quant aux circulations d'eau susceptibles d'expliquer par la suite la variabilité des vitesses de transfert.

### 2.3.2.2 Distributions granulométriques et densités

Des mesures de granulométrie ont été effectuées sur des échantillons de sol et d'arène granitique. La Figure 2.7 montre de fortes différences dans les distributions de tailles de particules du sol et

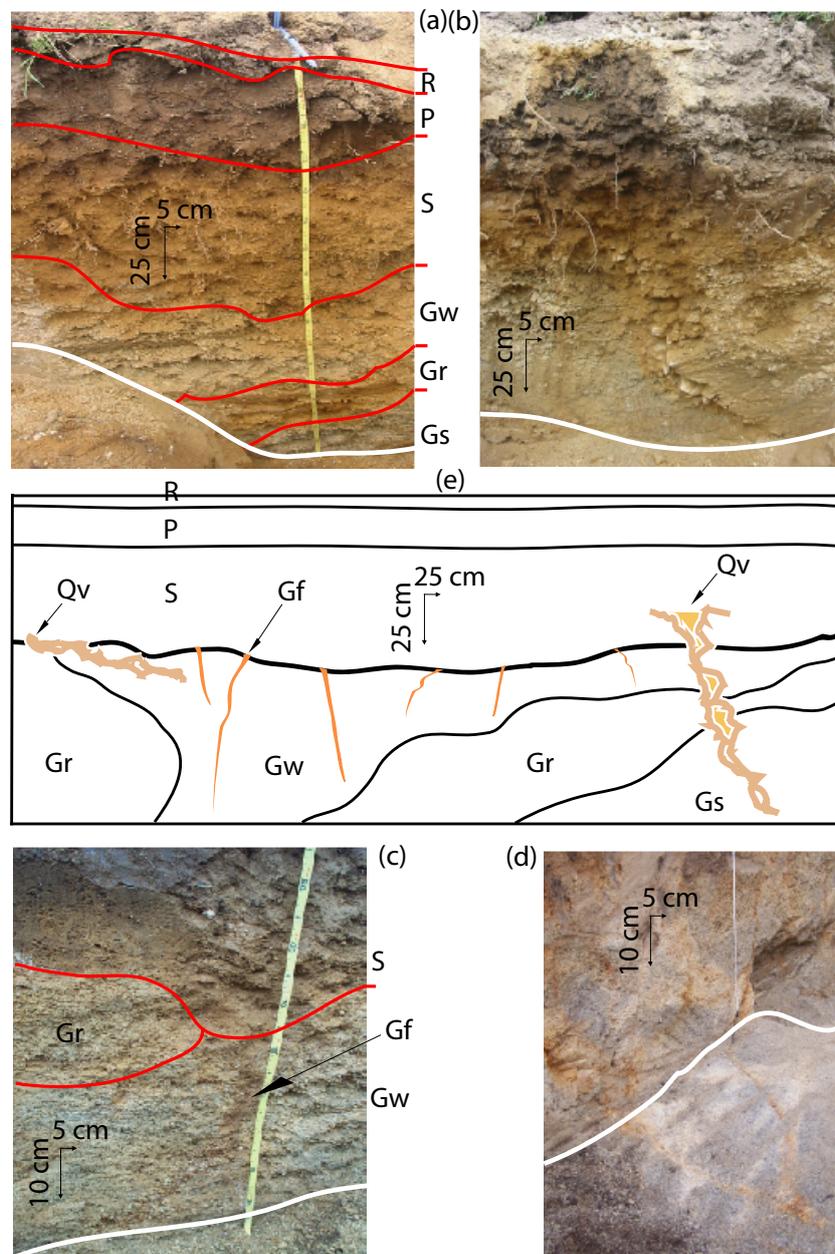


FIG. 2.6 – Présentation du profil de sol-arène granitique observé à proximité du site expérimental. (a) Succession des différents horizons de sol (R pour l'horizon racinaire, P, pour l'horizon de labour et S pour l'horizon structural) et des unités d'arène granitique (Gw pour l'arène blanche à structure détruite, Gr pour l'arène ocre à structure détruite et Gs pour l'arène à structure conservée). (b) représente une photo du profil de sol-arène granitique traversé depuis la base de l'horizon S par un filon épais de quartz (Qv). (c) et (d) montrent l'abondance et l'importance des langues ferruginisées (Gf) que l'on retrouve au sein des unités Gw. Enfin, (e) présente l'organisation schématique des différents horizons et unités d'arène granitique au niveau de la fosse.

des unités d'arène granitique. Pour les horizons de sol, la distribution est bimodale avec 50% des particules inférieures à 50  $\mu\text{m}$ . Les teneurs en argile varient de 17,1 à 12,6% entre les horizons R et S. Les unités d'arène granitique présentent des distributions de tailles de particules axées vers les sables mais néanmoins très différentes les unes des autres. La texture la plus grossière est observée pour le granite à structure conservé, Gs. A l'inverse, l'unité Gf présente la texture la plus fine avec une proportion d'argile nettement supérieure aux autres unités (9,7% contre 6,9% pour Gr, 4,4% pour Gw et 1,8% pour Gs). Les deux unités à structure détruite, différenciées uniquement par la couleur sur le terrain, sont très proches au niveau de leur distribution de tailles de particules, Gr étant tout de même plus enrichie en particules fines. L'enrichissement en particules fines dans les langues Gf ainsi que la fréquente présence de coiffes de fines particules au niveau des éléments grossiers en amont de ces langues, laissent penser que des voies de circulation préférentielle existent au sein de la matrice d'arène granitique.

Des mesures de densités au cylindre ont également été effectuées pour chaque horizon et unité d'arène. Dans le sol, les densités sont de 1,35 à 25 cm dans l'horizon P et de 1,16 à 50 cm dans l'horizon S. Les densités sont plus fortes dans l'arène granitique et varient de façon importante d'une unité à une autre, à savoir 1,50 pour Gr, 1,42 pour Gb et 1,73 pour Gs.

### 2.3.3 Suivi hydrodynamique

Le suivi hydrodynamique a été réalisé à partir d'un dispositif installé sur une surface de 10 \* 12 m présenté dans la Figure 2.8 et décrit ci-après.

#### 2.3.3.1 Zone non saturée

Les mesures d'humidité ont été effectuées par méthode gravimétrique. Trois séries d'échantillons de sols, prélevés à la fréquence bimensuelle à 25, 50 et 100 cm ont permis de déterminer l'évolution de l'humidité dans le sol. La Figure 2.9 montre que l'humidité volumique dans le sol à 50 cm varie entre 15 et 32%. La valeur médiane des humidités volumiques mesurées à 1 m de profondeur est de 27%, les humidités volumiques maximales relevées étant de 39%.

Une batterie de 6 tensiomètres installés à 25, 55, 100, 142, 209 et 213 cm a permis de mesurer à la fréquence bimensuelle les potentiels de pression de l'eau dans le sol ainsi que dans l'arène granitique. Ces tensiomètres sont constitués de céramiques poreuses de diamètre 21 mm ( $K_s = 5,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$ ) prolongées par des tubes en PVC. L'installation s'est faite sans perturbation du site puisque les tensiomètres ont été enfoncés verticalement dans des trous effectués à l'aide d'une tarière de

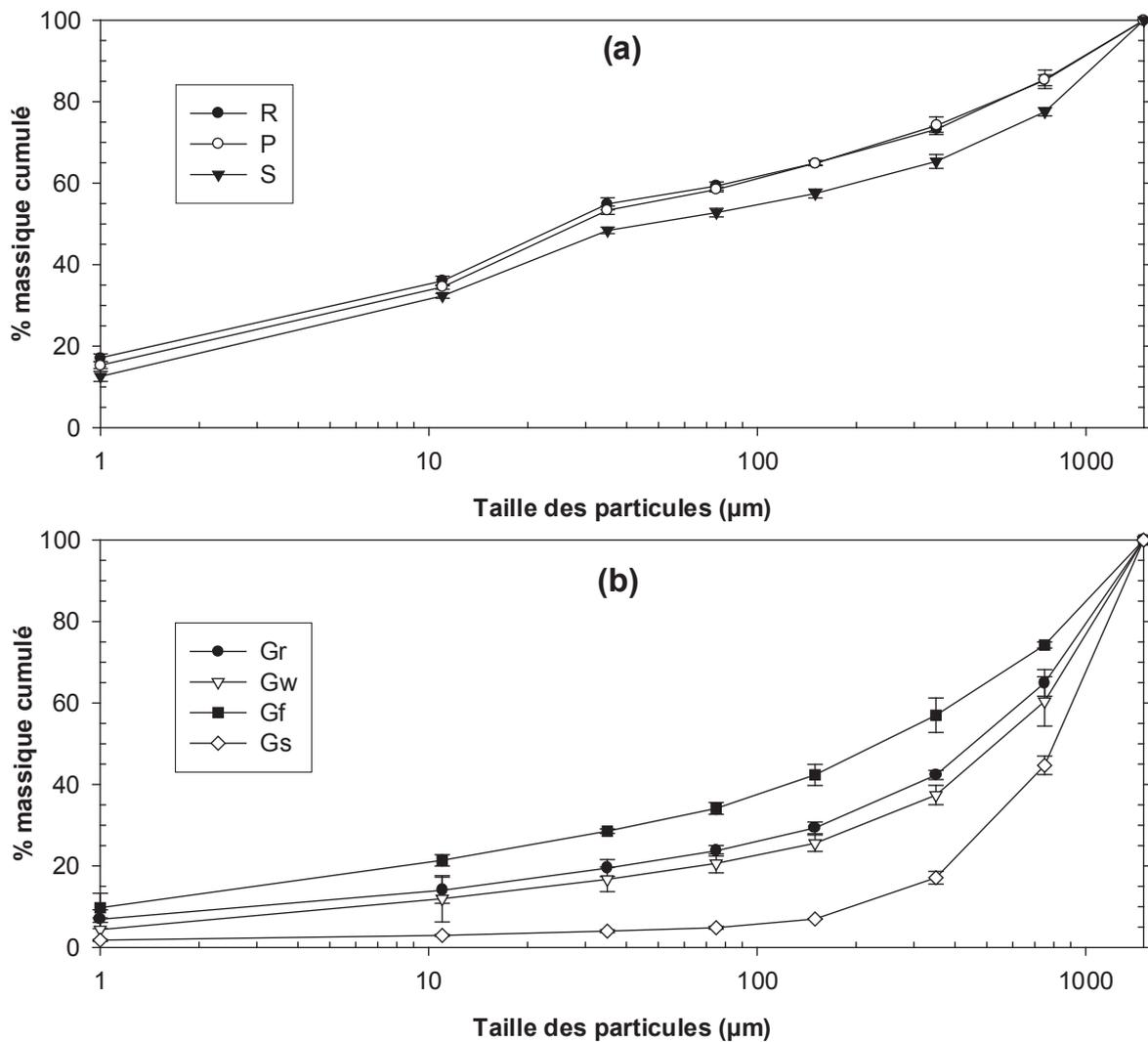


FIG. 2.7 – Granulométrie moyenne (a) des horizons de sol et (b) des unités d'arène granitique. Les écarts types sont calculés pour chaque classe de taille de particule à partir des pourcentages massiques obtenus sur 4 profils distincts. Les classes de taille de particule en  $\mu\text{m}$  sont les suivantes : [0-2], [2-20], [20-50], [50-100], [100-200], [200-500], [500-1000] et [1000-2000].



FIG. 2.8 – Site d'étude de la recharge de la nappe en sommet de versant du bassin versant de Kerbernez.

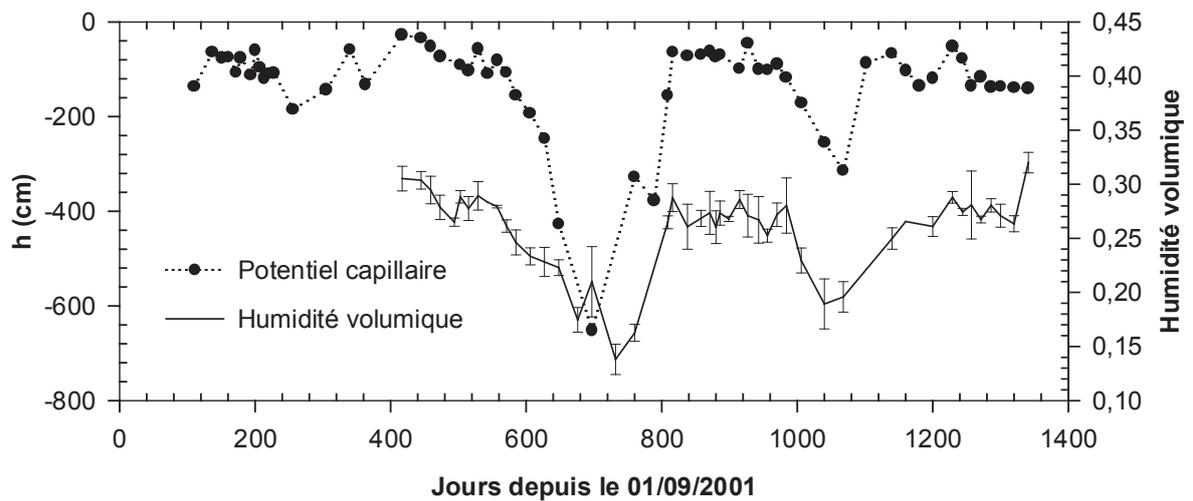


FIG. 2.9 – Evolution du potentiel capillaire,  $h$ , et de l'humidité volumique à 50 cm au cours de la période d'étude. Les écarts types sont calculés pour chaque date de mesure à partir des 3 prises d'échantillons.

diamètre légèrement inférieur au diamètre des tensiomètres. La Figure 2.9 présente l'évolution du potentiel capillaire dans le sol à 50 cm de profondeur et montre que les potentiels capillaires sont majoritairement supérieurs à -200 cm. Dans l'arène granitique, les valeurs médianes des potentiels capillaires calculées à partir de l'ensemble des valeurs collectées depuis trois ans sont équivalentes à 142, 209 et 213 cm de profondeur et voisines de -65 cm. Les deux tensiomètres les plus profonds ont indiqué des potentiels capillaires positifs en janvier 2003, du fait de la saturation de la quasi totalité du profil d'arène granitique en cette période (440<sup>ème</sup> jour).

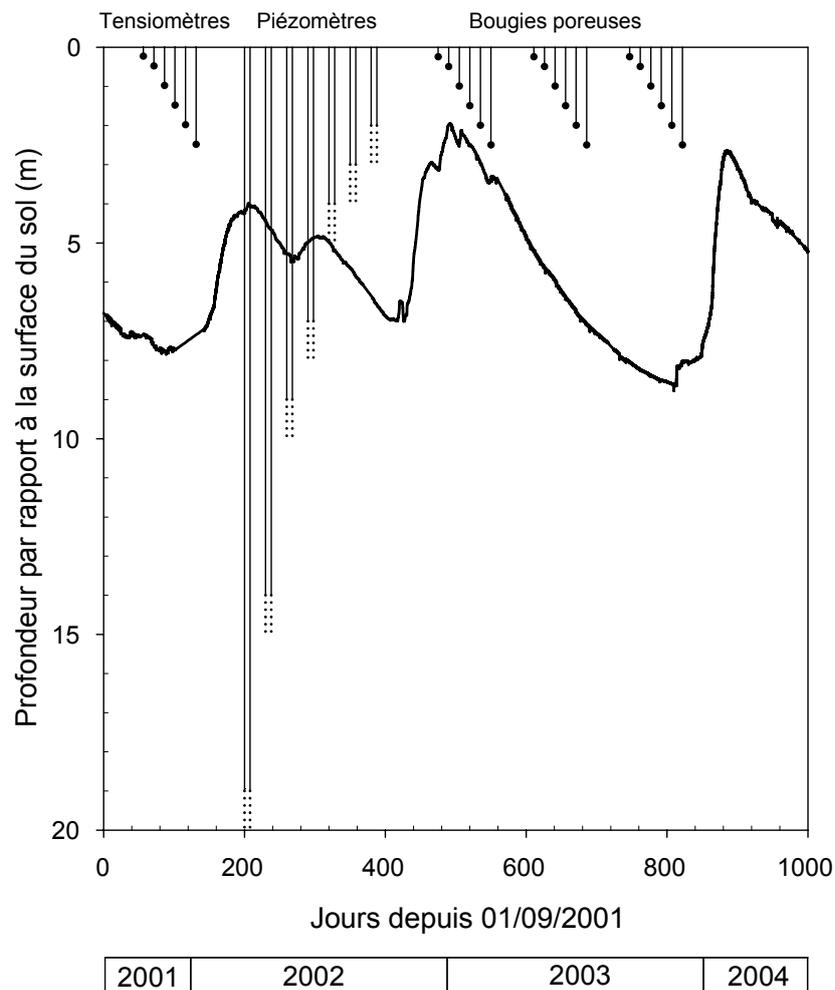


FIG. 2.10 – Fluctuation du toit de la nappe au niveau du site expérimental en sommet de versant. Les niveaux de nappe sont issus du piézomètre de 20 m.

### 2.3.3.2 Nappe

La charge hydraulique de la nappe a été suivie grâce à 4 piézomètres installés à 5, 10, 15 et 20 m de profondeur par rapport à la surface du sol. Ces piézomètres sont constitués de tubes PVC de 15 cm

de diamètre, crépinés sur un mètre à leur extrémité et enfoncés dans des forages au marteau fond de trou de 180 mm de diamètre. L'espace annulaire a été rempli de gravier sur 1,5 m, puis de bentonite sur 2 m, d'arène granitique si nécessaire jusqu'à 1 m de la surface, le dernier mètre étant bétonné. En juillet 2003, 3 nouveaux piézomètres ont été installés à 3, 4 et 8 m de profondeur par rapport à la surface du sol avec pour objectif de pouvoir échantillonner de l'eau à plusieurs profondeurs dans la zone de fluctuation de nappe.

Les profondeurs de nappe ont été mesurées en continu au pas de temps de 15 minutes par des capteurs de pression bulle à bulle de type orphymèdes dans les piézomètres de 20, 15 et 10 m. Des relevés manuels ont été effectués tous les quinze jours dans l'ensemble des piézomètres. La Figure 2.10 montre que l'amplitude des fluctuations de nappe peut atteindre 7 m au niveau du site expérimental en sommet de versant. A titre indicatif, un piézomètre installé à mi-versant par Martin (2003) révèle une amplitude maximum de fluctuation du toit de la nappe de 4,5 m. Le gradient hydraulique entre ce piézomètre et les piézomètres en sommet de versant varie de 4,5 à 5,8 %, respectivement en période de basses et hautes eaux.

Les mesures de conductivité hydraulique, effectuées selon la méthode des chocs hydrauliques par Martin (2003), donnent des valeurs de  $5 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$  pour le piézomètre de 20 m en sommet de versant et de  $5 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$  pour le piézomètre de 15 m situé à mi-versant. Les mesures de résonance magnétique protonique (RMP) effectués par Legchenko et al. (2004) sont en accord avec les résultats obtenus par choc hydraulique indiquant des conductivités hydrauliques respectives de  $2 \cdot 10^{-6}$  et  $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$  pour les domaines amont et mi-versant.

## 2.3.4 Suivi hydrochimique

### 2.3.4.1 Echantillonnage

Les échantillons d'eau ont été prélevés dans la zone non saturée et dans la nappe à la fréquence bimensuelle, voire hebdomadaire en période de fort drainage, depuis novembre 2001 jusqu'à présent.

L'eau de la zone non saturée a été collectée par l'intermédiaire de 18 bougies poreuses installées en Novembre 2001 à 6 profondeurs différentes (0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 et 2.5 m), selon trois transects espacés chacun d'environ 1 m afin d'obtenir des informations sur la variabilité spatiale des concentrations. Les bougies poreuses ont été conçues et installées de la façon suivante : les céramiques poreuses ( $K_s = 8 \cdot 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$ ) sont prolongées d'un tube PVC de longueur variable, lui même raccordé à un capillaire souple de mise en dépression. L'ensemble céramique / tube PVC / capillaire est enfoncé dans un trou réalisé avec une tarière de 30 mm de diamètre (Figure 2.11). La longueur du tube PVC

est dimensionnée pour que l'extrémité du tube se trouve à une vingtaine de centimètres de la surface du sol, de sorte que seul le capillaire souple ressorte à la surface. L'espace annulaire restant autour du capillaire souple est rempli à l'aide de sol de l'horizon P. Chaque bougie poreuse a ainsi été mise en dépression à -600 mb durant les 24 heures précédant chaque prélèvement. Le prélèvement consiste donc à aspirer l'eau ayant migré dans la céramique poreuse dans un flacon en verre de 250 ml, préalablement rincé.

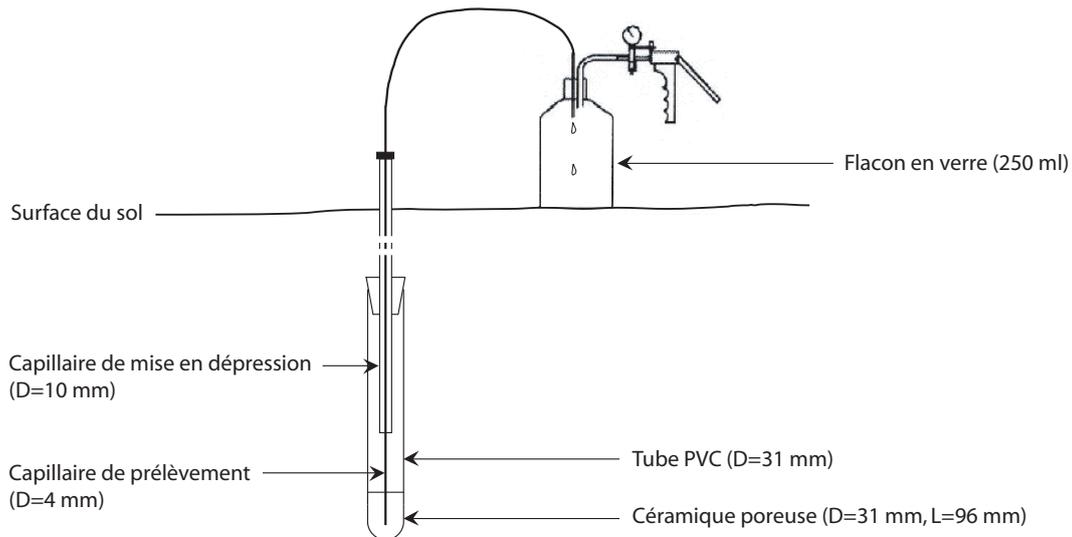


FIG. 2.11 – Schéma du dispositif de prélèvement d'eau par l'intermédiaire de bougies poreuses.

L'eau de la nappe a été échantillonnée sans pompage préalable dans les piézomètres au moyen d'un préleveur à bille de type Bailer Teflon 350 mL et récupérée dans des flacons en verre de 250 mL. Compte tenu des avis divergents dans la littérature sur le protocole d'échantillonnage dans les piézomètres (Haycock and Pinay, 1993; Molénat, 1999), une étude menée par Martin (2003) avait permis de montrer que la chimie des éléments majeurs et des éléments traces n'était pas significativement différente selon qu'il y ait ou non pompage.

Une fois récupérés dans les flacons en verre de 250 mL, les prélèvements d'eau de la zone non saturée et de la nappe ont été divisés en deux sous échantillons de 20 mL, l'un filtré à 0,2  $\mu\text{m}$ , l'autre non. Ces échantillons de 20 mL ont été stockés dans une glacière le temps du retour au laboratoire où ils ont été stockés à l'obscurité à moins de 4°C jusqu'à ce qu'ils aient été analysés. Des mesures de pH, conductivité électrique, température et potentiel d'oxydo-réduction ont été réalisées sur quelques échantillons d'eau provenant des bougies poreuses lorsqu'il restait suffisamment d'eau dans les flacons en verre après récupération des deux sous échantillons de 20 mL. Le pH et la température ont été mesurés à l'aide d'un pH-mètre WTW, la conductivité par un conductimètre WTW et le potentiel ré-

dox au moyen d'une électrode WTW platine / argent. Concernant la nappe, une mesure de conductivité électrique, pH, température, potentiel d'oxydo réduction et oxygène dissous a été réalisée directement dans les piézomètres après chaque prélèvement à l'aide d'une sonde multiparamètre YSI.

Des prélèvements d'eau de pluie ont également été réalisés. Ces prélèvements sont des échantillons composites des pluies tombées entre deux dates de prélèvement (15 jours environ) puisqu'effectués à partir d'un cone récupérateur vidangé à chaque date de prélèvement.

#### **2.3.4.2 Expérimentations de traçage**

Deux expérimentations de traçage ont été effectuées sur le site expérimental d'étude de la recharge de la nappe. La première expérimentation a débuté le 20 décembre 2001 par l'application de 2,5 mm d'une solution enrichie en deuterium à 6200 ‰ $\delta$ D. Afin d'obtenir une répartition la plus homogène possible du traceur sur les 120 m<sup>2</sup> du site expérimental, le rectangle a été divisé en bandes de 50 cm de large par 10 m de long. Chaque bande a ainsi reçu 12,5 l de solution enrichie en traceur à l'aide d'un arrosoir muni d'une rampe de 50 cm. Une deuxième expérimentation de traçage a débuté le 18 décembre 2003 par l'application de 2,5 mm d'une solution enrichie en bromures à 2000 mg l<sup>-1</sup>. Alors que la première expérimentation de traçage avait pour objectif l'étude des mécanismes de transfert long terme dans la zone non saturée, la seconde devait permettre d'analyser ce qui se passait à l'échelle de la crue, notamment de déterminer si la chimie de la nappe était modifiée. Pour cela, des échantillons ont été prélevés simultanément toutes les 15 minutes à 1 m sous la surface de la nappe et au delà de 2 m. Deux préleveurs automatiques de type Sigma ont ainsi été déplacés d'un piézomètre à l'autre durant 6 mois en fonction des fluctuations de la nappe, de façon à rester dans la configuration d'un prélèvement proche de la surface de la nappe et d'un autre plus en profondeur. Il convient de préciser que le pas de temps d'échantillonnage très fin de 15 minutes n'a été gardé que durant la semaine ayant suivi l'application de la solution enrichie en bromures et qu'il s'est élargi à 2, puis 12 heures. Une fois chaque série de 24 prélèvements effectuée par les préleveurs, les échantillons ont été filtrés à 0,2  $\mu$ m et stockés à l'obscurité à moins de 4°C. Un biais important à ce protocole réside dans le fait que pour des pas de temps larges de 12 heures, le premier échantillon collecté est resté 12 jours dans les préleveurs non réfrigérés. De ce fait les analyses effectuées sur les éléments tels que l'azote ont été regardées avec moins d'intérêt que celle effectuées sur des éléments plus conservatifs, tels que les chlorures ou les bromures. Néanmoins, nous avons vérifié que les mesures de concentrations en éléments conservatifs n'étaient pas trop affectées par les processus d'évaporation, notamment en introduisant au sein des préleveurs, des échantillons de concentrations connues en bromure. Il s'est

avéré qu'aucune différence significative ne justifiait la correction des concentrations mesurées par un facteur proportionnel au temps resté dans le préleveur.

#### **2.3.4.3 Analyses**

Les échantillons filtrés à 0,2  $\mu\text{m}$  ont été analysés en chromatographie ionique (Dionex DX 100) à l'UMR SAS Rennes pour les concentrations en  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Br}^-$ . Quelques analyses des cations majeurs et de carbone total (organique et inorganique) ont été effectuées à Géosciences Rennes respectivement par ICPMS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) et sur analyseur de carbone (Shimadzu TOC 5050A). Les incertitudes sont de l'ordre de 5 % pour les mesures en chromatographie et de 2% pour l'ICPMS.

Les échantillons non filtrés ont été analysés à l'UMR BIOMCO à Paris VI pour l'obtention des teneurs en  $^2\text{H}$  et  $^{18}\text{O}$ .



**Chapitre 3 de la THÈSE <sup>1</sup>**

présentée

**DEVANT L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

pour obtenir

le grade de : **DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

**Mention : Sciences de la Terre**

**PAR**

**Cédric LEGOUT**

Équipe d'accueil : UMR INRA / Agrocampus - Sol Agronomie Spatialisation - Équipe DEBA -

École Doctorale : Sciences de la Matière

Composante universitaire : UFR Structure et Propriétés de la Matière

**TITRE DE LA THÈSE :**

**Étude des mécanismes hydrologiques et biogéochimiques  
de la recharge des nappes à surface libre**

Soutenue le 13 décembre 2005 devant la commission d'examen composée de :

Marnik VANCLOOSTER	Pr. UCL Louvain La Neuve	Rapporteur
Jean Luc PROBST	Pr. ENSA Toulouse	Rapporteur
Liliana DI PIETRO	DR INRA Avignon	Examinatrice
Pierre RIBSTEIN	Pr. Univ. Paris VI	Examinateur
Luc AQUILINA	Pr. Univ. Rennes 1	Co-directeur de thèse
Jérôme MOLENAT	CR INRA Rennes	Co-directeur de thèse

<sup>1</sup>Vous consultez ici le chapitre 3 "*Transferts de solutés*" d'une thèse en 6 chapitres.



## Chapitre 3

# Transferts de solutés

Ce chapitre porte sur la caractérisation du transfert des solutés anioniques dans le continuum zone non saturée / nappe. Elle s'appuie sur le suivi réalisé sur le site d'étude de la recharge à Kerbernez.

Ce chapitre se présente sous la forme d'un article en préparation pour *Journal of Hydrology*, article complété par une discussion sur l'implication des résultats obtenus sur le fonctionnement hydrochimique d'un versant.



## Solute transport in soil and weathered granite with fluctuating water table

Cédric LEGOUT<sup>a1</sup>, Jérôme MOLÉNAT<sup>a</sup>, Luc AQUILINA<sup>b</sup>, Chantal GASCUEL-ODOUX<sup>a</sup>, Mikael FAUCHEUX<sup>a</sup>,  
Yannick FAUVEL<sup>a</sup> and Thierry BARIAC<sup>c</sup>

<sup>a</sup> *IFR CAREN, Sol Agronomie Spatialisation, INRA Rennes, France,*

<sup>b</sup> *IFR CAREN, Géosciences rennes, CNRS-Univ. Rennes I, France,*

<sup>c</sup> *Biogéochimie des milieux continentaux, INRA-CNRS-Univ. Paris VI, France*

In preparation for Journal of Hydrology.

### 3.1 Summary

This study investigates the solute transfer mechanisms along a vertical vadose zone groundwater continuum. An experimental site located in the plateau area of the Kerbernez agricultural catchment (western France) was equipped with 6 tensiometers, 18 ceramic cups from 0.25 to 2.5 m and also 7 piezometers from 3 to 20 m. This arrangement allowed us to measure the pressure potentials and to collect water in the unsaturated zone (0-2 m), the water table fluctuation zone (2-9 m) and the permanently saturated zone (>9 m). The water samples were analysed twice a month for chloride concentrations over a period of 2.5 years. Two tracer application experiments were undertaken to assess transfer times in the unsaturated zone at the time scale of the year and at the storm-event scale. From the field tracer experiment results and the analysis of chloride concentrations, three porosity compartments can be identified and partly quantified : (1) the slow-mobile porosity (35% of the bulk volume), accounting for the slow piston-flow transfer (<5 m per year) of most of the deuterium and bromide tracers applied, (2) the rapid-mobile porosity, which transfers small quantities of bromide at a rate of 19 cm h<sup>-1</sup> down to the water table, and (3) the immobile porosity, which exchanges solutes with the rest of the pore volume by diffusion and which contains water with high concentrations of chloride derived from KCl fertiliser. The groundwater chemistry was characterised by high and almost constant chloride concentrations in the permanently saturated zone (42 mg l<sup>-1</sup> at 20 m depth) and by great variations of concentrations in the water-table fluctuation zone. The latter variations followed

1

Corresponding author :

UMR INRA/Agrocampus - Sol Agronomie Spatialisation, 65 Rue de Saint Briec, CS 84215, 35042 RENNES cedex, FRANCE. Tel : +33 2 23 48 54 32. Fax : +33 2 23 48 54 30. E-mail : Cedric.Legout@rennes.inra.fr

the same pattern each year, i.e. low concentrations during the period of water-table rise followed by a progressive increase of concentrations during the periods of high piezometric level and falling water-table. According to the three porosity compartments along with three periods during the hydrological year, we propose an explanation for the processes controlling these variations. During water-table rise, the slow-mobile porosity is at or near saturation, so that solute-poor rainwater is transferred through the rapid-mobile porosity leading to i) saturation of the bulk volume of the water-table fluctuation zone, and ii) low solute concentrations in the recently saturated piezometers ( $10 \text{ mg l}^{-1}$  at 5 m depth). During the second stage, mixing processes take place between solute-rich water from the slow-mobile porosity and the rapid mobile porosity, leading to a progressive increase of the chloride concentrations up to  $30 \text{ mg l}^{-1}$  at 5 m depth. The low variations of chloride concentrations observed in the permanently saturated zone shows that the water-table fluctuation zone is characterised by rapid lateral flows in saturated conditions.

**Keywords:** Solute transfer, fluctuating water-table, weathered granite

## 3.2 Introduction

In watershed underlain by crystalline bedrock, the assessment of the risk of contamination of surface waters by nitrate requires an improvement in our understanding of solute transfer times and flow path in. Most of the solutes and water fluxes in the stream come from shallow groundwater that accumulates over and in the fractured crystalline bedrock. It has been recognised recently that the limitation of our knowledge on solute transfer in such catchment come from the avoidance of process description in the  $z$ -direction (McDonnell, 2003). In particular the groundwater recharge processes and the interaction between the vadose zone and the groundwater is poorly understood. Most of the studies focusing on groundwater recharge assume that the groundwater chemistry depends on the amount and concentration of the water reaching the water table (Landon et al., 2000; de Vries and Simmers, 2002). In the same way, classical numerical models assume that, once the water and solutes from the recharge have reached the groundwater, they are completely mixed with the pre-event groundwater (Beaujouan et al., 2002; Wade et al., 2002). However, in recent studies, Berkowitz et al. (2004) pointed out that a steady water table is a highly reactive zone in terms of water and solute mixing, including not only vertical flows from the recharge but also lateral flows from upslope. Thus the assumption of complete mixing at the water table may be not valid, particularly in the case of groundwater accumulating and fluctuating in weathered material. Such material differs from other multiporosity materials such

as soils, since they retain much of the structure and regularity of the bedrock, including rapid flow through relict fractures (Van-Der-Hoven et al., 2003; Brouyère et al., 2004) and variable exchanges between the different porosity compartments. Little is known at present about the water and solute transfer as well as mixing processes in such materials. In a general way, the impact of variably saturated conditions on flow and transfer is not well understood (Hinz, 1998; Sinke et al., 1998). Previous studies in Brittany have shown that the deep groundwater chemistry remains steady with time and is structured into different compartments along the hillslope, the solute concentrations being higher upslope than downslope (Dia et al., 2000; Molénat et al., 2002; Clément et al., 2003; Martin et al., 2004a). Stationary models that simulate the groundwater flow paths, the spatial partitioning and the regularity of the groundwater chemistry, all indicate solute residence times ranging from 3 to 10 years (Molénat et al., 2002; Martin et al., 2004b). Nevertheless, little is known about the effective mechanisms responsible for the steadiness of solute concentrations in the deep groundwater, whereas the concentrations in soil horizons are highly variable in time and space (Legout et al., 2005). Because the water table is highly reactive to rainfall, questions arise about the influence of rapid water table fluctuations on mixing processes and solute transfer times at the catchment scale. The aim of this study is to understand why groundwater chemistry remains steady in time, while the recharge varies both in time and space, which is an issue associated with the processes occurring at or above the water table. For this purpose, a field site study was undertaken including an experimental device allowing us i) to characterise the water chemistry in the unsaturated zone and at the water table, and ii) to determine the mechanism responsible for solute transfer in the unsaturated and water-table fluctuation zones.

### **3.3 Materials and methods**

#### **3.3.1 The Kerbernez catchment**

The Kerbernez catchment, previously described by Ruiz et al. (2002) and Martin et al. (2004a), is located in south-western Brittany (Figure 3.1). It is an agricultural catchment covering an area of 0.12 km<sup>2</sup>. The climate is oceanic with a mean annual precipitation for the last decade of 1167 mm (*Standard Deviation SD = 195 mm*) and a mean annual Penman potential evapotranspiration (PET) of 616 mm (*SD = 71 mm*). The bedrock is a fissured and fractured granite, overlain by weathered material within which the shallow groundwater accumulates and fluctuates. The thickness of the weathered granite varies from 1 to more than 20 m, as shown by electrical imaging surveys (Legchenko et al., 2004). The weathered granite lies at between 0.7 and 1.2 m below the soil surface. The soils are mainly sandy

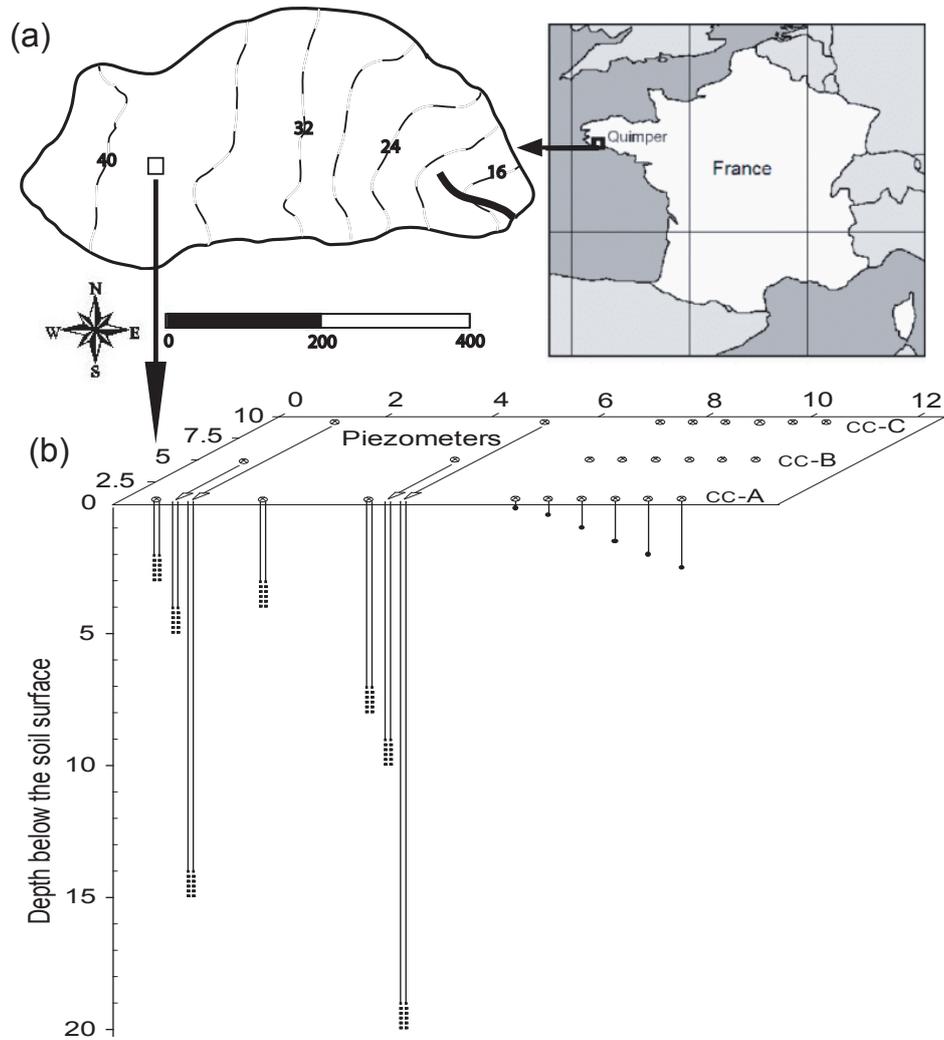


FIG. 3.1 – Location and map of the Kerbernez catchment (a) with the experimental arrangement (b). (a) The dashed lines on the map are topographic contours with values in metres above sea level. The bold line represents the stream. (b) All units on X, Y and Z axis are in metres. The 7 piezometers have a 1-m long perforated screen at their extremity. The three profiles of 6 ceramic cups are also indicated as cc-A, cc-B and cc-C.

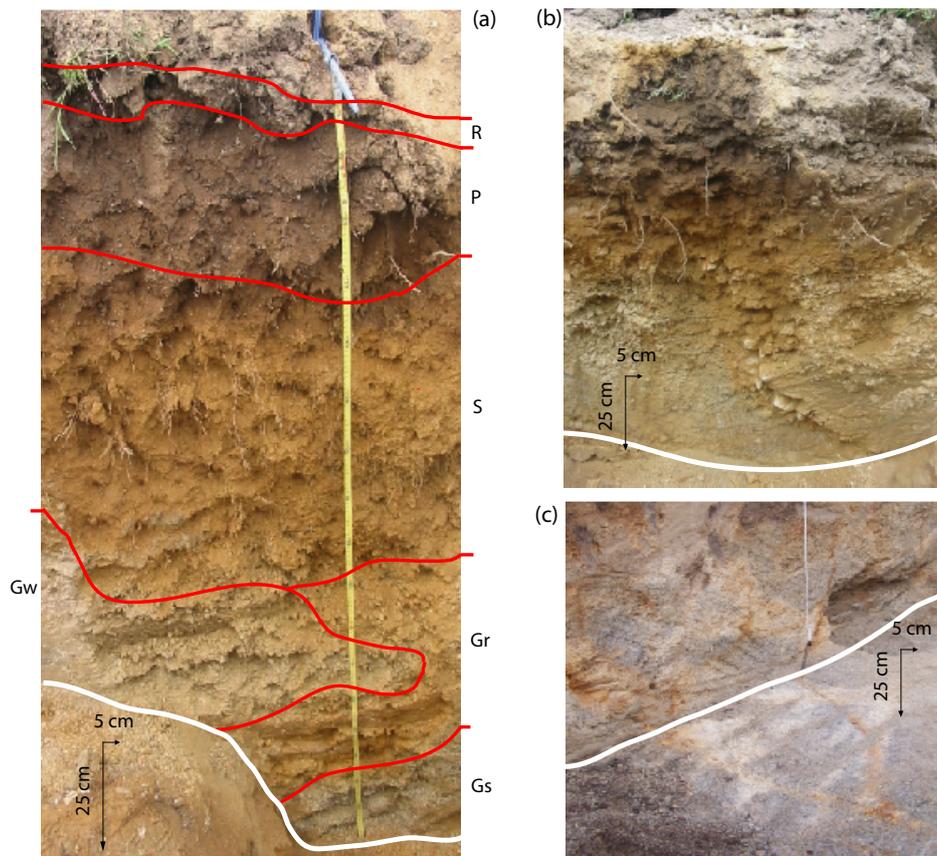


FIG. 3.2 – (a) Configuration of the soil horizons (R, the root zone, P, the plowed layer, S, the structural horizon) and weathered granite facies (Gr, red granite with a destroyed structure, Gw, white granite with a destroyed structure, Gf, red fingering facies and Gs, facies with preserved structure). (b) Sub-vertical quartz veins. (c) Sub-vertical red fingering facies existing in Gw. The red lines represent the limits between horizons and facies. The white lines represent the base of the trench.

loam (Dystric Cambisol, FAO Classification). The weathered granite exhibits facies with different colours, textures and structures as observed in a 20 m long trench close to the 120 m<sup>2</sup> experimental site (Figure 3.2) :

- white weathered granite with a destroyed structure (Gw),
- red weathered granite with a destroyed structure (Gr),
- weathered granite with a preserved structure (Gs),
- 1-cm wide and 1-m spaced sub-vertical red fingering facies existing in Gw (Gf)
- 10-cm wide and 10 m spaced sub-vertical and sub-horizontal quartz veins (Qv).

The first three facies Gw, Gr and Gs are juxtaposed weathered granite blocks, considered as the weathered granite matrix. The Gf and Qv facies correspond to geological discontinuities such as fissures or fractures (Legout et al., 2005). The textural properties and bulk densities of the different

facies are reported in Table 3.1. The experimental bulk density values are used to determine the mean porosity of the weathered granite as follows :

$$Porosity = 1 - (D_b/D_p) = 0.42 \quad (1)$$

where  $D_b$  is the mean bulk density of the weathered granite matrix ( $1.55 \text{ g cm}^{-3}$ ) and  $D_p$  the particle density ( $2.65 \text{ g cm}^{-3}$ ).

	Gr	Gw	Gs	Gf
Textural properties (%) :				
Clay (0-2 $\mu\text{m}$ )	6.92 (2.29)	4.37 (2.87)	1.80 (0.14)	9.72 (3.55)
Fine silt (2-20 $\mu\text{m}$ )	7.10 (3.21)	7.57 (5.68)	1.15 (0.21)	11.65 (1.40)
Coarse silt (20-50 $\mu\text{m}$ )	5.45 (2.09)	4.76 (3.01)	1.05 (0.35)	7.15 (0.54)
Fine sand (50-200 $\mu\text{m}$ )	9.88 (2.63)	8.87 (4.17)	3.00 (0.42)	13.82 (3.99)
Coarse sand (200-2000 $\mu\text{m}$ )	70.65 (9.35)	74.43 (15.27)	93.00 (0.14)	57.66 (2.52)
Bulk density ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1.50 (0.04)	1.42 (0.06)	1.73 (0.08)	-

TABLE 3.1 – Textural properties and densities measured for the different weathered granite facies (Gr : red granite with a destroyed structure ; Gw white granite with a destroyed structure ; Gf red fingering zones ; Gs facies with a preserved structure). Values in parentheses are Standard Deviations.

### 3.3.2 The experimental arrangement

A 10 x 12 m plot was equipped in November 2001 in the plateau area (Figure 3.1) in order to sample water in the vadose zone and in the groundwater. This plot is located in a grassland under pasture since 1996. Three sections of 6 ceramic cups at 25, 50, 100, 150, 200 and 250 cm depth below the soil surface (Figure 3.1b) were used to collect water samples in the vadose zone by applying a depression of 0.6 bar for 24 h. The ceramic cups were put in place using a hand auger with a diameter slightly smaller than the diameter of the ceramic cups. The soil and weathered granite were not disturbed by the emplacement. The groundwater samples were collected through 7 piezometers dug down to 3, 4, 5, 8, 10, 15 and 20 m below the soil surface (Figure 3.1b). Data for the 3, 4 and 8 m piezometers are only available for the last hydrological year. The piezometers are PVC tubes with a 1 m-long perforated screen at their base, allowing the collection of water from a 1-m thick groundwater layer. The annular space around the tube was backfilled with gravel up to 1.5 m from the base of the tube. A bentonite seal was placed immediately above the gravel layer and the rest of the annular space was filled with weathered granite and a 2-m thick layer of cement up to the soil surface. This device allowed us to characterise the water chemistry at different depths in the groundwater and particularly

just below the fluctuating water table.

The sampling frequency in the vadose zone and in the groundwater varied between weekly to monthly during the recharge period and the summer, respectively. The water samples were filtered in the field with 0.2  $\mu\text{m}$  polytetrafluoroethylene (PTFE) membranes before storing. They were stored for less than 24 hours in the dark below 4°C and analysed for chloride concentrations by ionic chromatography (Dionex DX 100).

Hydrometric measurements were also performed. The pressure potential of water in the vadose zone was measured by tensiometers at depths ranging from 0.25 to 2.50 m below the soil surface, with a weekly to monthly frequency. Soil cores were sampled at the same time frequency at depths of 0.25, 0.50 and 1 m. Soil samples were weighed before and after being oven dried at 105°C, allowing us to calculate the water content. The groundwater levels were automatically measured in piezometers and recorded by data loggers every 15 minutes.

An automatic weather station, located near the site, recorded the hourly rainfall and other variables necessary to estimate the daily PET from Penman's formula.

### 3.3.3 Tracer experiments

A first tracer experiment was started on 20 December 2001 (110<sup>th</sup> day after the reference date of 01 September 2001), using 2.5 mm of a deuterium-enriched solution ( $\delta\text{D}_{\text{Sp}} = 6200\text{‰}$ ) applied over the whole plot area of 120 m<sup>2</sup>. To obtain a homogeneous application of the tracer, the 10 x 12 m plot was divided up into 50-cm wide lanes and the deuterium solution was sprinkled with a watering can. During the year following this application, part of the water collected for anion analysis of the vadose zone and the groundwater was used to perform isotopic measurements. Water samples were stored in the dark below 4°C, but not filtered at 0.2  $\mu\text{m}$ . The isotope concentrations (<sup>18</sup>O, <sup>2</sup>H) were analysed and expressed as  $\delta$  (‰) values, the deviation of the concentration in parts per thousand from the Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW). According to Craig (1961), the natural concentration of deuterium ( $\delta\text{DN}$ ) is linearly correlated with the concentration of oxygen 18 ( $\delta^{18}\text{O}$ ):

$$\delta\text{DN} = 8\delta^{18}\text{O} + 10, \quad (2)$$

By difference between the  $\delta\text{D}$  values measured from our water samples and the results from equation (2), we obtain the deuterium excess concentration ( $\delta\text{DE}$ ) values caused by the spraying of the deuterium solution.

A second tracer experiment was started on 18 December 2003 (838<sup>th</sup> day) by applying 2.5 mm

of a bromide-enriched solution ( $2 \text{ g l}^{-1}$ ). We used the same protocol for spraying as explained above for the deuterium. The  $\text{Br}^-$  concentrations were measured by ionic chromatography on the filtered samples used for measuring the chloride concentrations. High-frequency sampling was also performed during the 120 days following the tracer application in order to investigate the transport mechanisms at the storm-event scale. For this purpose, two automatic samplers were used to collect water every 15 minutes at the water table and 2 m below the water table. As the water table fluctuated, the samplers were moved from one piezometer to another in order to stay as close as possible to this configuration, i.e. one sample in the first 50 cm below the water table and another one 2 m below the water table.

### 3.4 Results

The water-table fluctuated in a range from 1.9 to 8.8 m below the soil surface (Figure 3.3). During the 2003 / 2004 recharge period, the water-table variation reached 6.1 m, situated between its minimum level of 8.8 m (809<sup>th</sup> day) and its maximum level of 2.6 m (882<sup>th</sup> day). During this 73-day

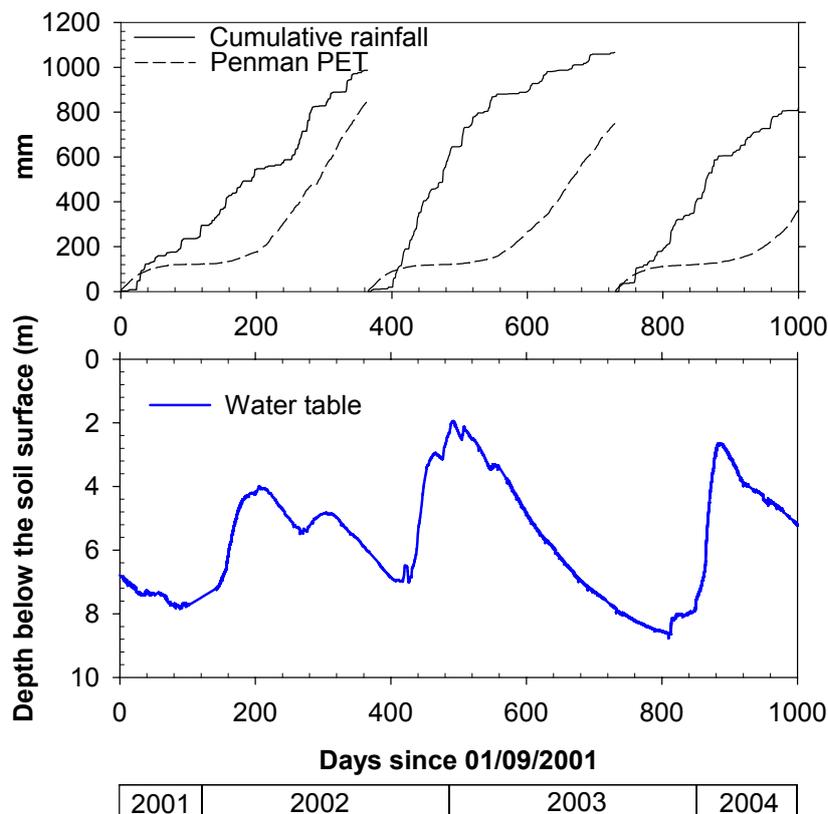


FIG. 3.3 – Cumulative rainfall and PET with water table fluctuations for each hydrological year.

period, the amount of drainage was 389.2 mm, a value corresponding to the difference between the

direct precipitation and the potential evapotranspiration if the difference is more than zero and set at zero in other cases. The water-table variation reached a maximum between the 852<sup>th</sup> and 882<sup>th</sup> day : the amount of rise was 5.83 m for a drainage of 184.9 mm. The porosity associated with this saturation, and calculated for this 30-day period, was 3.1%.

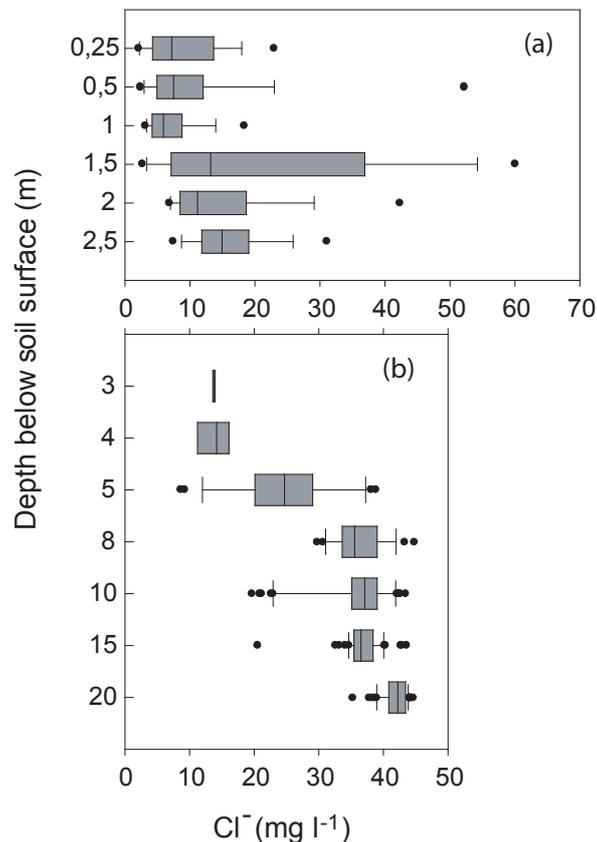


FIG. 3.4 – Mean chloride concentrations of the bulk water samples collected from (a) ceramic cups and (b) piezometers since December 2001. For each box plot (25%, 75% quartiles), the error bars represent the 10%, 90% percentiles and the data points outside are outliers.

Data on the water chemistry collected from the ceramic cups show that the chloride concentrations were highly variable in time and space (Figure 3.4a). The chloride concentrations were lower in the soil (down to 1 m depth) than in the upper part of the weathered granite, characterised by a high range of chloride concentrations up to  $60 \text{ mg l}^{-1}$  at 1.5 m. Figure 3.4b shows small variations of the concentrations in the 15 and 20 m piezometers, reflecting an almost constant level of concentrations at these depths. The mean anion concentrations tend to be lower in the shallow piezometers as compared to the deep piezometers. We carried out an analysis of time variability in the groundwater just below the water table by separating the hydrologic year into three periods, which are : a) water-table rise, b) high piezometric level and c) water-table fall. We observe that the mean chloride concentrations

increased with depth below the water table during periods a and b (Table 3.2). Meanwhile, the standard deviations and 10%-90% percentiles show that the variations of chloride concentrations decreased with depth below the water table. Furthermore, these variations were higher during periods a and b than period c.

Depth below water table	Period	Size	Mean	Std. Dev.	10% percentile	90% percentile
0-2 m	a	18.0	25.5	13.6	10.0	40.6
	b	16.0	24.4	8.5	13.7	36.8
	c	7.0	38.1	4.4	33.2	44.5
2-5 m	a	17.0	31.4	10.2	17.1	40.2
	b	11.0	28.5	7.4	17.7	36.0
	c	13.0	38.1	3.0	34.0	42.2
5-10 m	a	27.0	34.7	6.3	21.5	39.6
	b	25.0	34.9	6.9	23.0	42.5
	c	9.0	38.3	2.5	35.2	41.8
>10 m	a	34.0	40.4	3.3	35.2	43.7
	b	38.0	38.6	4.3	34.8	43.3
	c	17.0	40.0	3.5	33.8	43.5

TABLE 3.2 – Chloride concentrations of the bulk water samples collected from the piezometers since December 2001. The statistical parameters are considered at different depths below the water table for three periods, which are : (a) the water table rise, (b) the high piezometric level, and (c) the water table decrease. Size corresponds to the number of samples analysed for each period within each depth range.

Results from the deuterium (Figure 3.5a) and bromide (Figure 3.5b) tracer experiments show a high spatial variability, especially in the weathered granite below 1 m depth. Indeed, the differences in  $\delta DE$  or in bromide concentration can be higher between two nearby ceramic cups at 2 m depth than between two ceramic cups at 1 m and 2 m depths. The maximum peak values decreased with depth, especially in the topmost metre, with  $\delta DE_{max}$  and  $Br^-_{max}$  falling by a factor of two between 25 cm and 100 cm below the soil surface. For each sampling depth in the vadose zone, the  $\delta DE$  and  $Br^-$  values increased progressively and show a shift with time as the depth increased (Figure 3.5).

The appearance of maximum  $\delta DE$  peaks at each depth were linearly correlated with the rainfall amount, with a coefficient of determination  $R^2 = 0.86$  (Figure 3.6). This approach, based on the most representative velocity of tracer transport, and called the peak-migration method by Joshi and Maulé (2000), yields a mean solute transport velocity of 2.8 mm per mm of drainage amount in the first 2.5 m below the soil surface. Since the drainage amount was 1056 mm during the year following the tracer application, this yields a mean velocity of transport of 3 m per year. The linearity of the

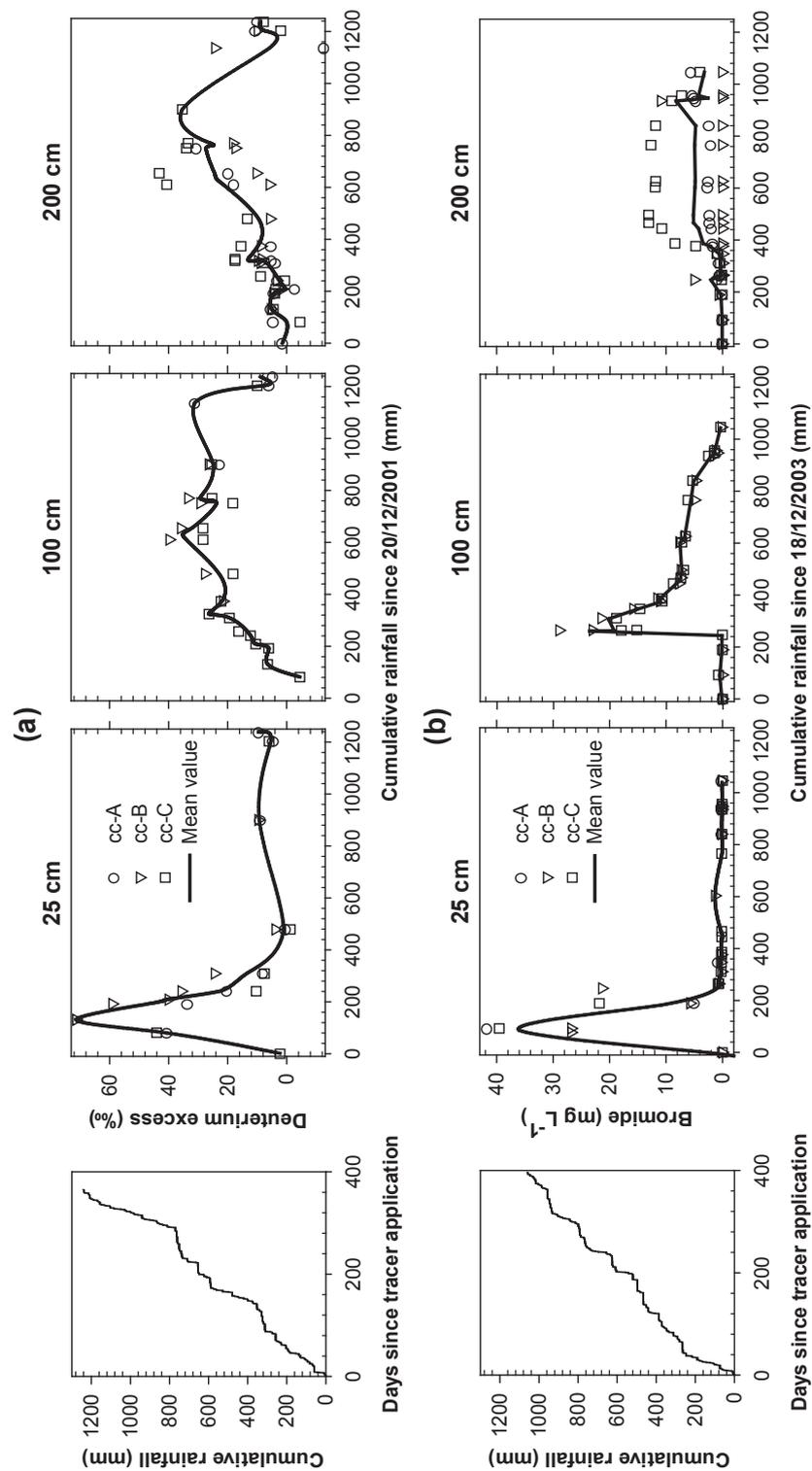


FIG. 3.5 – Tracer experiments with (a) deuterium and (b) bromide. For each experiment, the figure on the left indicates the cumulative rainfall since tracer application, while the three other figures show the tracer concentrations in the water samples collected from ceramic cups at 25, 100 and 200 cm below the soil surface. The thick line corresponds to variations of the average values of the three ceramic cups at each depth. The deuterium and bromide-enriched solution were sprayed on 20 December 2001 (110<sup>th</sup> day since 01 September 2001) and on the 18 December 2003 (838<sup>th</sup> day since the 01 September 2001), respectively.

relationship in Figure 3.6 indicates that the mean velocity of the tracer remained steady in the first 2.5 m. By contrast, the dispersion around this mean velocity varied and increased with depth. The range of rainfall amount corresponding to  $\delta DE \geq \delta DE_{max}/2$  increased with depth, as observed for the cross-hatched area on Figure 3.6. The tracer was higher than the half of its maximum peak value during 900 mm of rainfall at 1 m depth.

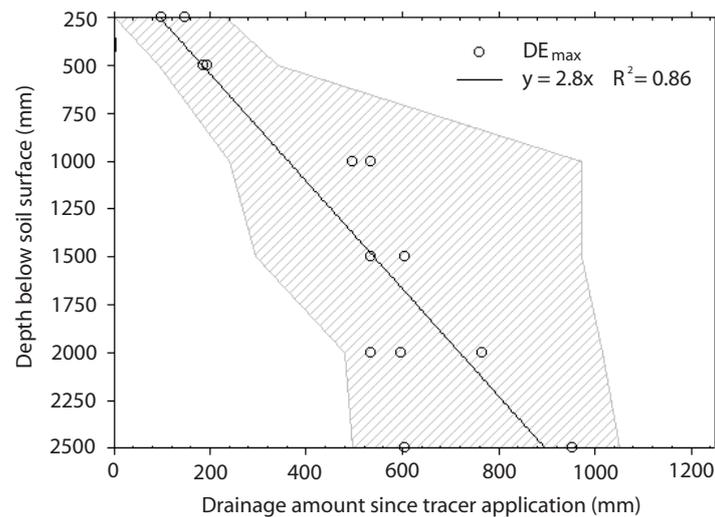


FIG. 3.6 – Various parameters describing the deuterium transport from 0 to 2.5 m below the soil surface. The circles indicate the peaks of Deuterium excess ( $\delta DE_{max}$ ) at various depths, with the equation and determination coefficient of the corresponding regression line. The cross-hatched area corresponds to the cumulative rainfall range, for which  $\delta DE \geq \delta DE_{max}/2$  for each depth.

For the bromide tracer experiment, the 15-min time sampling step led to a significant increase of bromide concentration at the groundwater table, whereas no increase was observed deeper in the groundwater (Figure 3.7c). The bromide concentrations started to increase 22 hours after the tracer application. Since the water table was at 7.6 m below the soil surface at this period, the associated velocity of bromide transfer was  $35 \text{ cm h}^{-1}$ . The maximum peak of bromide concentration was reached 40 h after the tracer application, which corresponds to the first rainfall event (3 mm between the 39<sup>th</sup> and 40<sup>th</sup> hour) following the tracer spraying (mean velocity of transfer of  $19 \text{ cm h}^{-1}$ ). The decrease of bromide concentrations was progressive over 18 days, meaning that the minimum transfer velocity of the bromide tracer was around  $2 \text{ cm h}^{-1}$ . The bromide concentrations came back to their natural level on the 858<sup>th</sup> day and continued to decrease. By contrast, no enrichment in deuterium was observed in the groundwater following the spraying of the deuterium-enriched solution at the soil surface. However, the sampling frequency in the groundwater was not adapted to observe the rapid inflow of spiked water. Moreover, the deuterium tracer was applied on a soil-weathered granite profile far from the saturation (capillary potential  $h_{25cm} = -121 \text{ cm}$  and  $h_{150cm} = -75 \text{ cm}$ ) as compared to the bromide

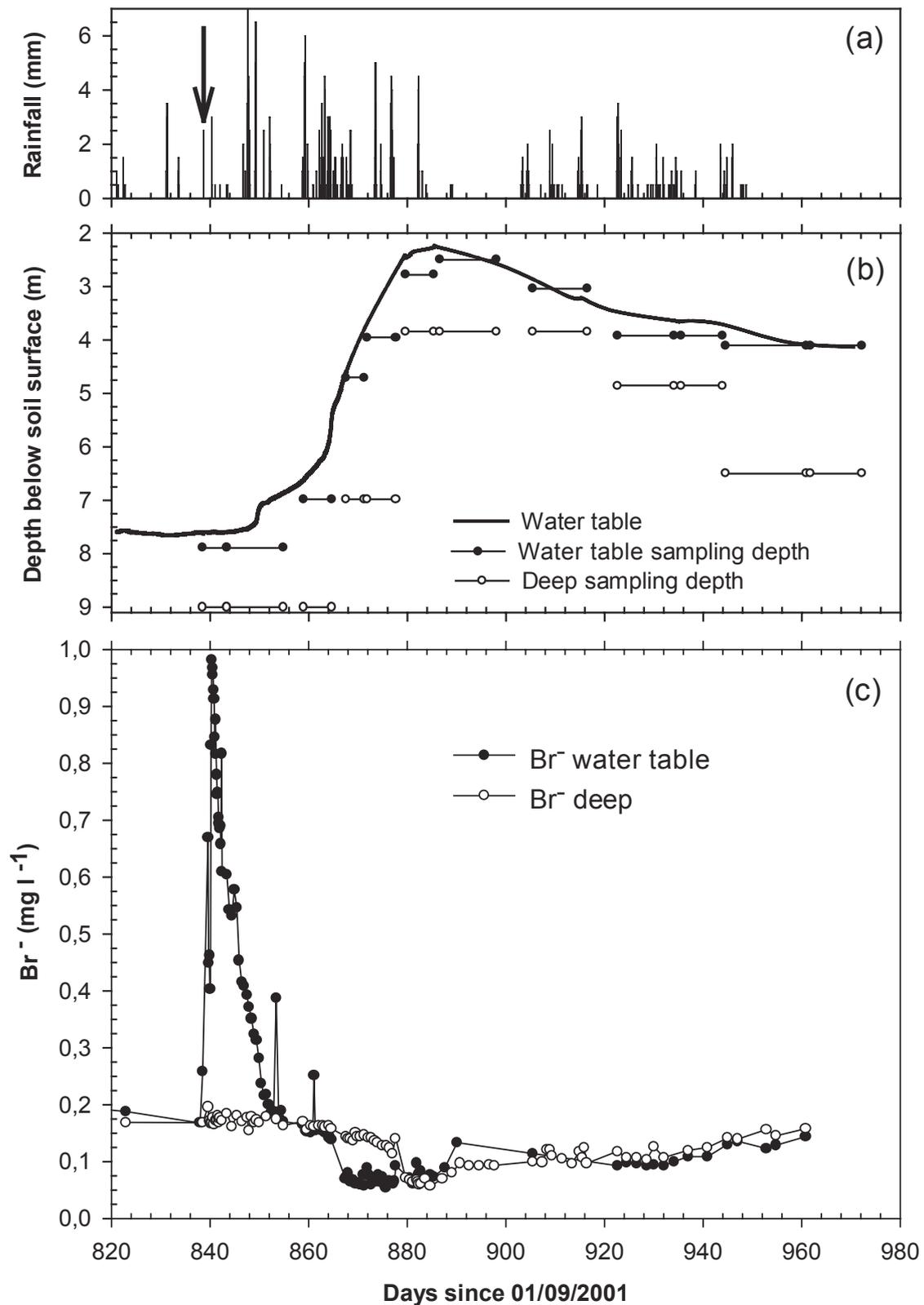


FIG. 3.7 – Bromide tracer experiments. (a) represents the hourly rainfall. The amount of 2.5 mm corresponding to the spraying of tracer is indicated with a black arrow. (b) shows the water-table fluctuations with the sampling depth for each groundwater sample collected at the water table and deeper in the groundwater. (c) Bromide concentrations at the water table and deeper in the groundwater.

tracer experiment ( $h_{25cm} = -37$  cm and  $h_{150cm} = -37$  cm), which could have led to smaller amounts of tracer undergoing rapid transfer.

Figure 3.8 shows that the mean rainfall chloride concentration was  $9.66 \text{ mg l}^{-1}$  ( $SE = 1.65$ ) during the study period. The rainfall chloride concentrations were highly variable from one rainfall event to another, ranging from 2.08 to  $47.23 \text{ mg l}^{-1}$ , but the mean concentration did not vary significantly between years. The water samples collected from the 250-cm deep ceramic cups yielded chloride concentrations decreasing with time. In the groundwater, the chloride concentrations were highly variable in the topmost two meters below the water table, with minimum values related each year to high piezometric levels. The chloride concentrations in the deep permanently saturated zone (20 m depth) remained almost steady at the year scale, these concentrations decreasing slightly during the study period at rates lower than  $1 \text{ mg l}^{-1}$  per year.

## 3.5 Discussion

### 3.5.1 Pathway and velocity of transfer in the variably saturated weathered granite

In order to analyse solute transfer in the weathered granite, we need to divide the porosity of the aquifer into three compartments : (1) the slow-mobile porosity, in which most of the solute are transferred slowly, (2) the rapid-mobile porosity, responsible for the short-term penetration of water through distinct pathways traversing the vadose zone and bypassing most of its volume and (3) the immobile porosity, where diffusion is the dominant process controlling solute exchange with the larger pores.

The long-term sampling in the unsaturated zone shows that most of the deuterium and bromide applied tracer were transferred slowly at velocities of less than 5 m per year (average distance of transport during the year following their application of 3 m for deuterium and 2 m for bromide). These mass transfers likely occurred through slow-mobile porosity in the unsaturated zone, being responsible for variations in solute concentrations at a longer time scale than the rainfall event. Considering simple piston-flow with no mixing processes, the regression line slope,  $s = 2.8$ , indicated in Figure 3.6 allows us to calculate the size of the slow-mobile porosity compartment,  $p$ , with  $p = 1 / s$ . Following this approach for both tracer experiments, the slow-mobile porosity is estimated at 35% of the bulk volume. According to equation (1), the total porosity of the weathered granite is around 42% of the the bulk volume, implying that the slow-mobile porosity is the main porosity compartment. Since the maximum water contents recorded at 1 m depth in the upper section of the unsaturated weathered

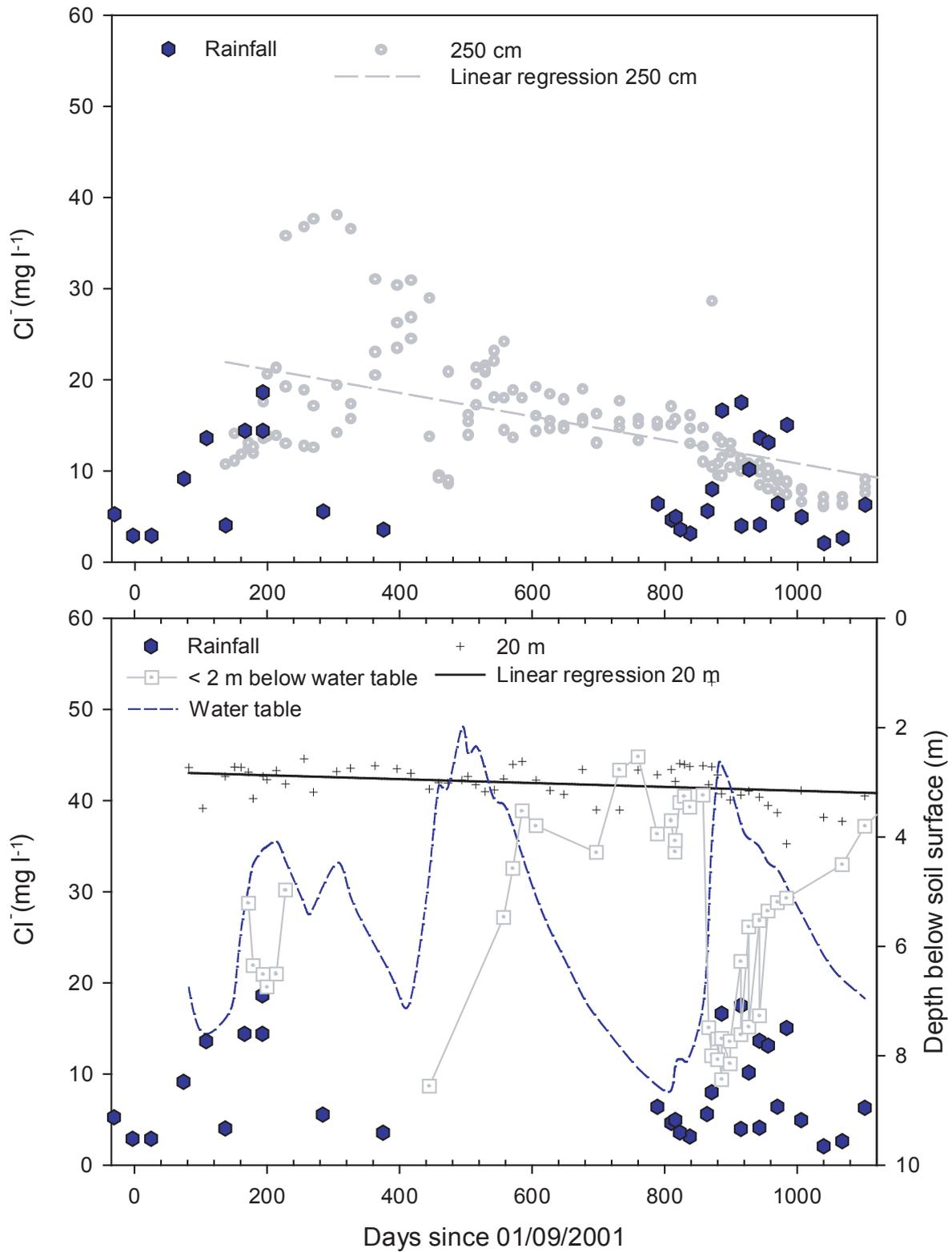


FIG. 3.8 – Temporal variation of chloride concentrations since 01 September 2001 in the rainfall, in the samples collected from the 2.5-m deep ceramic cups, in samples from the topmost two meters below the water table and the 20-m deep piezometer. Linear trends are represented for a depth of 2.5 m ( $Y = -0.013X + 23.693$  with a correlation coefficient  $R = 0.56$ ) and 20 m ( $Y = -0.002X + 43.207$  with  $R = 0.38$ ).

granite is around 39%, the slow-mobile porosity can be completely saturated above the water table during periods of intense drainage.

The high-frequency groundwater sampling following bromide application reveals that small quantities of tracer were also transferred rapidly at mean velocities of  $19 \text{ cm h}^{-1}$  (ranging from 2 to  $35 \text{ cm h}^{-1}$ ) down to the water table. Consequently, a porosity compartment must transfer rainwater rapidly from the soil surface down to the water table through the unsaturated zone. Bromide transfer to the water table was all the more rapid since it was applied close to the saturation (capillary potential  $h_{25\text{cm}} = -34 \text{ cm}$  on the 838<sup>th</sup> day) and while the drainage amount attained 241 mm from the 838<sup>th</sup> day to the 880<sup>th</sup> day. From the rapid arrival of the bromide peak at the water table, we can highlight three points : (i) the progressive disappearance of the bromide pulse from the water table, (ii) the absence of an increase in bromide concentration at 9 m depth around the 840<sup>th</sup> day and (iii) the decrease of bromide concentrations below the natural level at the water table (865<sup>th</sup> day) and even 3 m below the water table in the 8-m piezometer (875<sup>th</sup> day). This latter feature coincides with the decrease of  $12 \text{ mg l}^{-1}$  in the chloride concentration at 8 m depth during this high drainage period (Figure 3.9). According to these results, one explanation would be that the bromide-rich water mixes with pre-event groundwater from the slow-mobile porosity before reaching a depth of 9 m. It may also be assumed that the bromide concentration peak was transferred in the groundwater laterally rather than vertically. In any case, the leaching of the bromide peak as well as the decrease of the chloride concentrations are necessarily related to the influx of solute-poor rain water at the water table.

We need to invoke a third compartment corresponding to porosity filled by immobile water to account for the long-term variations of chloride concentration at 2.5 m depth in the soil. As previously described by Legout et al. (2005), the chloride can have two origins : rainfall and agricultural KCl fertiliser. Figures 3.4 and 3.8 show that the agricultural source provides high chloride concentrations, particularly at the beginning of the study period ( $38 \text{ mg l}^{-1}$  on the 300<sup>th</sup> day), and that these concentrations decrease progressively to the rainfall level as observed at 2.5 m depth at the end of the study period (Figure 3.8). Since the last spreading of KCl fertiliser on this site was carried out on February 1997 (more than 5 years before the 300<sup>th</sup> day) and in view of the transfer velocities observed through the slow-mobile porosity, a third immobile porosity compartment must be responsible for the long-term variation in chloride concentration. This immobile porosity can be considered as a chloride reservoir with an inertia of longer than 5 years, since the chloride concentrations reached the rainfall level at 2.5 m depth only 2600 days after the last KCl application at the soil surface (1000<sup>th</sup> day in Figure 3.8).

The slow-mobile porosity and immobile porosity together make up a continuous compartment that is spatially distributed in most of the weathered granite matrix porosity, i.e. in the  $G_w$ ,  $G_r$  and  $G_s$  facies. By contrast, the rapid-mobile porosity appears to be composed of more localized pores such as in the  $G_f$  and  $Q_v$  facies, or even the largest pores of the weathered granite matrix. According to this hypothesis, the rapid-mobile porosity is responsible for water flow and solute transfer in saturated or almost saturated conditions. On the other hand, the slow-mobile and immobile porosity compartments are responsible for slow solute transfer throughout the year, as observed in the migration of tracers during the years following their application (Figure 3.5).

### 3.5.2 Chemical variations in the zone of water table fluctuations

High variations of chloride concentrations are observed in the zone of fluctuating water table, especially in the shallow piezometers (3, 4, 5 and 8 m depth). The temporal variations in the shallow piezometers occur at a larger scale than the rainfall event. They are characterised each year by low concentrations when the weathered granite reaches saturation, followed by a progressive increase of concentrations (Figure 3.9). As reported in Table 3.2, the largest variations in chloride concentration are observed in the topmost two meters below the water table during the period of rising water-table. The chloride concentrations at the water table during water-table rise vary from one year to another and do not fully reflect the rainfall chemistry, which itself remains steady between years (Figure 3.8). This indicates that either the pre-event water in the unsaturated zone before the water-table rise and the rainwater control the chloride concentrations at the water table during periods with a high drainage. The mixing with chloride-rich pre-event water is more or less important according to the variable amount and rate at which the chloride-poor rainwater is transferred rapidly through the rapid-mobile porosity. This process results in variable minimum chloride concentrations at the water table.

The variations of the concentrations observed in the water-table fluctuation zone can be explained mainly in terms of the two mobile porosity compartments and according to three periods characterised by a specific hydrochemical behaviours (Figure 3.9) :

#### 3.5.2.1 Period (a) - water-table rise

At the beginning of this period, the chloride concentrations close to the water table (in the 8 and 10 m piezometers) are steady around  $40 \text{ mg l}^{-1}$ . As the rainfall percolates, the unsaturated zone becomes more and more saturated until all the slow-mobile porosity is saturated, as observed on the 886<sup>th</sup> day (Figure 3.9). When the rainfall rate exceeds the hydraulic conductivity of the slow-mobile porosity, the

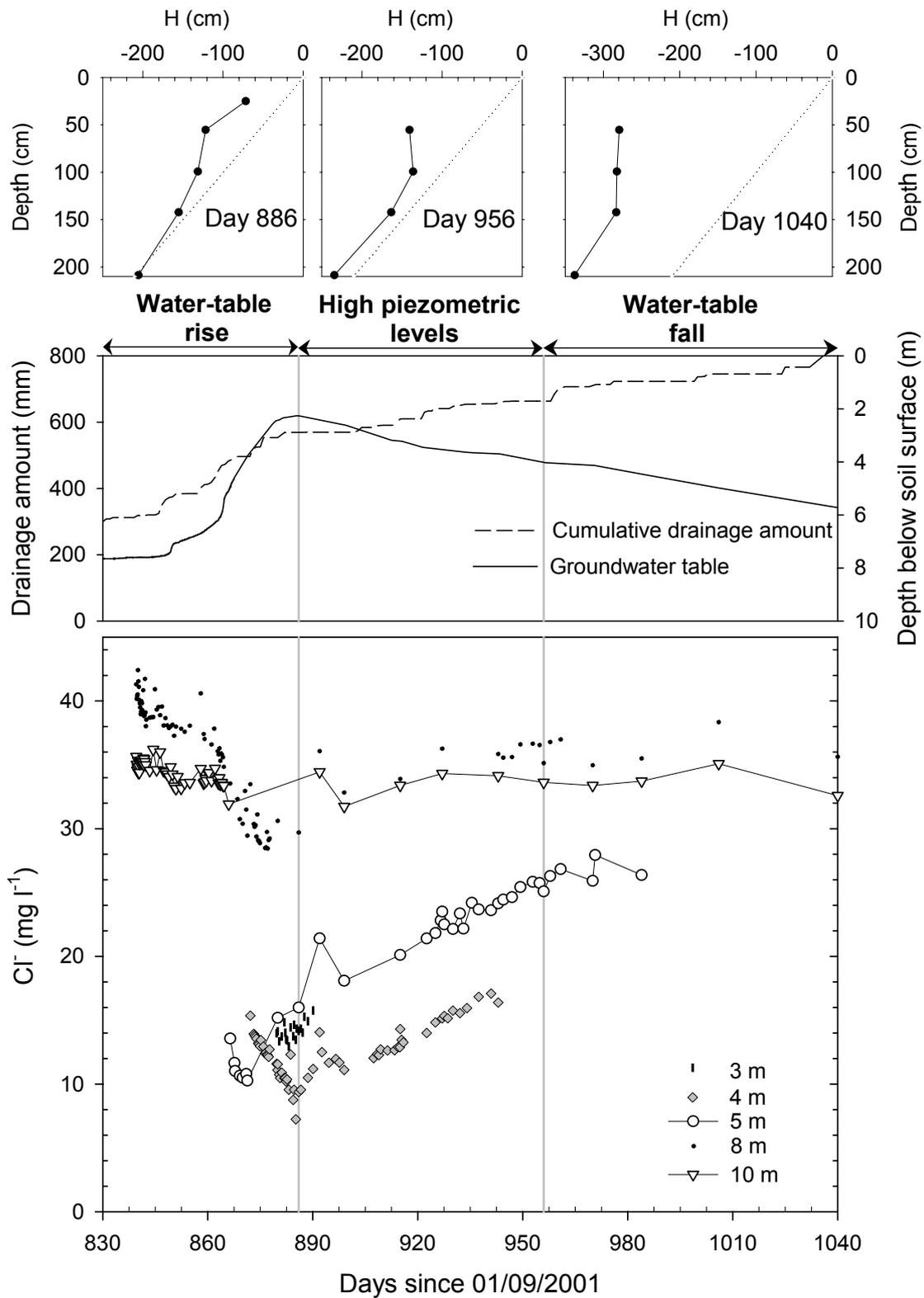


FIG. 3.9 – Temporal variation of the chloride concentrations in the 3, 4, 5, 8 and 10 m deep piezometers from 10 December 2003 (830<sup>th</sup> day) to the 18 May 2004 (990<sup>th</sup> day). The hydraulic head,  $H$ , is shown at three dates corresponding to the periods of water-table rise, high piezometric level and water-table fall. The drainage amount is calculated as the difference between the rainfall and the Penamn PET.

chloride-poor rainwater converges into the rapid-mobile porosity (Figure 3.10a). This chloride-poor water is transferred rapidly down to the water table and contributes to saturate the whole bulk volume. A small amount of water can make the water table rise significantly, since an analysis of the water-table variations in response to rainfall reveals that the specific yield is around 3% of the bulk volume. Because the difference in flow velocities between the two mobile porosity compartments is high during this period, there is little solute exchange. The smallest pores of the slow-mobile porosity, containing solute-rich water, are disconnected in terms of solute exchange from the rest of the porosity that is recently saturated or becoming saturated. We assume that the chloride concentrations measured from water samples collected in recently saturated weathered granite are low because the water collected in piezometers can be considered as in continuity with the rapid-mobile porosity (Figure 3.10), at least during the first days following the saturation of the weathered granite aquifer.

### 3.5.2.2 Period (b) - high piezometric levels

When the amount of rainfall decreases, the maximum piezometric level is reached, and the chloride concentrations increase in all the piezometers from the water-table fluctuation zone (Figure 3.9). Classical piston flow cannot be the only mechanism responsible for the increase of the chloride concentrations, since such homogeneous 1 D vertical transfer cannot account for the chloride concentrations at 5 m depth, which start to increase while the concentrations in the 4-m piezometer are lower and continue to decrease (880<sup>th</sup> day, Figure 3.9). To be consistent with these observations, we develop two hypothesis to explain the progressive increase of the chloride concentrations in the shallower piezometers during this period.

In the first hypothesis, vertical flows continue to exist in the unsaturated zone just above the water table. The rapid-mobile porosity is still at or near saturation in the capillary fringe, as observed on the 956<sup>th</sup> day (Figure 3.9). The difference in flow velocities between the slow-mobile and rapid mobile porosities are less than during the previous period, allowing mixing processes and homogenisation of the chloride concentrations between these porosity compartments (Figure 3.10b).

In the second hypothesis, lateral flows of groundwater have to be considered in the new saturated zone. Water coming from upslope is progressively more and more concentrated because of a longer residence time in the saturated zone allowing mixing between water from the slow-mobile porosity and from the rapid-mobile porosity, i.e. mixing between highly concentrated matrix water and dilute rainwater.

### 3.5.2.3 Period (c) - water-table fall

The capillary potentials decrease progressively with time in the unsaturated zone (Figure 3.9). The rapid-mobile porosity desaturates and soon becomes inactive in flow and solute transfer. The only active recharge mechanism is slow piston flow through the slow-mobile porosity, including diffusive exchanges with the immobile porosity containing chloride-rich water. This mechanism supplies highly concentrated water to the groundwater.

### 3.5.3 Seasonal hydrochemical behaviour at the hillslope scale

The classical vertical separation of aquifer profiles in two zones, i.e. the vadose zone and the groundwater, is unsuited to the large water-table fluctuations occurring in weathered granite aquifers. Our study shows that the water-table fluctuation zone should be considered as a distinct third layer since it has a specific hydrochemical behaviour characterised, according to our analysis, by mixing between waters of different origin and variable age. To be consistent with the chemical variations, we constructed a conceptual model of the hillslope hydrochemical behaviour by considering three layers (Figure 3.10) :

1. The unsaturated zone (UZ), from the soil surface to -2 m, is the boundary layer receiving and transferring the rainfall and solutes through different porosity compartments.
2. The zone in which the water table fluctuates - known as the fluctuation zone (FZ) - is completely saturated each year at the end of the water table rise period and progressively desaturates down to its minimum level at -9 m. This zone is characterised by great chemical variations with time.
3. The permanently saturated zone (PSZ) is characterised by a steady level of concentrations.

During the water-table rise period (Figure 3.10a), the rainwater infiltrates through the slow-mobile porosity of the UZ until the rainfall rate reaches its hydraulic conductivity. Then, the rainfall excess is rapidly transferred vertically through the rapid-mobile porosity of the UZ and then the FZ. This dilute rain water represents an input that saturates the bulk volume of the FZ. When the FZ is saturated (Figure 3.10b), the lateral hydraulic gradient along the hillslope is important (5.8% in the upslope domain on the 509<sup>th</sup> day) compared to those observed during falling water table (4.5% on the 410<sup>th</sup> day). Consequently, the flow direction changes from vertical - classically observed in unsaturated conditions - towards a more lateral flowpath in the recently saturated zone. Moreover, the geophysical MRS measurements reported by Legchenko et al. (2004) show that the FZ has higher permeabilities than the PSZ ( $3 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$  at 8 m and  $8 \cdot 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$  at 15 m). Since the chloride concentrations

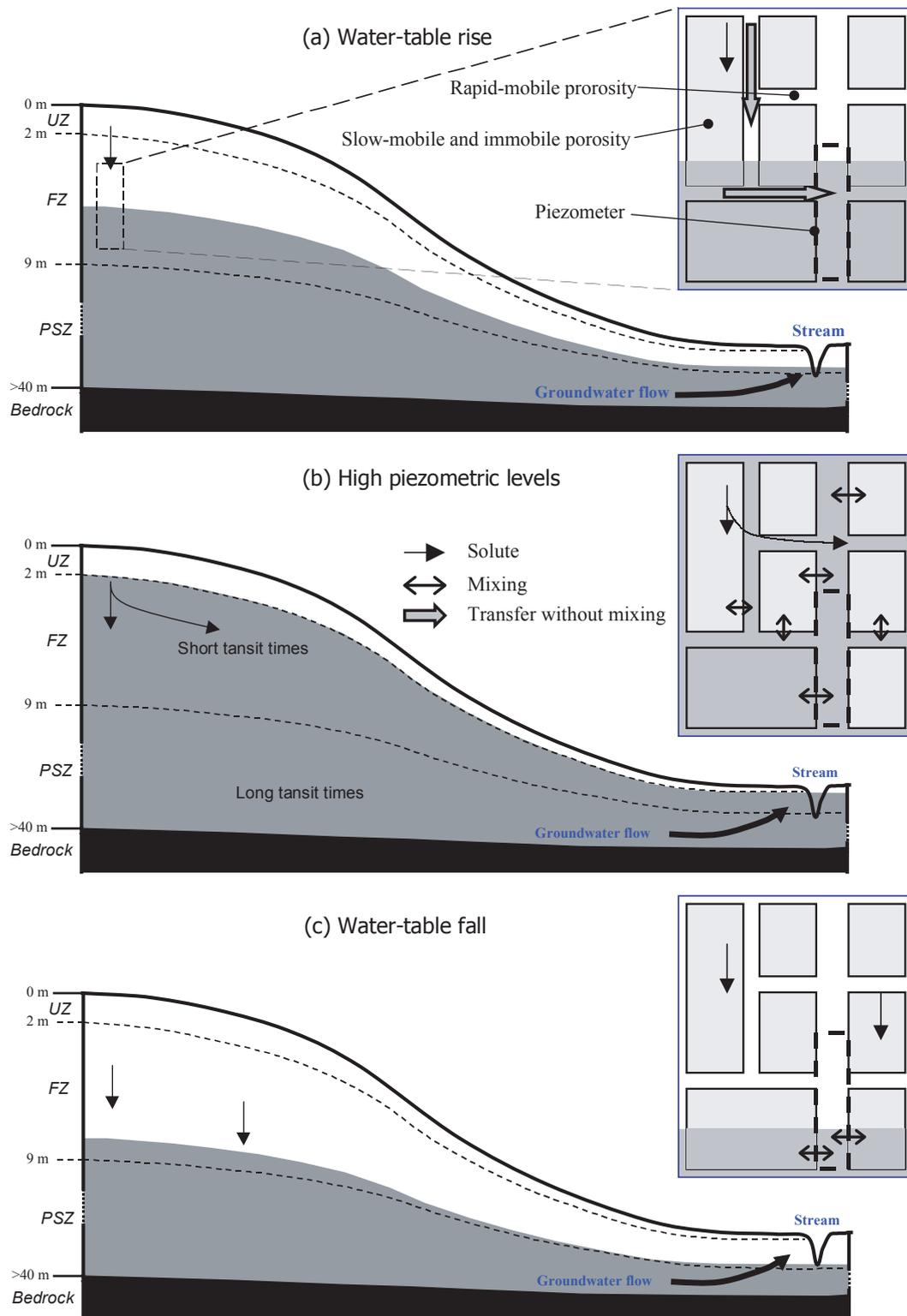


FIG. 3.10 – Sketch diagram showing the hydrochemical behaviour of the hillslope with the associated mechanisms at the metric scale according to the three periods (a), (b) and (c). The chemical signal is produced in the unsaturated zone (UZ) and transferred through the water-table fluctuation zone (FZ). It migrates either vertically towards the permanently saturated zone (PSZ) or laterally, depending on the water content in the FZ. At the metric scale, the mixing processes occur in saturated conditions between the matrix (slow-mobile and immobile porosity) containing solute-rich water and the rapid mobile porosity containing dilute rainwater during period (a).

exhibited only slight variations in the PSZ during the study period, most of the chemical variations observed in the FZ, i.e. low chloride concentrations, must have been transferred laterally. Thus, lateral flows in the FZ must transfer solutes downslope more rapidly than through the PSZ during periods with low piezometric levels. The consideration of such lateral flows was also pointed out by Haria and Shand (2004) in a context of a rising water table transferring chemical constituents to the stream channel. However, we assume that the water transferred laterally through the rapid-mobile porosity, or even through the largest pores of the slow-mobile porosity, is less concentrated than the water flowing through the PSZ. Even though a small proportion of dilute rainwater flows vertically towards the PSZ, the concentrations in the rapid-mobile porosity progressively increase with longer residence time of this dilute rain water in contact with highly concentrated water from the immobile and slow-mobile porosity compartments. During the water table decrease, the FZ desaturates and vertical slow transfer through the slow-mobile porosity is again predominant in solute transfer. During the period with the lowest piezometric levels (Figure 3.10c), the PSZ is recharged by vertical flows coming from the slow-mobile porosity of the FZ. The FZ behaves in the same way as the UZ during this period. The slow velocities of transfer in the FZ allow diffusion of the chloride from the immobile porosity to the slow-mobile porosity. As a result, the water transferred to the PSZ during this period is highly concentrated in chloride.

A consequence of this overall model is that, once in the fluctuation zone, a solute molecule would encounter successive partially and totally saturated conditions during its lateral transfer along the hillslope. Under totally saturated conditions, the solute molecule would follow a lateral path downslope to the stream. By contrast, in a partially saturated zone, the molecule would exhibit a downward vertical movement to the permanent groundwater body. The transfer from partially to totally saturated conditions would be controlled by the water-table fluctuations.

### **3.6 Conclusion**

The field monitoring of the water chemistry in unsaturated / saturated zones shows that the variations of the chloride concentrations are of the same order of magnitude at the water table and in the unsaturated zone, whereas the concentrations remain steady at 15 and 20 m depth in the permanently saturated zone. The field tracer experiments reveal that solutes are mainly transferred slowly at velocities of less than 5 m per year through 35% of the bulk volume. A rapid-mobile porosity is also identified, which is responsible for the transfer of the saturating water creating the groundwater level rise during the high drainage period. The immobile porosity was considered as a chloride reservoir

exchanging solutes with the other porosities by diffusion.

The two mobile porosity compartments are mainly responsible for the chemical variations observed in the water-table fluctuation zone. During a first stage known as the water-table rise period, the recently saturated zone is characterised by limited exchange and mixing between the pre-event water from the slow-mobile porosity and rainwater from the rapid-mobile porosity. During a second stage, which includes the high piezometric and falling water-table periods, the decrease in flow velocities allows a progressive homogenisation of the chloride concentrations between the different porosity compartments, leading to an increase of the solute concentrations in the piezometers from the water-table fluctuation zone.

The steadiness of the groundwater chemistry in the permanently saturated zone indicates that a large part of the dilute rainwater reaching the water table through the rapid-mobile porosity is transferred laterally rather than vertically. The permanently saturated zone appears to be recharged mainly with highly concentrated water from the immobile and mobile porosity compartments. This study shows that the water-table fluctuation zone is a mixing zone where water flows laterally or vertically depending on the frequency and amplitude of the fluctuations.

### **3.7 Implications à l'échelle du versant**

Le suivi hydrochimique réalisé dans les piézomètres de 15 et 20 m confirme que la zone saturée en permanence présente des concentrations assez stables, du moins à l'échelle de l'année. Par contre, nous avons mis en évidence que les concentrations à la surface de la nappe et plus généralement dans toute la zone de fluctuation de nappe sont très variables dans le temps aussi bien pour des éléments conservatifs comme  $\text{Cl}^-$  que non conservatifs comme  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  (Figure 3.11). Ces premiers éléments montrent que la nappe n'est pas constituée d'un ensemble de compartiments ayant une signature chimique propre et stable dans le temps, comme l'ont considérés Molénat et al. (2002) et Martin (2003) dans leurs approches de modélisation.

L'existence de telles variations de concentrations suscite deux questions. La première portant sur leur origine, la seconde sur leur propagation au sein de la nappe. La réponse à la première question est donnée par le schéma de fonctionnement saisonnier basé sur la présence de trois compartiments de porosité. Il convient de préciser que les deux compartiments de porosité mobile sont de première importance dans l'explication des variations chimiques ayant lieu à l'échelle de l'année hydrologique, alors que l'implication du compartiment de porosité immobile n'est certainement que secondaire à cette même échelle de temps. Le schéma proposé permet d'expliquer à la fois les faibles concentra-

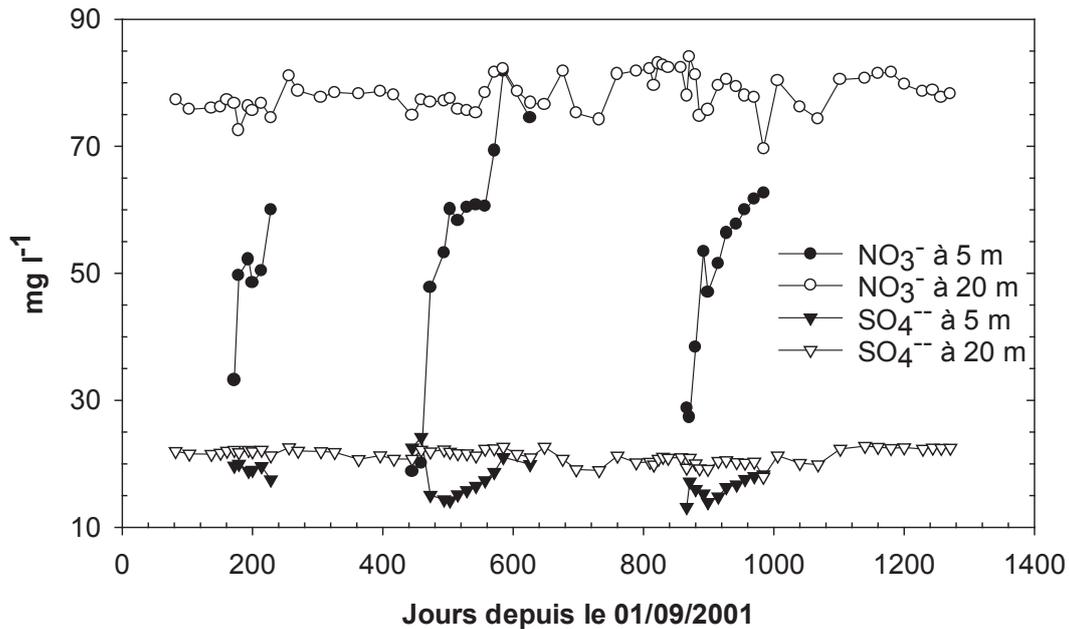


FIG. 3.11 – Evolution des concentrations en nitrates et sulfates dans les piézomètres de 5 et 20 m sur toute la période d'étude.

tions observées chaque année dans la zone de fluctuation de nappe en période de montée de nappe et la remontée progressive des concentrations que l'on observe par la suite.

La réponse à la seconde question est plus hypothétique compte tenu du caractère monodimensionnel de notre dispositif. Néanmoins, l'atténuation importante des variations saisonnières des concentrations avec la profondeur dans la zone de fluctuation de nappe ainsi que les observations réalisées suite à l'expérimentation de traçage au bromure nous conduisent à supposer qu'une partie de ces variations chimiques se propagent latéralement dans la zone de fluctuation de nappe. Si cette hypothèse s'avère juste, on peut se demander si les écoulements rapides à la surface de la nappe se développent le long de tout le versant ou s'ils sont localisés uniquement dans les zones amont ayant un gradient hydraulique fort. En d'autres termes, les mécanismes de transfert invoqués expliquent-ils des variations de concentrations localisées en amont ou sont-ils capitaux dans l'explication des variations chimiques de la rivière ? La réponse à cette question est déterminante dans l'évaluation des temps de transfert des solutés à l'échelle du bassin versant. Si ces écoulements rapides sont généralisés le long du versant, on peut supposer qu'aux temps de résidence longs de 3 à 10 ans mis en évidence par des modèles stationnaires (Molénat et al., 2002; Martin, 2003), se superposent des temps de résidence courts du fait de transferts rapides à la surface de la nappe. On peut aussi supposer que les temps de résidence les plus longs ou plutôt la vitesse de décroissance des concentrations en nitrates à l'exutoire d'un bassin versant où l'intensité de l'activité agricole serait en décroissance s'en trouvent augmentés puisqu'en

terme de bilan hydrique, une partie de l'eau infiltrée court circuitée la zone saturée en permanence. Il devient alors nécessaire d'évaluer le partage des flux entre la zone de fluctuation de nappe et la zone saturée en permanence.

La proposition de schéma de fonctionnement à l'échelle du versant (Figure 3.10) a donc abouti à l'installation d'un nouveau dispositif expérimental en trois dimensions sur le bassin versant de Kerrien à l'automne 2004. Ce dispositif se compose de 6 placettes disposées selon deux transects amont-aval. Chacune de ces placettes comprend 7 piézomètres permettant de suivre la composition de l'eau à différentes profondeurs dans la zone de fluctuation et dans la nappe permanente. Ce dispositif devrait permettre de vérifier l'existence des variations de concentrations dans la zone de fluctuation de nappe et de valider le cas échéant le modèle de versant proposé.



**Chapitre 4 de la THÈSE <sup>1</sup>**

présentée

**DEVANT L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

pour obtenir

le grade de : **DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

**Mention : Sciences de la Terre**

**PAR**

**Cédric LEGOUT**

Équipe d'accueil : UMR INRA / Agrocampus - Sol Agronomie Spatialisation - Équipe DEBA -

École Doctorale : Sciences de la Matière

Composante universitaire : UFR Structure et Propriétés de la Matière

**TITRE DE LA THÈSE :**

**Étude des mécanismes hydrologiques et biogéochimiques  
de la recharge des nappes à surface libre**

Soutenue le 13 décembre 2005 devant la commission d'examen composée de :

Marnik VANCLOOSTER	Pr. UCL Louvain La Neuve	Rapporteur
Jean Luc PROBST	Pr. ENSA Toulouse	Rapporteur
Liliana DI PIETRO	DR INRA Avignon	Examinatrice
Pierre RIBSTEIN	Pr. Univ. Paris VI	Examinateur
Luc AQUILINA	Pr. Univ. Rennes 1	Co-directeur de thèse
Jérôme MOLENAT	CR INRA Rennes	Co-directeur de thèse

<sup>1</sup>Vous consultez ici le chapitre 4 "Réactivité biogéochimique" d'une thèse en 6 chapitres.



## Chapitre 4

# Réactivité biogéochimique

Ce chapitre porte sur la caractérisation des processus biogéochimiques affectant les solutés réactifs comme les nitrates au cours de leur transfert dans le continuum zone non saturée / nappe. Elle s'appuie sur le suivi réalisé sur le site d'étude de la recharge de la nappe ainsi que sur des incubations réalisées au laboratoire sur des échantillons de sol et d'arène granitique.

Ce chapitre se présente sous la forme d'un article accepté dans *Biogeochemistry* suivi d'un complément d'informations sur les limites de notre approche et d'une synthèse couplant transferts et réactions biogéochimiques affectant les nitrates.



## Investigation of biogeochemical activities in the soil and unsaturated zone of weathered granite

Cédric LEGOUT<sup>a1</sup>, Jérôme MOLÉNAT<sup>a</sup>, Stéphane LEFEBVRE<sup>b</sup>, Pierre MARMONIER<sup>b</sup>, Luc AQUILINA<sup>c</sup>

<sup>a</sup> IFR CAREN, Sol Agronomie Spatialisation, INRA Rennes, France, <sup>b</sup> IFR CAREN, Ecosystèmes Biodiversités Evolution, CNRS-Univ. Rennes I, France, <sup>c</sup> IFR CAREN, Géosciences rennes, CNRS-Univ. Rennes I, France.

Received 20 October 2004 ; accepted in revised form 4 January 2004, Biogeochemistry.

### 4.1 Summary

This study, based on field and laboratory work, investigates the biogeochemical activity below the organic top soil horizons, particularly the potential for nitrate removal processes in the deep vadose zone (1 to 2.5 m depth) of a weathered granite. An experimental site located in the Kerbernez agricultural catchment (Brittany) has been equipped with ceramic cups from 0.5 to 2.5 m depth since November 2001. This arrangement allowed collection of water samples from the soil profile and the upper part of the unsaturated weathered granite. Samples were analysed twice a month for chloride, nitrate and sulphate concentrations over a period of 2.5 years. Laboratory measurements were carried out on three soil horizons and four weathered granite facies sampled in October 2003 for hydrolasitic activity, potential nitrification, potential denitrification and batch experiments to study nutrient dynamics. Anion analyses in the field show that the nitrate and chloride concentrations were linearly correlated at each depth. The nitrate / chloride ratio decreased with depth in the upper part of the weathered granite from 4.93 to 2.82. This suggests that nitrate was removed during its vertical transport in the unsaturated zone. The laboratory experiments show that the bacterial activity decreased with depth. However, a significant potential for biogeochemical reactions exists below the organic soil layers. The denitrification rates obtained in the laboratory were significant, up to 800 ng N h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> after about 100 hours of incubation for the most reactive weathered granite facies. These rates agree with effective rates usually measured in riparian zones, but they were 50 times higher than those observed in the field. This difference suggests that the denitrification processes occurring in the field

1

Corresponding author :

UMR INRA/Agrocampus - Sol Agronomie Spatialisation, 65 Rue de Saint Brieuc, CS 84215, 35042 RENNES cedex, FRANCE. Tel : +33 2 23 48 54 32. Fax : +33 2 23 48 54 30. E-mail : Cedric.Legout@rennes.inra.fr

were spatially limited to localised anaerobic microsites, where the bacterial activities are controlled by the availability of N and C substrate. Finally, the laboratory measurements lead us to assume that heterotrophic denitrification was clearly the predominant process occurring in the field because of the good correlation between nitrate concentration variation and carbon content ( $r = -0.94$ ). Moreover, the slight increase in sulphate concentrations observed in the field and in the laboratory was insufficient to explain the complete removal of nitrate.

**Keywords:** Bacterial activity, Denitrification, Vadose zone, Weathered granite.

## 4.2 Introduction

Nitrate contamination of surface water has become important in Brittany during the last 30 years. Preventing nitrate pollution by modifying agricultural practices requires improving our understanding of the transport and biogeochemical transformations at the catchment scale.

Most of the studies have investigated the transport and transformation of N and C either in groundwaters or in top soil layers. The mechanisms responsible for nitrate transport from the groundwater to the river are well documented in Brittany (Dia et al., 2000; Molénat et al., 2002; Clément et al., 2003; Martin et al., 2004a). Heterotrophic and autotrophic denitrification processes in groundwater have also been quantified in different contexts (Mariotti, 1986; Wassenaar, 1995; Montgomery et al., 1997; Pauwels et al., 2001). The organic top soil horizons are usually considered as highly biogeochemically reactive. Below this zone, the biogeochemical processes are often neglected. Modelling of the nitrogen cycle is reduced to physical transport mechanisms involving nitrate dilution or dispersion, which consider the nitrate as a conservative constituent. However biogeochemical processes such as denitrification do not only occur in constantly saturated zones (Parkin, 1987; Luo et al., 1999; Hefting et al., 2004). Such processes can have a significant effect on the amount of nitrate reaching the water table during vertical transport of water in the vadose zone (Jarvis and Hatch, 1994; Richards and Webster, 1999).

Even though the highly bioreactive character of the organic soil horizons is now well documented, few studies have focused on the unsaturated zone below the organic soil horizons (Jarvis and Hatch, 1994; Richards and Webster, 1999). In the present study, we aim at quantifying the bacterial activity, especially the denitrification, in the unsaturated zone below the first 50 cm of soil. The main characteristics that distinguish deep unsaturated zones from highly reactive top soil horizons are the low carbon content, the slow rate of aeration and the longer residence time of solutes. Although the low

availability of organic carbon could limit heterotrophic processes, the other characteristics do not limit potential bacterial reduction processes in the unsaturated zone. In catchments with fractured granite basement, shallow groundwater develops and fluctuates in the weathered zone. In the context studied here, the upper part of the variably saturated weathered granite was the zone of water table fluctuation, situated close to the organic soil horizons. Any increase of the water content leads to diffusion, allowing the access of nitrate or dissolved carbon to reducing microsites where denitrification can occur (Luo et al., 1999).

The goals of this study were (i) to investigate the extent of the biogeochemically reactive zone along soil-weathered granite profiles and, more precisely, (ii) to characterize the occurrence of denitrifying bacterial activity in a variably saturated weathered granite. These two issues were addressed following both field and laboratory studies. The fieldwork consisted of measuring solute concentrations along a vertical soil-groundwater profile over a period of 2.5 years. The laboratory experiments were performed on soil and weathered granite samples to quantify bacterial activities.

## **4.3 Materials and methods**

### **4.3.1 The Kerbernez catchment**

The Kerbernez catchment is located in South Western Brittany (Figure 4.1a). It is an agricultural catchment with an area of 0.12 km<sup>2</sup>. The climate is oceanic with a mean annual precipitation for the last decade of 1167 mm (Standard Deviation SD = 195 mm) and a mean potential evapotranspiration of 616 mm (SD = 71 mm). The mean daily temperatures calculated for the last decade are 12.1 °C in the air (SD = 4.6 °C, minimum -4.5 °C, maximum 26.6 °C) and 12.7 °C in the soil at 0.5 m (SD = 3.7 °C, minimum 4.4 °C, maximum 23.7 °C). The bedrock is made up of fissured and fractured granite, overlain by weathered material. The thickness of the weathered granite varies from 1 to more than 20 m. The weathered granite appears between 0.7 and 1.2 m below the soil surface. The soils are mainly sandy loam soils. The groundwater accumulates and fluctuates mainly in the weathered granite, the water table depth ranging from 2 to 8 m below the soil surface through the year.

### **4.3.2 Water chemistry in the soil and weathered granite**

The water chemistry in the soil and the weathered granite were measured along a vertical soil-groundwater profile in the Kerbernez catchment from November 2001 to July 2004 (2.5 years). A 10x12 m plot was equipped with instruments to sample water in the vadose zone (partially saturated

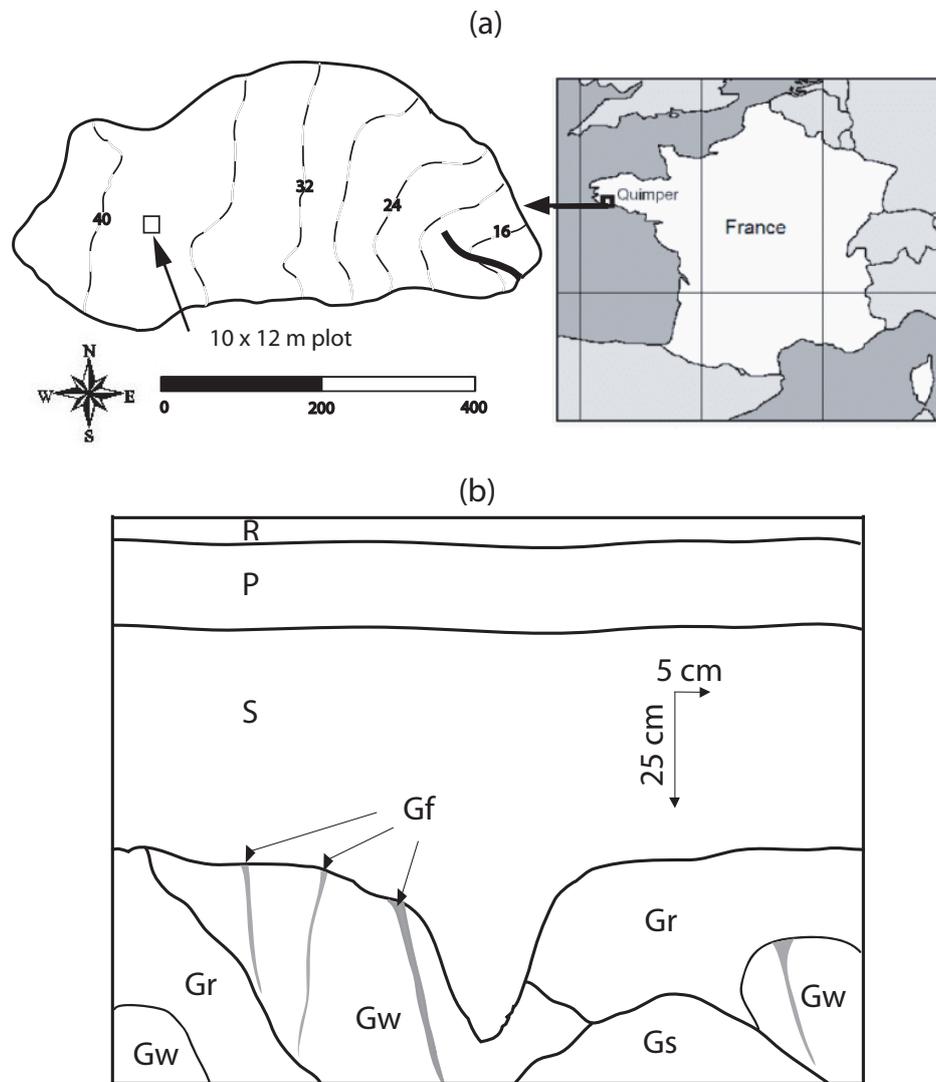


FIG. 4.1 – (a) Map and location of the Kerbernez site. The dashed lines are the topographic curves with their value in meter above the sea level. The heavy line represent the stream. (b) Configuration of the soil horizons (R, the root zone, P, the ploughed layer, S, the structural horizon) and weathered granite facies (Gr, red granite with a destroyed structure, Gw, white granite with a destroyed structure, Gf, red fingering facies and Gs, facies with preserved structure) in the trench.

zone) and in the groundwater (totally saturated zone). The plot is located in a plateau area, on grassland pastured since 1996 to April 2003, where maize is now cultivated. Three sections of four ceramic cups (8 cm long, 3 cm diameter) were installed at 0.5, 1.5, 2.0 and 2.5 m depth using a hand auger with a diameter slightly smaller than the diameter of the ceramic cups. So the soil and weathered granite were not disturbed by the ceramic cups installation. These ceramic cups were used to collect water samples in the vadose zone by applying a depression of 0.6 bar during 24 h. Groundwater samples were collected through piezometers at 5, 10 and 20 m depth. The piezometers were composed of PVC tubes with a 1 m thick perforated screen at their extremity, allowing the collection of water from a 1-m-thick groundwater layer. Except for the ceramic cup at 0.5 m, the other ceramic cups and piezometers allowed us to collect water from the weathered granite. The sampling frequency varied between weekly to monthly during the recharge period and the summer, respectively. Physicochemical parameters such as pH, temperature, and electric conductivity were measured during the sampling. The water samples were filtered in the field with a 0.2 µm polytetrafluoroethylene membrane before storing. They were stored less than 24 h in the dark below 4 °C and analyzed for chloride, nitrate and sulphate concentrations by ionic chromatography (Dionex DX 100). The total dissolved carbon (TDC) and the dissolved inorganic carbon (DIC) were analysed with a Shimadzu TOC 5050A. The dissolved organic carbon (DOC) was calculated as the difference between TDC and DIC.

### 4.3.3 Bacterial activity measurement

The measurement of bacterial activity was performed on soil and weathered granite samples in the laboratory. Laboratory experiments were preferred to *in-situ* measurements due to the lack of reliable *in-situ* methods that are easy to use and applicable in a variety of environments. The difference observed between *in-situ* and laboratory measurements may be related as much to spatial variability as laboratory effects (Smith et al., 1996; Well et al., 2003). The sediment samples were collected in October 2003 in a trench (20 m long and 1.2 m deep) close to the 120 m<sup>2</sup> experimental site. In this trench, soil samples were collected at various depths :

- at 5 cm below the soil surface, in the Ray-grass roots exploration zone (*R*),
- at 20 cm depth in the plowed layer (*P*),
- at 50 cm depth in the structural horizon (*S*).

The weathered granite exhibited facies with different colours, textures and structures :

- white weathered granite with a destroyed structure (*Gw*),
- red weathered granite with a destroyed structure (*Gr*),

- weathered granite with a preserved structure (*Gs*),
- 1-cm wide and 0.5 to 1-m spaced red fingering facies existing in *Gw* (*Gf*).

Samples of each soil and weathered granite facies were collected in this trench along four profiles, and stored in the dark at 4 °C until beginning measurements the next day. Three types of bacterial activity were measured in the laboratory : hydrolasic activity, potential nitrification, potential denitrification and long-term batch experiments to study anion dynamics. All measurements were performed on four replicates of each soil and weathered granite facies. Each sample was analysed for textural properties and total carbon (TC) and total nitrogen (TN) with a ThermoFinnigan Flash 1112.

#### 4.3.4 Hydrolasic activity

The total esterase activity (Battin, 1997) was estimated using fluorescein diacetate (FDA) hydrolysis (Chrzanowski et al., 1984) with fresh sediment. From each sample, three grams of soil received 0.1 ml of FDA and 3 ml of phosphate buffer (pH = 7.6), and were then incubated for 10 mn in the dark at ambient temperature (Fontvieille et al., 1992; Marmonier et al., 1995). The biological activity was stopped using 3 ml of acetone, which inhibits FDA hydrolysis (Battin, 1997). The fluorescein concentration of the filtered supernatant (filter Whatman GF / C) was measured at 490 nm (Uvikon XS spectrophotometer). Incubation time was adjusted to maintain FDA concentration in excess for enzymatic processes. Hydrolysis rate was expressed as  $\mu\text{mole}$  of hydrolyzed FDA per hour and per gram of dried sediments.

#### 4.3.5 Potential nitrification

The gross rate of nitrification (NT) was estimated using the N-served method (2-chloro-6-[trichloro methyl]-pyridine, known as Nitrapyrin, Sigma Chemical), in which the Nitrapyrin inhibits the function of the mono-oxygenase enzyme and hence inhibits ammonium oxidation (Hall, 1984; Dodds and Jones, 1987; Prosser, 1989; Strauss and Lamberti, 2000). Fresh soil from each depth-interval was divided into two 50 g subsamples in the laboratory. Each subsample was placed in a 150 ml flask and 65 ml of groundwater was added. One set of subsamples received a final concentration of  $10 \text{ mg l}^{-1}$  Nitrapyrin dissolved in dimethyl sulfoxide (DMSO). The other set received only DMSO as a control. The flasks were covered with perforated aluminum foil and incubated in the dark at 25 °C for 24 h on a shaking table (100 rpm). After incubation, extraction of  $\text{NH}_4\text{N}$  was performed by adding 10 ml of potassium chloride solution (1 N KCl) into each sample and incubating for a second run on a shaking table (100 rpm) for 2 h. The  $\text{NH}_4\text{N}$  so extracted was analyzed by the blue-indophenol method

(Solorzano, 1969). Gross nitrification rates in both experiments were calculated as the difference in the final  $\text{NH}_4\text{N}$  concentration measured between the paired Nitrapyrine and control samples (Kemp and Dodds, 2002), and expressed per hour and gram of dried soil determined with their water content.

#### 4.3.6 Potential denitrification

Potential of denitrification enzyme activity (DEA) (Smith and Tiedje, 1979) was estimated from each sample of fresh soil divided into four subsamples, which were maintained under anoxic conditions by replacing air with diazote ( $\text{N}_2$ ). The four subsample sets were treated as follows :

- (i) saturated with distilled water ( $\text{DEA}_A$ ) ;
- (ii) enriched with  $10 \mu\text{g NO}_3\text{-N g}^{-1}$  fresh sediments ( $\text{DEA}_N$ ) ;
- (iii) enriched with  $4 \text{ mg glucose g}^{-1}$  fresh sediments ( $\text{DEA}_C$ ) ;
- (iv) enriched with both nitrate and glucose ( $\text{DEA}_{NC}$ ).

The three latter treatments corresponded to optimal conditions for this microbial process (Smith and Tiedje, 1979). Acetone-free acetylene, which blocks the denitrification process at the step of nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ) production, was added to each flask to bring the flask atmosphere to 10 kPa acetylene and 90 kPa air (%V / V). Slurries were incubated for 8 h at 20 °C. The gas was sampled after 4 and 8 h and analysed by gas chromatography (Chrompack 9001). DEA was calculated based on the difference in  $\text{N}_2\text{O}$  concentrations (measured at 4 and 8 h), being expressed as  $\text{N}_2$  produced per hour per gram of dried sediment.

#### 4.3.7 Batch experiments

We investigated the evolution of anion concentrations with time under reducing conditions. Sixty grams of sediment were placed in flasks with 180 ml of groundwater from the 20 m deep piezometer. As with the denitrification protocol, these flasks were maintained in anoxic conditions under a nitrogenous atmosphere. Three millilitres of the solution contained in each flask were sampled with a syringe after 2.5, 24, 48, 144 and 2200 hours of incubation. Assuming that the solution was homogeneous after 2.5 h of incubation because of solute diffusion between the groundwater and the water present in the sediment samples, the first sample was taken as the zero point. The 3 ml of solution were analysed by ionic chromatography (Dionex DX 100) for chloride, nitrate, and sulphate concentrations. The chloride was considered as a conservative element.  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations were corrected using the variation between chloride concentrations at two sampling times. The mean variations of chloride concentrations so calculated ranged from 1.72% Standard Error (SE = 0.23) to 4.67% (SE =

0.63) over 24 and 2200 h, respectively. To compare the results of these experiments with the denitrification potential measurements, we calculated the mean mass variations of nitrate and sulphate for one hour between two sampling times, i.e. for the periods 2.5-24, 24-48, 48-144 and 144-2200 h.

## 4.4 Results

### 4.4.1 Water chemistry of soil and weathered granite

Figure 4.2 presents the nitrate and chloride concentrations available over the 2.5-year period, the data being plotted on  $\text{NO}_3^- \text{Cl}^-$  diagrams for each depth. These diagrams show that both species had highly variable concentrations, especially at shallow depths in the soil (0.5 m) and in the upper part of the weathered granite at 1.5 m. The concentration range tended to decrease with increasing depth : the nitrate concentration varied up to  $400 \text{ mg l}^{-1}$  at 0.5 m depth in the soil and only  $100 \text{ mg l}^{-1}$  at 2.5 m depth in the weathered granite. Moreover, the nitrate and chloride concentrations were linearly related at any given depth (Figure 4.2). The slope of the regression line ( $a$ ), which represents the nitrate over chloride ratio, decreased with depth in the unsaturated weathered granite. This nitrate / chloride ratio characteristic of each depth ( $a$ ) decreased fourfold between the upper part of the weathered granite ( $a_{1.5 \text{ m}} = 4.93$ ) and the permanently saturated zone 20 m below the soil surface ( $a_{20 \text{ m}} = 1.07$ ). We observed a large decrease of this ratio, which fell by a factor of 2.6 between 1.5 and 10 m below the soil surface in the zone of water table fluctuation ( $a_{10 \text{ m}} = 1.92$ ). Between 1.5 and 2.5 m, the decrease in nitrate concentration was correlated with a significant increase in the mean concentration of sulphate from 6.25 to  $13.63 \text{ mg l}^{-1}$  (Figure 4.3). An increase of the sulphate concentration was also observed deeper in the groundwater, with median values for the sulphate concentrations of 17.52 and  $21.05 \text{ mg l}^{-1}$  in the piezometers at 5 and 10 m, respectively.

### 4.4.2 Bacterial activities

The hydrolasic activity decreased with depth. In the soil horizons, this activity decreased twofold between the *R* and *S* horizons (Figure 4.4a). The hydrolasic activity decreased again in the weathered granite, with strong heterogeneity between material types (Figure 4.5a). The *Gr* and *Gf* red weathered granite facies had mean bacterial activities significantly higher at  $p < 0.05$  (Student-Newman-Keuls Method) than the *Gw* and *Gs* facies.

Similar patterns were observed for potential nitrification in the soil, which decreased with depth (Figure 4.4b). This potential was three times higher in the *R* horizon than in the *S* horizon. The cal-

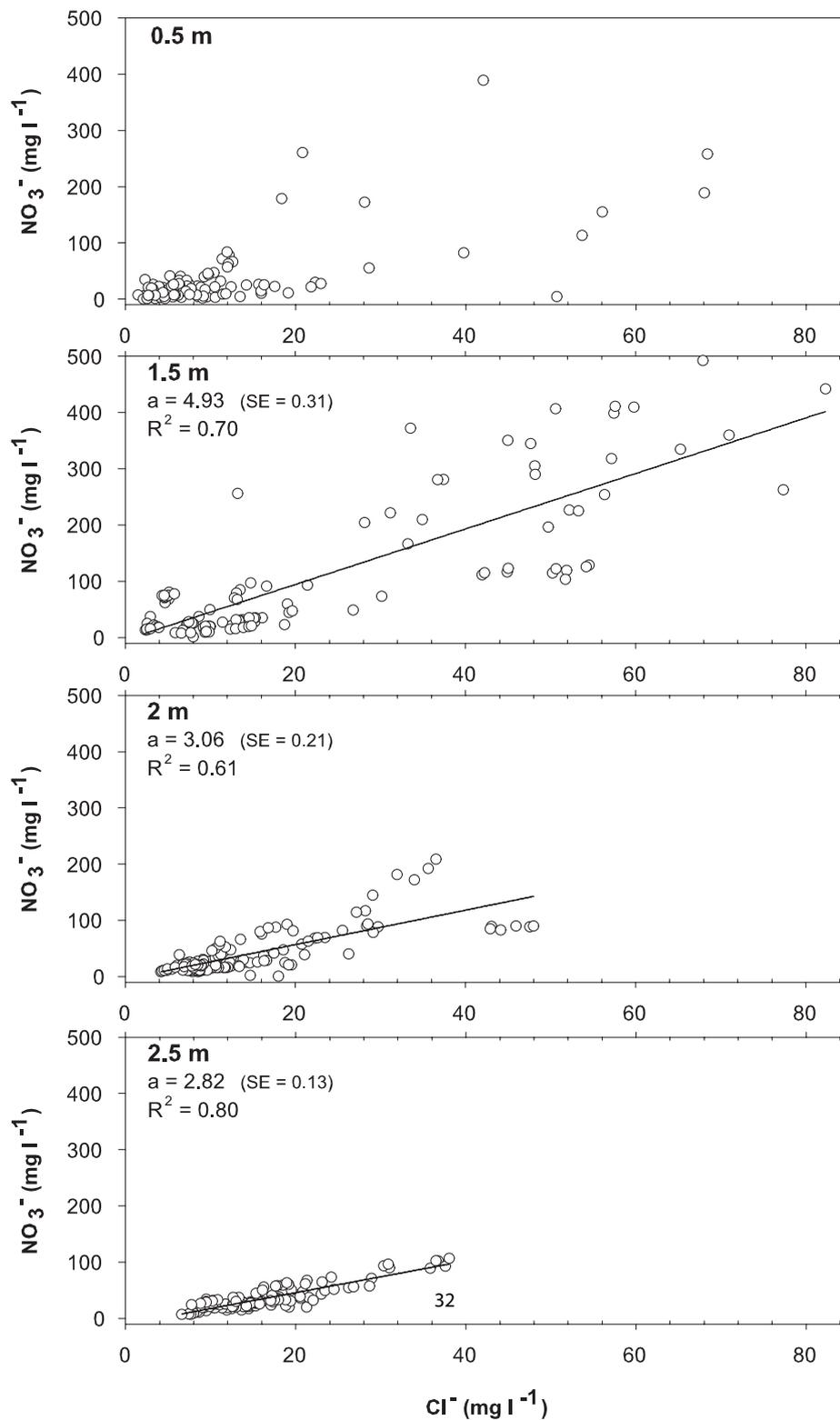


FIG. 4.2 – Diagrams of nitrate and chloride concentrations at 0.5 m in the soil and at various depths in the upper part of the variably saturated weathered granite.  $a$  corresponds to the slope of the regression line,  $SE$  is the associated standard error and  $R^2$  the coefficient of determination.

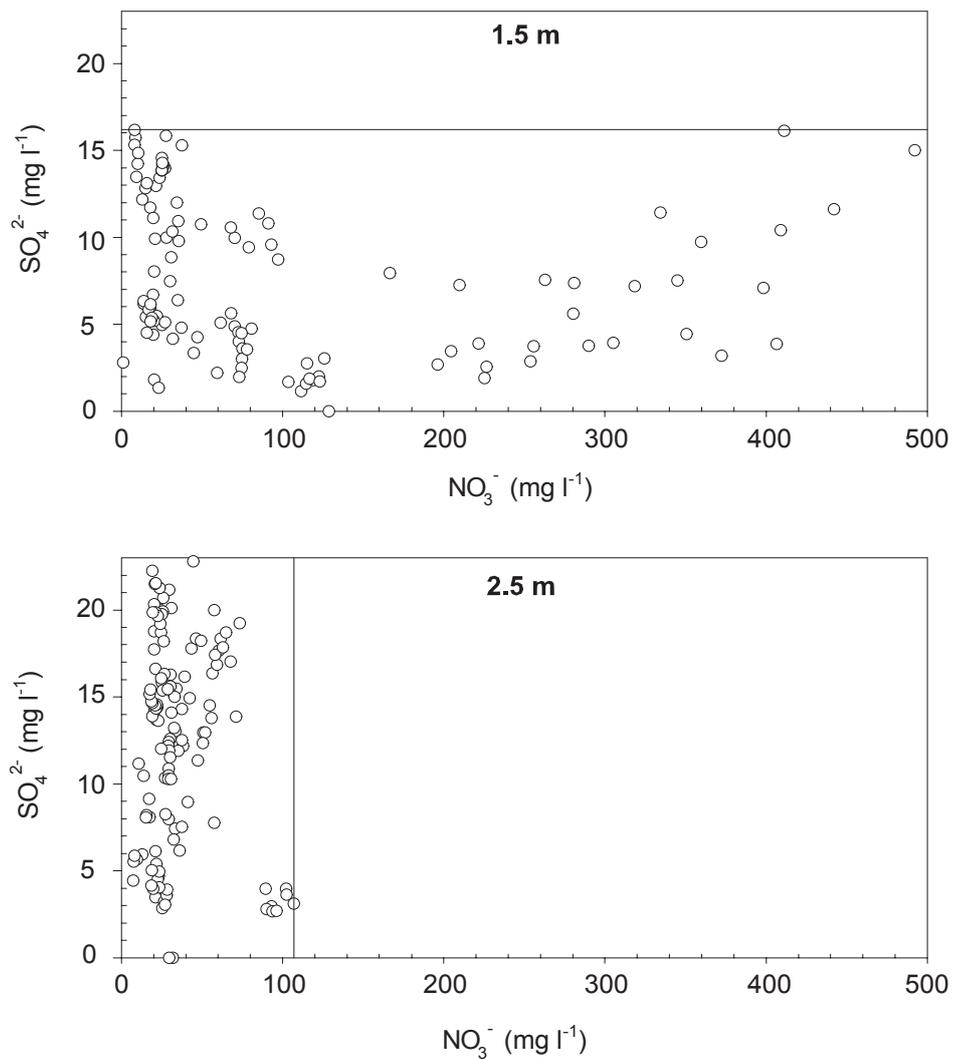


FIG. 4.3 – Diagrams of sulphate and nitrate concentrations in the upper part of the weathered granite. The horizontal and vertical lines are upper limits for the sulphate (top) and nitrate concentrations (bottom)

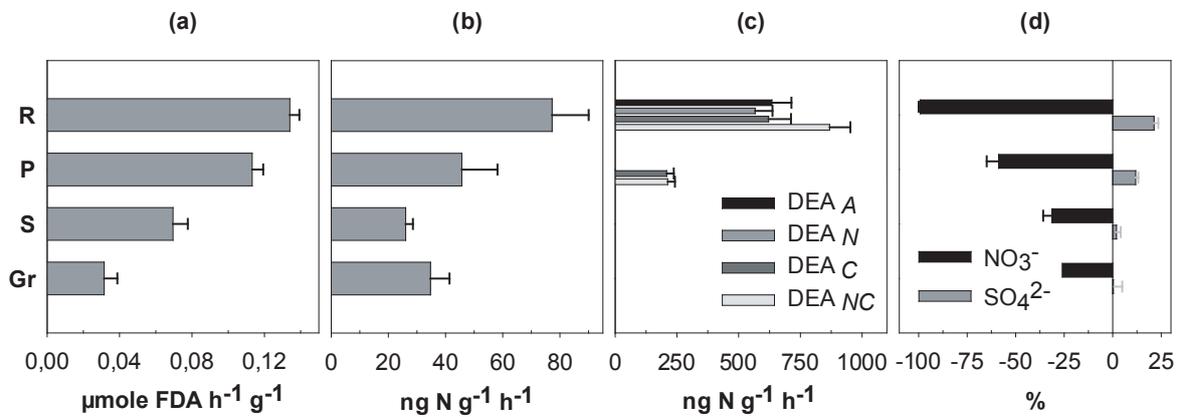


FIG. 4.4 – Bacterial activities along the soil-weathered granite profile : (a) hydrolytic activity, (b) potential nitrification, (c) potential denitrification and (d) anion concentration variations calculated from the long term batch experiments during the 144 h of incubation. The values given for R, the root zone, P, the ploughed layer, S, the structural horizon and Gr, the red coloured weathered granite facies, correspond to the mean of four replicates. The bars indicate standard errors.

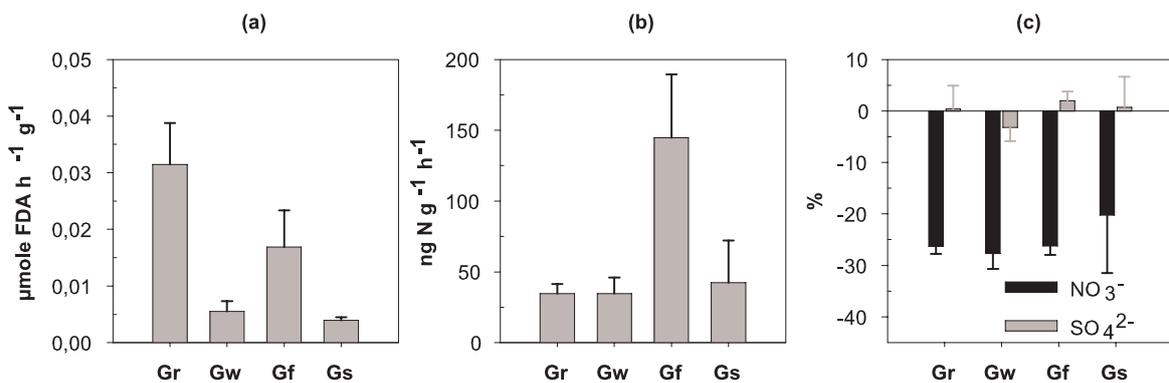


FIG. 4.5 – Bacterial activities in the weathered granite : (a) hydrolytic activity, (b) potential nitrification, and (c) anion concentration variations calculated from the long term batch experiments during the first 144 h of incubation. The values given for each weathered granite facies (Gr, red granite with a destroyed structure, Gw, white granite with a destroyed structure, Gf, red fingering facies and Gs, facies with a preserved structure) correspond to the mean of four replicates. The bars indicate standard errors.

culated nitrification potentials were significantly higher in the weathered granite (Figure 4.5b) than in the soil *S* horizon (Figure 4.4b). Figure 4.5b shows that the potential nitrification was significantly higher in the *Gf* red fingering facies than in the other weathered granite facies.

The potential denitrification was measured in the upper soil horizons, *R* and *P*, but levels were below the sensitivity of the method in the *S* horizon and in all weathered granite facies (Figure 4.4c). In the *R* horizon, no significant differences at  $p < 0.05$  (Kruskal-Wallis Method) was observed between the  $DEA_A$ ,  $DEA_N$ ,  $DEA_C$  and  $DEA_{NC}$  estimations. At this layer, both carbon and nitrogen contents were high enough to support denitrification. In contrast, the potential denitrification for the *P* horizon was not measurable with  $DEA_A$  and  $DEA_N$  estimations, but reached  $210 \text{ ng N g sediment}^{-1} \text{ h}^{-1}$  when carbon was added. Biodegradable carbon was the limiting factor for denitrification in this horizon.

Nitrate and sulphate concentrations measured during the batch experiments are displayed in (Figure 4.6). The anion concentrations were higher and much more variable in the upper soil horizons, *R* and *P*, than in the weathered granite samples. After 2200 h, the nitrates were removed from almost all the samples (Figure 4.6a). By contrast, the sulphate concentrations measured after 2200 h show distinct differences from one horizon to the other and between samples of the same horizon. The sulphate concentration variability between horizons and between samples was much higher at the end of the experiment than at the beginning (Figure 4.6b).

The evolution of nitrate concentration with time followed the same sigmoidal curve for most of the samples (Figure 4.6a). The first part of the curve correspond to a slow decrease of the concentrations followed by a more rapid decrease. The first part was very short, less than 24 h for the soil horizons *R* and *P*, and even non-existent for some of them, while it lasted for the first 48 h in the weathered granite samples. The rate of nitrate concentration decrease was maximal during the 24-48 h period for the *R* and *P* soil horizons. In the *Gf* and *Gr* weathered granite facies, the maximum rates of nitrate concentration decrease were rather slower and observed within the 48-144 h period. During the first 144 h, the variations ranged from -99.2% in *R* (Figure 4.4d) to approximately -25% in the weathered granite facies (Figure 4.5c). This showed that the rate of nitrate concentration variation decreased with increasing depth. An interesting point is that the mean percentage of the nitrate level variations calculated for the 3-144 h period were similar for the *Gr*, *Gw* and *Gf* facies. These three facies had similar textural and structural physical properties, in contrast with the *Gs* unit close to the granite (Figure 4.5c).

The sulphate concentration evolutions with time show different steps corresponding to three types of dynamic behaviour. During the first 48 h, 2 groups of samples could be distinguished, one showing

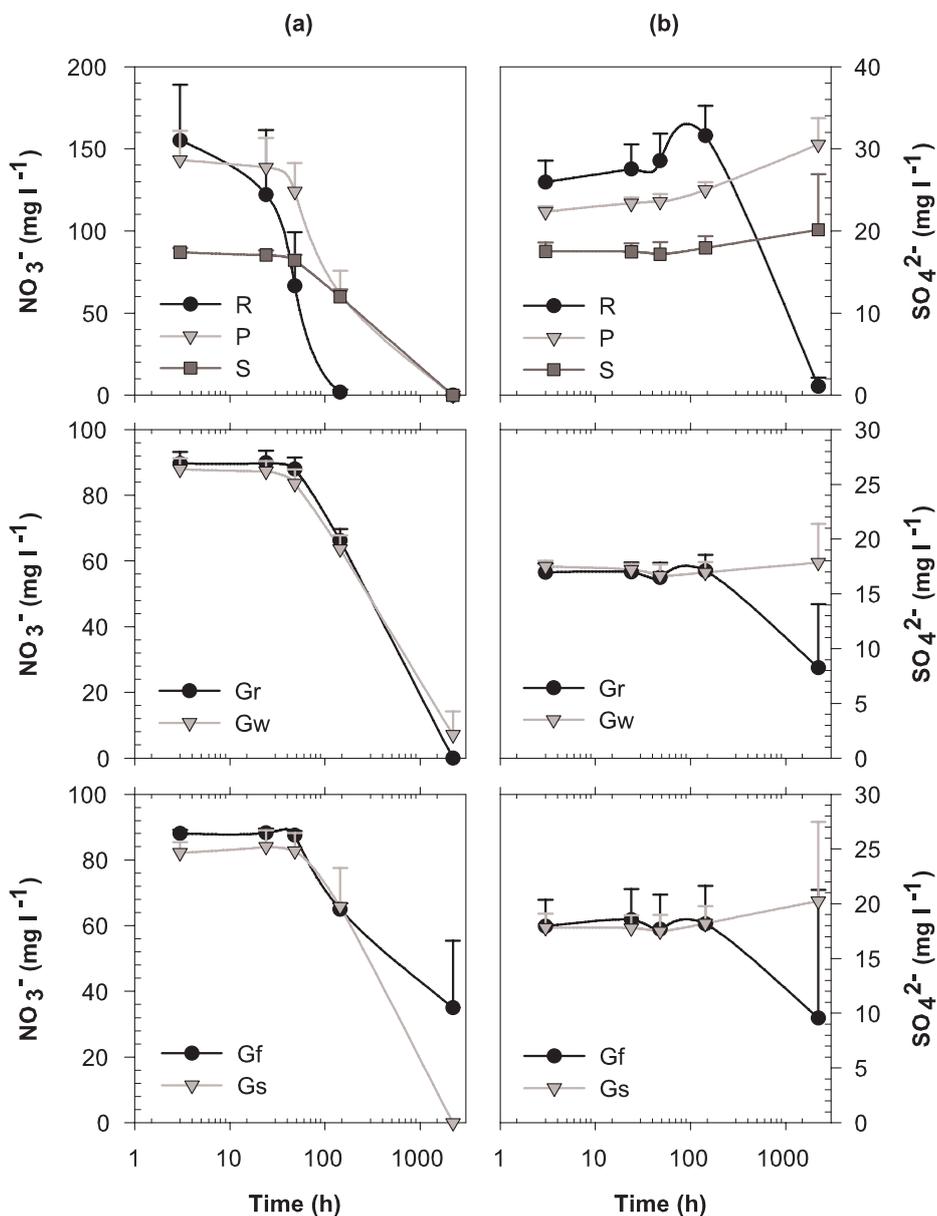


FIG. 4.6 – Batch experiments : temporal variations of (a) nitrate and (b) sulphate concentrations in sediment samples under anaerobic conditions. The values given for each soil horizon or weathered granite unit correspond to the mean of the four profiles. The bars indicate standard errors.

a slight decrease and the other a slight increase of the sulphate concentrations (Figure 4.6b). Although the standard errors were large because of the high variability between the four sets of samples, the concentrations tended to increase in the *R* and *P* horizons whereas they tended to decrease in the weathered granite facies. During the second period, from 48 to 144 h, the sulphate concentrations increased for all the samples. The highest increases were +10.78% ( $SE = 0.73$ ) for the *R* and +6.19% ( $SE = 0.61$ ) for the *P* soil horizons, whereas these variations were only 3.11% ( $SE = 0.42$ ) for the whole set of weathered granite facies. During the last period (144-2200 h), two groups of samples could be distinguished, characterised by either an increase or a partial to complete removal of sulphate. The standard errors calculated for the last sampling time, i.e. 2200 h, were very high, implying a considerable variability of the sulphate concentrations. From the beginning of the incubation to 144 h, the hourly variations of sulphate concentrations were very small in comparison with those observed for the nitrates, which were maximal during this period.

## 4.5 Discussion

### 4.5.1 Does denitrification occur in weathered granite ?

The nitrate and chloride concentrations observed in field displayed two striking characteristics. (1) Nitrate and chloride concentrations showed a positive and linear correlation for any depth in the fluctuating water table layer from 1.5 m down to 10 m. (2) The positive slope of the relationship tended to decrease with increasing depth (Figure 4.2). The deepest sampled point in the groundwater yielded the lowest ratio ( $a_{20\ m} = 1.07$ ). Thus, even though concentrations were highly variable in time and space through the year, especially in the top layer, large nitrate concentrations corresponded nearly always to high chloride concentrations, and inversely low nitrate concentrations were observed along with low chloride concentrations. Moreover, the relationship became more markedly linear as the solutes moved downward to the groundwater ( $R^2 = 0.80$  at 2.5 m depth).

The linearity of the relationship observed from the top soil layer could be explained in terms of the nitrate and chloride sources in the Kerbernez agricultural catchment. For both of these anionic solute species, the sources are located in the top soil layer (0-50 cm). Two major sources of nitrate coexist, (i) nitrification resulting from the ammonification of organic matter, and (ii) the oxidation of N-mineral fertiliser spread onto the soil. The chloride can have two origins represented by rainfall and the agricultural KCl fertiliser (Martin et al., 2004c). Agricultural fertilisers could be considered as the main source of nitrate and chloride, particularly due to their high levels of anion concentration (Figure 4.2).

In fact, the linearity of the relationship over a wide range of nitrate and chloride concentrations at 50 cm and even 1.5 m depth was due to a mixing between the agricultural source providing high levels of soluble anions and rainfall with low anion concentrations.

We can offer two hypotheses to explain the decreasing slope of the linear relationship between nitrate and chloride concentration with increasing depth. In the first hypothesis, we propose that solutes move downward in the soil in a conservative way and that the decrease of slope with depth reflects variations in the ratio of nitrate to chloride of the source in the top soil layer. A downward decrease of slope implies that the ratio at the soil surface has been increasing with time. Data on the solute velocities in the unsaturated zone were available from tracer experiments undertaken recently on the 10 x 12 m site. Variations in the top soil nitrate / chloride ratio with time seemed unlikely considering that the solute velocity from the soil surface down to 2.5 m depth was around 2.5 m per year on average and that the field observations were carried out over more than 2 years. Indeed, any variation of this source-term ratio would have migrated to greater depth in the soil within the field observation time. However, since the nitrate / chloride ratio remained almost constant in the top layer over the entire field observation period, this same ratio should have been observed deeper within the observation period if the solutes had moved in a conservative way. As further evidence against this hypothesis, we compared the solute concentrations at 1.5 m and 2.5 m depth. It took about 150 days ( $\Delta t$ ) for solutes to be transported from 1.5 m to 2.5 m. Consequently water collected at 2.5 m depth from May 2002 to May 2004 corresponded to water flowing at 1.5 m depth 150 days earlier, from November 2001 to November 2003. When considering only water concentrations for these two periods and two depths, the nitrate / chloride ratios were 4.72 and 2.67 at 1.5 and 2.5 m, respectively. This shows clearly that the nitrate / chloride ratio varied as solutes moved downward with the water, and that the assumption of a conservative transport for nitrate is not valid.

The second hypothesis to explain the decrease of the  $\text{NO}_3^- / \text{Cl}^-$  slope with depth is to consider that the nitrate transport is not conservative. The main processes causing a decrease of nitrate concentration in soils are plant uptake, immobilisation by microbes, dissimilatory reduction and denitrification. Plant uptake is unlikely to occur for the deepest layers since the depth of grassland roots at the experimental site did not exceed 1 m. Immobilisation by microbes and dissimilatory nitrate reduction to ammonium (DNRA) would conserve the total N amount in the system. The total N amount was not conserved in our system since it decreased with depth (Table 4.1). Furthermore, DNRA occurrence would imply an increase of  $\text{N-NH}_4^+$  concentrations with depth. The few data available about  $\text{N-NH}_4^+$  in water samples collected from ceramic cups in soil between 1.5 and 2.5 m depths show that these

	R	P	S	Gw	Gr	Gf	Gs
N (g kg <sup>-1</sup> )	3.52 (0.18)	2.21 (0.06)	1.08 (0.09)	0.03 (0.03)	0.17 (0.06)	0.28 (0.05)	0.00 (0.00)
C (g kg <sup>-1</sup> )	38.26 (2.40)	22.54 (0.55)	11.67 (1.21)	1.16 (0.15)	2.31 (0.46)	3.32 (0.55)	0.84 (0.03)

TABLE 4.1 – Total carbon and nitrogen in soil and weathered granite samples. The values are mean contents calculated with  $n = 4$ . The values in parentheses are standard errors.

concentrations never exceeded  $0.3 \text{ mg l}^{-1} \text{ N-NH}_4^+$ . A slight increase of the  $\text{N-NH}_4^+$  concentrations was observed with depth but, these elevations were 100 times smaller than the  $\text{N-NO}_3^-$  concentration levels or even than the  $\text{N-NO}_3^-$  decrease between 1.5 and 2.5 m.  $\text{N-NH}_4^+$  produced by DNRA could have been re-oxidised latter by nitrification process to  $\text{N-NO}_3^-$ . In this case, the net flux rate of DNRA could not account for nitrate concentration decrease with depth. By contrast, we consider denitrification is likely to occur based on field observations and the results of laboratory experiments. Indeed, the laboratory experiments showed that denitrification could potentially occur in the soil as well as in the weathered granite. The batch experiments show that a complete removal of nitrate was obtained in almost all the weathered granite samples after 2200 h (Figure 4.6a). The nitrate removal in the S horizon and weathered granite facies occurred at slower kinetics than in the R and P highly reactive soil horizons. These results were in accordance with the absence of denitrification in the potential denitrification experiment during the first 8 h of incubation in the lower horizons (Figure 4.4c). In the batch experiments, ideal conditions existed for denitrification because the samples were completely saturated with groundwater under anaerobic conditions. Hence, there were no factors limiting denitrification, which cannot be the case in the field. The field concentrations presented in Figure 4.2 show that the removal of nitrate was never complete *in-situ*. The maximum observed decrease in nitrate concentration between 1.5 and 2 m depths could be estimated at 34%, while it reached only 6.1% between 2 m and 2.5 m. This implies that not all the nitrate was removed *in-situ*. One reason is that the denitrification in the field does not take place throughout the soil or weathered granite volume but in very small local sites as proposed by Parkin (1987) and Luo et al. (1999). These sites were permanently saturated and did not contribute to water flow. Their connection and exchanges with soil aerobic zones were controlled by diffusion, which is a very slow process. The capacity of soil, or weathered granite, to denitrify was then limited by these slow exchanges.

In the hypothesis of denitrification, the rates of degradation in the field and in the laboratory experiments have been calculated and compared. The nitrate concentrations in the soil and weathered granite solution collected from the ceramic cups were high, meaning that the nitrate supply would not

be a limiting factor to denitrification. Nevertheless, a zero order kinetics would have conserved the same slope of the  $\text{NO}_3^- / \text{Cl}^-$  relationship with depth. Since this slope decreased with depth, kinetics in accordance with our observations was a first order one. The reason why a one order kinetics fitted the observations much better than a zero order one could be that even if nitrate concentrations were high, the microsites concentrations were lower than the denitrifying enzymes saturation because of limited diffusion. In that case, the denitrification fluxes were proportional to the nitrate concentrations, according to the following equation :

$$\frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = -k[\text{NO}_3^-]. \quad (1)$$

The field rate of nitrate removal,  $k$ , between two depths have then been calculated from the corresponding difference of the nitrate concentrations and from the travel time,  $\Delta t$ , according to :

$$([\text{NO}_3^-]_{2.5m} - [\text{NO}_3^-]_{1.5m}) = -k \Delta t [\text{NO}_3^-]_{1.5m}. \quad (2)$$

Since there were linear relationships between nitrate and chloride concentrations at 1.5 and 2.5 m depth, we had :

$$\frac{[\text{NO}_3^-]_{2.5m}}{[\text{NO}_3^-]_{1.5m}} = \frac{a_{2.5m} [\text{Cl}^-]_{2.5m}}{a_{1.5m} [\text{Cl}^-]_{1.5m}}, \quad (3)$$

where  $a$  was the slope of the regression line. Assuming chloride is a conservative element,  $[\text{Cl}^-]_{2.5m} = [\text{Cl}^-]_{1.5m}$  and equation (2) became :

$$k = \frac{1}{\Delta t} \left(1 - \frac{a_{2.5m}}{a_{1.5m}}\right). \quad (4)$$

Using equation (4), the field rate of degradation in the weathered granite,  $k$ , was estimated at  $10^{-4} \text{ h}^{-1}$ . Applying the same type of degradation kinetics to the nitrate concentration decrease obtained in the laboratory,  $k$  was around  $50 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ . These results supported the statements of Bidois (1999) who reported differences of two orders of magnitude between potential denitrification measured in the first 20 cm of soils and the effective denitrification rate.

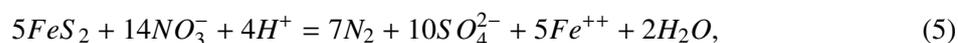
In the laboratory experiments and for the weathered granite samples, we obtained maximum rates of nitrate decrease of  $800 \text{ ng h}^{-1} \text{ g}^{-1}$  after about a 100 h of incubation. Bidois (1999) reported maximum but effective denitrification rates of  $1000 \text{ ng h}^{-1} \text{ g}^{-1}$  in riparian zones. Consequently, the laboratory results on weathered granite samples were of the same order of magnitude as denitrification rates observed *in-situ* for highly reactive riparian zones. Since the denitrification rates observed *in-situ* were 50 times smaller than those measured in the laboratory, we infer that denitrification occurred in

the weathered granite but at rates much smaller than in riparian zones (Bidois, 1999) or in groundwater (Korom, 1992). These results show that limitations exist *in-situ* to this bacterial activity, arising mainly from limitations in the amount of substrate available to be reduced (Gordon et al., 1986).

#### 4.5.2 Type of denitrification

So far, we have presented evidence that denitrification can be effective in the soil and weathered granite. In the following, we discuss what type of denitrification could be involved. Denitrification may be achieved through a combination of heterotrophic and autotrophic denitrification processes (Steinheimer and Scoggin, 1998). Such mechanisms occur in anaerobic environments, corresponding to dissimilatory reduction processes that make energy available to the cell for growth and maintenance (Korom, 1992).

In the laboratory experiments, we observed two groups of samples that showed either an increase or a decrease of the sulphate concentration from 144 up to 2200 h of incubation. In one group of samples, less and less nitrate became available as the incubation progressed to ensure electron acceptance, so the sulphate was reduced instead of the nitrate. Sulphate reduction is likely to occur when the redox potential is close to -200 mV. Since we never measured values below -35 mV, sulphate reduction would not appear to be strongly expressed in the field. In the other samples, the continuous increase of the sulphate concentration suggests that the oxidation of organic or mineral phase containing H and S took place during the whole incubation period. Since small increases were observed in the sulphate concentration both in laboratory experiments (particularly from 48 to 144 h) (Figure 4.6b), as well as in the field (Figure 4.3), the denitrification process could be autotrophic. The sulphate increase could also be ascribed to biological and abiological oxidation or decreases in rates of use of sulphate as an electron acceptor for respiration. Assuming that the increase of sulphate concentrations derives from denitrification by oxidation of ferrous disulfide (pyrite) according to :



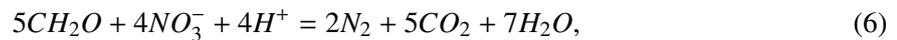
leads to calculate the maximum autotrophic denitrification rate. The ratio of variations of sulphate concentration ( $\Delta[SO_4^{2-}]$ ) and nitrate concentration ( $\Delta[NO_3^-]$ ) following reaction (5) is 1.1. For the laboratory experiments, this means that the observed decrease in nitrate concentration of 90 mg l<sup>-1</sup> related to autotrophic denitrification would lead to an increase of 100 mg l<sup>-1</sup> for the sulphate concentration. In fact, we observed maximum variations in sulphate that were five times smaller than those observed in nitrate, i.e.  $\Delta[SO_4^{2-}] / \Delta[NO_3^-] = 0.2$ . In the field, the maximum value of  $\Delta[SO_4^{2-}]$

C (mg l <sup>-1</sup> )	0.5 m (n = 21)	1.5 m (n = 27)	2 m (n = 30)	2.5 m (n = 18)
DIC	33.98 (6.67)	23.41 (2.59)	32.50 (4.80)	16.95 (1.91)
DOC	26.55 (1.52)	11.81 (1.55)	12.61 (2.15)	19.51 (2.44)

TABLE 4.2 – Dissolved organic and inorganic carbon (DOC and DIC) in water samples collected from ceramic cups. The values are mean concentrations of the *n* water samples collected from ceramic cups from December 2001 to May 2002. The values in parentheses are standard errors.

$\Delta[NO_3^-]$  was 0.05. Taking account of the stoichiometric coefficient of the reaction, autotrophic denitrification could not explain all of the nitrate concentration decrease, even in overestimating autotrophic denitrification rate.

Heterotrophic denitrification was clearly the main process occurring in the weathered granite. The role of heterotrophic bacteria in nitrate removal was supported by the observed stimulations of the short-term denitrification by biodegradable carbon (DEA<sub>C</sub> and DEA<sub>NC</sub>) in the ploughed layer *P* (Figure 4.4c). Denitrification could occur by the oxidation of organic matter according to the following reaction :



Since the stoichiometry of denitrification is approximately 1 N :1 C for heterotrophic bacteria, this process can take place even in low-carbon zones (Steinheimer and Scoggin, 1998). The upper part of the weathered granite had globally lower carbon than the soil horizons (Table 4.2 and 4.1). However the total carbon (TC) content measured in the *Gf* or *Gr* facies around 2-3 g kg<sup>-1</sup> were not negligible and even close to common values observed in the bottom soil layers as reported by Cannavo et al. (2002), allowing heterotrophic denitrification to occur. The DOC concentrations were also at high level in the weathered granite up to 19 mg l<sup>-1</sup> at 2.5 m. A reason for such high levels could be that the upper part of the weathered granite, which is close to the highly biogeochemically reactive soil horizons, is a transition zone characterised by (i) DOC inflow from the overlying soil horizons *S* and *P* with a high TC supply (Table 4.1) and (ii) the presence of well developed heterotrophic bacteria communities.

#### 4.5.3 Factors controlling denitrification in the field

Results from the soil batch experiments performed in the laboratory show a decrease of the bacterial activity with depth (Figure 4.4). This decrease is in accordance with previous studies (Dodds et al., 1996; Cannavo et al., 2002). Results also show a potential for biogeochemical reactions (Figure 4.5a)

and nitrate reduction (Figure 4.6a) in the weathered granite, and that variations of this potential depends more or less on the facies. Nevertheless, effective denitrification rates in the field were 50 times slower than potential rates measured in the laboratory or effective rates reported from riparian zones (Bidois, 1999). Two main reasons explain the limited decrease in nitrate concentrations observed in the field between 1.5 and 2.5 m below the soil surface.

The first explanation is the coexistence of nitrification and denitrification processes in the field. Parameters such as total carbon or total nitrogen were significantly correlated (at  $p < 0.05$ ) with hydrolasic activity, as well as with parameters describing the kinetics of nitrate concentration decrease with incubation time (Table 4.3). These two parameters may account for (i) the decrease of the global bacterial activity in the soil (Figure 4.4) and (ii) the spatial variability of biogeochemical activity between the weathered granite facies, i.e. bacterial activities slightly higher in *Gr* and *Gf* than in *Gw* and *Gs* (Figure 4.5). The variability of the bacterial activity between the weathered granite facies, was also related to the water content in the field (Table 4.3) and to the clay content of each facies (9.7% for *Gf*, 6.9% for *Gr*, 4.3% for *Gw* and 1.8% for *Gs*). The higher the clay content, the more intense was the bacterial activity. Under the effect of illuviation processes, facies such as *Gr* or *Gf* would correspond to zones of transport of clay particles. If water is preferentially transferred towards such facies, dissolved carbon and nitrogen can be brought from the upper soil horizons. This could explain why *Gr* and *Gf* were more potentially reactive in terms of nitrate removal, because of the higher global amount of substrate N and C. Nevertheless, if water flows preferentially towards the fingering zones, dissolved oxygen could also be supplied from above, thus contributing to the aerobic nitrification processes. In this way, the effective lowering of nitrate concentrations in the field could also be offset by the local production of nitrate through nitrification processes, whose occurrence was clearly demonstrated by the laboratory experiments (Figure 4.5b).

The temperature could be the factor explaining the difference between field and laboratory denitrification rates. The temperatures measured in the soil by the weather station (average 12.7 °C, minimum 4.4 °C, maximum 23.7 °C) and on the groundwater by direct measurements in the piezometers (average 11.4 °C, minimum 11.1 °C, maximum 11.9 °C) were variable in time and always colder than in the laboratory experiments (20 °C). However, the field temperature range did not prevent denitrification according to other studies reporting denitrification occurrence below 5 °C (Knowles, 1982). Moreover, the effect of temperature exists also in riparian zones and yet effective denitrification rates are higher than those measured in our vadose zone.

The water content could be the major factor controlling the denitrification rate. The vadose zone

%chg. NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 3-144 h	%chg. NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 48-144 h	%chg. NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 144-2200 h	%chg. SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 3-144 h	%chg. SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 48-144 h	%chg. SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 144-2200 h	FDA	Nitrification	N	C
0.99									
0.12	0.11								
<b>-0.81</b>	<b>-0.82</b>	<b>-0.24</b>							
<b>-0.89</b>	<b>-0.89</b>	<b>-0.21</b>	<b>-0.79</b>						
0.34	0.37	0.14	<b>-0.21</b>	<b>-0.35</b>					
<b>-0.84</b>	<b>-0.82</b>	<b>-0.33</b>	<b>-0.82</b>	0.80	<b>-0.14</b>				
<b>-0.10</b>	<b>-0.13</b>	0.45	0.14	0.10	0.14	<b>-0.05</b>			
<b>-0.94</b>	<b>-0.93</b>	<b>-0.24</b>	0.85	0.84	<b>-0.26</b>	0.94	0.07		
<b>-0.94</b>	<b>-0.94</b>	<b>-0.25</b>	0.85	0.84	<b>-0.27</b>	0.93	0.07	1.00	
<b>-0.82</b>	<b>-0.83</b>	<b>-0.09</b>	0.74	0.79	<b>-0.34</b>	0.77	0.29	0.87	0.88

TABLE 4.3 – Pearson correlation matrix calculated for the whole soil and weathered granite facies and replicates. Values in bold characters are correlations with  $p < 0.05$ . The abbreviation % chg. means the percentage of change in concentration between two sampling times.

in the field is characterised by a high temporal variability of the water content. This characteristic distinguishes our field vadose zone observations from the laboratory experiments and the riparian zones. Denitrification must be heterogeneous in the vadose zone and must occur at the aggregate or mineral scale (Parkin, 1987). So only small microsites with ideal redoxic conditions, at least with lower redox than those measured at a larger scale in water sampled by the ceramic cups, must be biogeochemically active within the more active facies (*Gr* and *Gf*). Denitrification could also be limited by the bioavailability of the N and C substrates, since this was controlled by the increase in water content that allowed diffusion processes. Compared with the laboratory experiments, where the soil or weathered granite samples were saturated with water, the denitrification in the field was limited by the low spatial and temporal availability of N and C (Luo et al., 1999), rather than by the slow kinetics. During periods with low water content, the reducing microsites were only active in facies with sufficient water content. Thus, the diffusion of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and soluble C supplied enough substrate for bacterial activity. On the other hand, when the soil became saturated, the convective movements of solutes were too rapid so that NO<sub>3</sub><sup>-</sup> removal could not be completed.

## 4.6 Conclusion

The aim of this study was to investigate the potential for biogeochemical reactions, especially denitrification, in the unsaturated zone below the organic soil horizons.

Data from the laboratory experiments show that the bacterial activities decreased with depth and, in particular, there was a noticeable potential for bacterial activity and biogeochemical reactions in the unsaturated weathered granite below the soil organic horizons. The bacterial activity in the weathered granite was highly variable between various facies exhibiting different characteristic structures and textures. These facies yielded distinct bacterial activities with rates of nitrate removal correlated to carbon content, suggesting the occurrence of heterotrophic denitrification.

Both in the laboratory or in the field, we observed a slight increase of the sulphate concentrations, suggesting the occurrence of autotrophic denitrification by sulphide oxidation. Nevertheless, this type of denitrification seems to contribute only slightly to nitrate removal in comparison with heterotrophic processes.

Although we obtained the total removal of nitrate in the laboratory, denitrification was never complete in the field. Two major factors can explain the limited decrease of nitrate concentrations observed in the field, (i) the occurrence of nitrification processes and (ii) the limited availability of N and C substrates, since the field denitrification processes occur in localised anaerobic microsites of the unsaturated zone, while, in the laboratory experiments, all the samples were saturated with water allowing optimal diffusion.

This investigation of biogeochemical activities in the vadose zone provided some general information on the magnitude of the denitrification occurring in unsaturated weathered granite and on the hierarchy between the different denitrifying processes. It would be interesting to characterise the diversity of the microorganisms responsible for nitrate removal in order to explain the spatial and temporal variability of the denitrifying activity.

## **4.7 Synthèse et réflexions sur l'approche terrain**

### **4.7.1 Incertitudes sur les cinétiques de dénitrification**

L'objectif de cette partie est d'évaluer dans un premier temps l'incertitude que nous avons faite sur le calcul de la cinétique de dénitrification in-situ et dans un second temps de discuter des limites de notre démarche. Notons tout d'abord que le calcul de la cinétique a été effectué à partir des données à 1,50, 2,00 et 2,50 m de profondeur. Les données à 0,25, 0,50 et 1,00 n'ont pas été exploitées dans la caractérisation de l'abattement des nitrates du fait de l'absence de données en période estivale. Le calcul de la cinétique d'abattement des nitrates,  $k$ , repose sur la décroissance avec la profondeur du ratio moyen nitrate / chlorure. Cela impliquait de disposer du maximum de données de ratio nitrate

/ chlorure sur toute la durée de l'étude, données corrigées du temps de transfert moyen entre deux profondeurs. Alors que pour chacune des trois profondeurs étudiées 1.5, 2 et 2.5 m, nous disposions de la quasi totalité des données prélevées à la fréquence bimensuelle au niveau des trois sections de bougies poreuses (130 valeurs), moins de la moitié des données étaient disponibles à 25 cm (60 valeurs).

Pour évaluer l'incertitude de la cinétique de dénitrification,  $k$ , nous avons considéré la distribution des ratios nitrate / chlorure de l'ensemble des échantillons d'eau. Ainsi, en considérant pour chaque profondeur le ratio-bas au dessus duquel 65% des valeurs sont comprises et le ratio-haut en dessous duquel 65% des valeurs sont comprises, on obtient  $2,41 < a_{1,5m} < 5,28$  et  $1,89 < a_{2,5m} < 2,27$ , ce qui donne, en utilisant l'équation (4), des valeurs de  $k$  allant de  $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ h}^{-1}$  à  $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ . Dans tous les cas, on reste avec des cinétiques d'abattement des nitrates inférieures de 1 à 2 ordres de grandeur à celles mesurées en laboratoire ou in situ dans des zones humides de bas-fond. Cette différence relève autant de l'absence de conditions optimales sur le terrain, notamment en terme de biodisponibilité en azote et carbone, que de l'existence de processus aérobie comme la nitrification. La décroissance du ratio moyen nitrate / chlorure, observée par l'intermédiaire des céramiques poreuses, doit en effet être considérée comme la résultante de processus anaérobie et aérobie. Ces processus ayant lieu dans la zone non saturée de l'arène granitique, ils se caractérisent par une distribution hétérogène dans l'espace et dans le temps. Cette distribution des activités bactériennes dépend principalement de l'évolution de la teneur en eau du milieu. Ainsi, la chimie des échantillons d'eau collectés résulte non seulement de l'occurrence de processus biogéochimiques mais également des transferts d'eau qui existent entre l'endroit où le processus s'est produit et la zone prospectée par le dispositif de collecte d'eau. Cela conforte notre choix de n'avoir effectué les comparaisons que sur un maximum de données acquises à différentes périodes de l'année.

Les limites de notre estimation sont relatives à la représentativité des échantillons prélevés par les bougies poreuses. Nous savons en particulier que la porosité activée par une bougie poreuse dépend, entre autres, de l'humidité du sol (Bottcher et al., 1984; Litaor, 1988; Grossmann and Udluft, 1991). Or l'humidité varie dans le temps et dans l'espace. Nous pouvons donc nous interroger sur la pertinence de notre démarche, c'est-à-dire de comparer la chimie d'échantillons prélevés à des instants différents dans la saison hydrologique et à des profondeurs différentes dans la zone non saturée. Tentons de répondre à cette interrogation à l'aide des résultats sur la caractérisation des transferts faites dans le chapitre précédent. En particulier, cherchons à comprendre l'origine de l'eau prélevée par les bougies poreuses. Le schéma récapitulatif présenté dans la Figure 4.7 rappelle l'échelle d'observa-

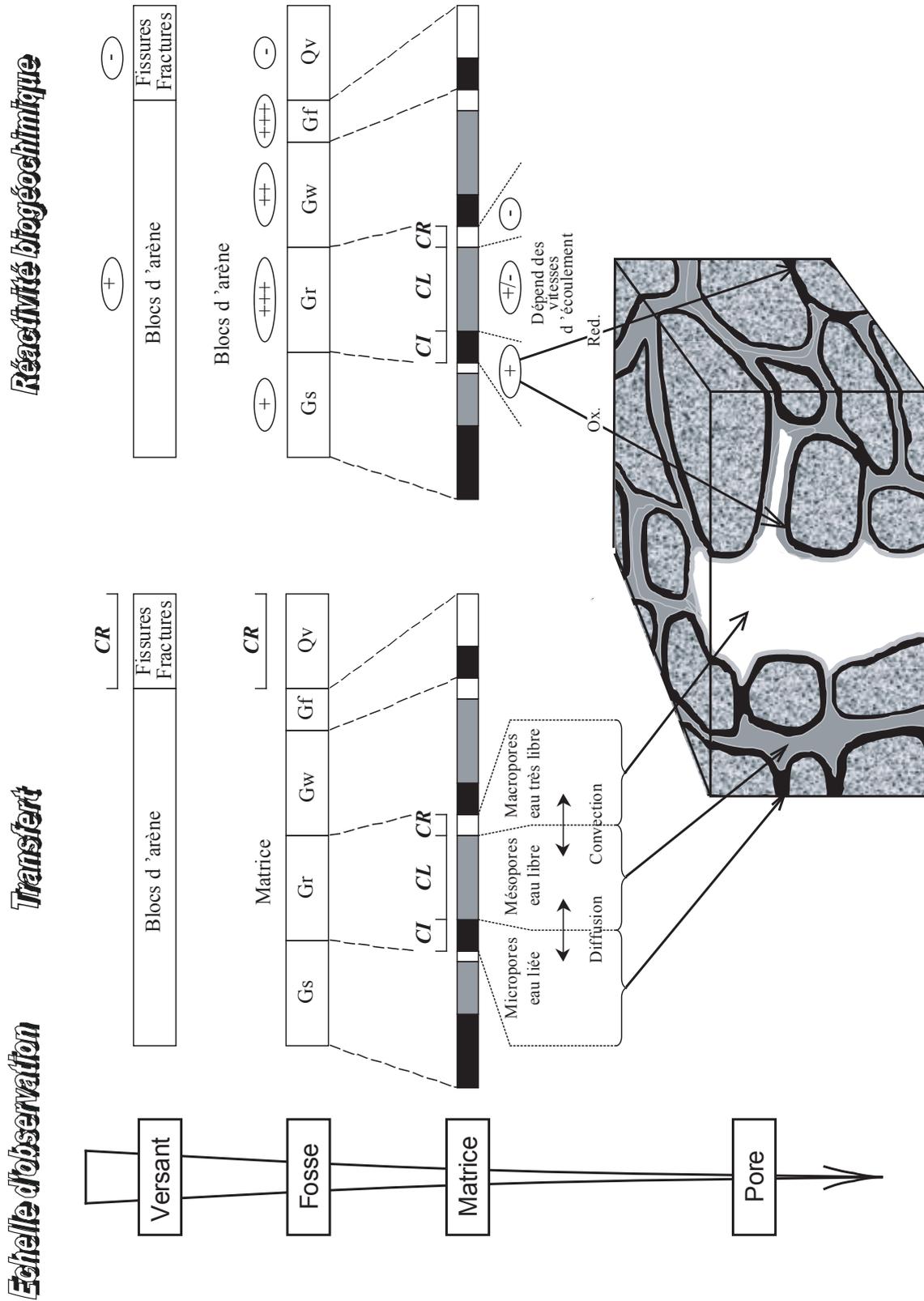


FIG. 4.7 – Schéma de synthèse des différents compartiments de porosité et des processus biogéochimiques en fonction de l'échelle considérée. La séparation du milieu en CR (compartiment rapide), CL (compartiment lent) et CI (compartiment immobile) est effectuée de manière qualitative. Les abréviations des différents faciès d'arène granitique sont Gs pour arène à structure conservée, Gr pour arène ocre à structure détruite, Gw pour l'arène blanche à structure détruite, Gf pour les langues ferruginisées et Qv pour les filons de quartz.

tion de chacun des faciès d'arène granitique et notamment que la notion de compartiment rapide fait référence à plusieurs échelles d'observation, allant des fractures aux pores les plus gros qui existent au sein de la matrice. Du fait de l'espacement décimétrique entre les filons de quartz,  $Q_v$ , il est peu probable que l'eau échantillonnée par l'intermédiaire des bougies poreuses provienne de cette partie du compartiment rapide. Par contre, il est possible qu'une partie de l'eau transitant dans les langues ferruginisées,  $G_f$ , soit échantillonnée par certaines bougies poreuses puisque l'espacement entre elles est du même ordre de grandeur que la distance entre deux bougies poreuses. Le plus probable est que les bougies poreuses échantillonnent majoritairement de l'eau circulant dans la matrice. Néanmoins, selon l'analyse effectuée dans le chapitre précédent, la matrice se diviserait elle-même en trois compartiments de porosité. On peut donc supposer qu'en fonction des conditions de saturation du milieu, une proportion différente de chaque compartiment est susceptible d'être échantillonnée. En période de faible drainage, le compartiment rapide est inactif, les gradients de concentration existants entre les différentes tailles de pores du compartiment lent sont réduits du fait des phénomènes de diffusion et de dispersion. On peut donc supposer que la concentration en soluté d'un échantillon collecté est représentative de la "concentration moyenne du sol". En période de fort drainage, les pores les plus gros du compartiment lent et quelques pores du compartiment rapide de la matrice peuvent être saturés. Les échantillons collectés sont donc susceptibles de provenir de cette eau très mobile puisque le flux arrivant dans la bougie poreuse et provenant des pores de grande taille est proportionnellement plus important (Hansen and Harris, 1975; Severson and Grigal, 1976; Grossmann, 1988). On observe d'ailleurs une diminution des concentrations dans les échantillons collectés chaque année en période de fort drainage lorsque de l'eau faiblement concentrée se trouve transférée par le compartiment rapide (visible à 250 cm pour  $Cl^-$  à l'abscisse  $X = 480$  jours (Figure 3.8) et à 100 et 200 cm pour  $^2H$  à l'abscisse correspondante  $X = 1200$  mm (Figure 3.5a). Cependant, on peut supposer que la probabilité d'échantillonner une partie de l'eau très mobile du compartiment rapide est la même à 1,5 qu'à 2,5 m. D'une part, la sphère d'influence de ce type de bougies semble suffisamment grande (de 10 à 50 cm pour des dépressions de -200 à -500 mb selon Cheverry (1983) et Grossmann and Udluft (1991)) pour être représentative. D'autre part, les différences de teneurs en eau peuvent être aussi importantes entre deux bougies situées à une même profondeur qu'entre deux bougies à deux profondeurs. Le raisonnement sur les rapports nitrate / chlorure à partir d'échantillons collectés dans le sol par des bougies poreuses est donc cohérent.

#### 4.7.2 Où et quand les processus biogéochimiques ont ils lieu ?

A partir du schéma de la Figure 4.7, nous allons faire une synthèse des processus identifiés et discuter les notions de réactivité biogéochimique potentielle et de réactivité réelle. Ce schéma fait correspondre à chaque faciès d'arène granitique le ou les compartiments de porosité qui les constituent.

Les filons de quartz sont inactifs d'un point de vue biogéochimique pour la principale raison que l'eau y est transférée à des vitesses trop importantes. Par contre, les activités bactériennes réalisées au laboratoire montrent qu'un fort potentiel existe dans les différents faciès d'arène granitique qui constituent la matrice. Il convient alors de préciser qu'il existe une différence importante entre la réactivité potentielle et la réactivité réelle sur le terrain. Cette différence entre potentiel et réel, d'un à deux ordres de grandeur selon la comparaison des cinétiques de dénitrification calculées au laboratoire et in-situ, s'explique en partie par la présence des différents compartiments de porosité.

Prenons l'exemple de l'arène à structure détruite de couleur ocre, *Gr*, que nous avons divisée en trois compartiments de porosité (Figure 4.7). D'un point de vue biogéochimique, *Gr* a été identifiée comme potentiellement réactive d'après les expérimentations réalisées au laboratoire et compte tenu des teneurs importantes en N et C (Table 4.1). Néanmoins sur le terrain, cette réactivité potentielle est limitée. Les vitesses importantes à laquelle l'eau circule dans le compartiment rapide en font un compartiment peu propice à l'activité bactérienne. A l'inverse, le compartiment immobile semble être le compartiment le plus propice aux activités bactériennes, les facteurs de contrôle de ces activités étant la biodisponibilité en éléments nécessaires à la croissance et à la respiration bactérienne ainsi que la température. Concernant le compartiment lent, même si des activités bactériennes peuvent avoir lieu dans les zones où les vitesses de circulation d'eau sont faibles, en période de faible drainage par exemple, ce compartiment lent joue surtout un rôle important en terme de transfert. Comme nous l'avons vu précédemment, la majeure partie des éléments est transférée dans ce compartiment à des vitesses lentes. Il est donc susceptible d'échanger lentement par diffusion avec le compartiment immobile, procurant ainsi l'ensemble des éléments nécessaires à l'activité bactérienne au sein du compartiment immobile. En fonction de la proximité des zones biogéochimiquement actives par rapport aux zones du compartiment lent et rapide où circule de l'eau riche en oxygène dissous, des processus d'oxydation ou de réduction se développent (Figure 4.7).

Le cas des langues ferruginisées, *Gf*, est assez particulier car elles ont été identifiées à la fois comme très réactives biogéochimiquement, pour les mêmes raisons que celles énoncées pour *Gr*, et comme des voies d'écoulement préférentiel. Néanmoins des questions subsistent quant aux réelles

propriétés de transfert de ces langues. D'un côté on peut supposer que ce sont d'anciennes fissures où l'eau circule rapidement. De l'autre, l'enrichissement en particules fines de ces langues peut en avoir limité en partie la conductivité. Pour ces raisons, Gf a été découpé en un compartiment immobile (zones enrichies en argile) et un compartiment rapide (zones des fissures encore très circulantes)(Figure 4.7). Les zones de Gf enrichies en argile seraient alors des zones où l'activité bactérienne est importante. Néanmoins la proximité de ces zones avec le compartiment rapide engendre plutôt des conditions oxydantes que des conditions propices à la réduction des nitrates puisque le compartiment rapide est soit rempli d'air en période de faible drainage, soit il transfère de l'eau riche en oxygène dissous en période de fort drainage. Les résultats sur le potentiel de nitrification révèlent d'ailleurs la présence d'une communauté bactérienne nitrifiante très développée pour Gf (Figure 4.5b).

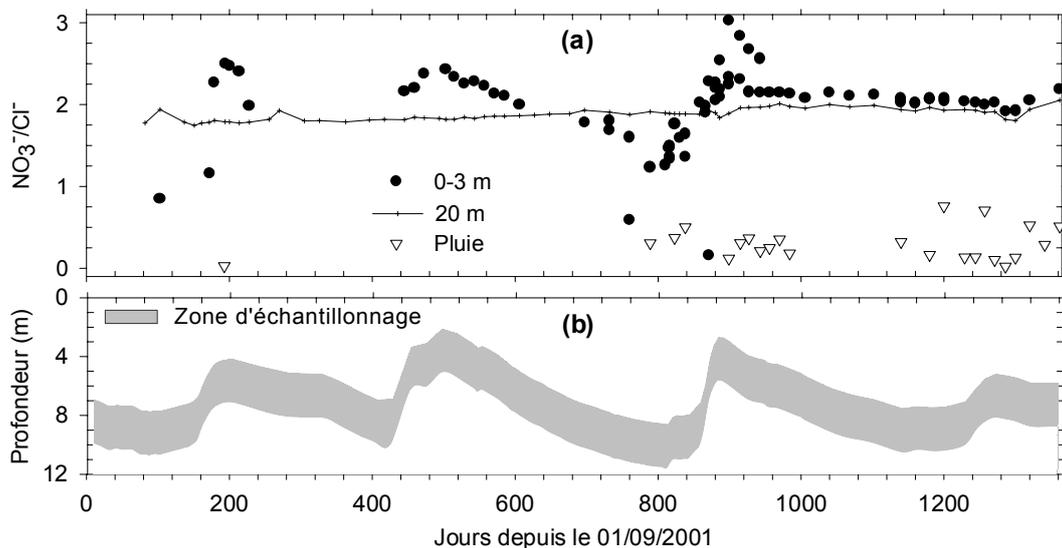


FIG. 4.8 – Evolution du rapport (a) nitrate / chlorure dans l'ensemble des échantillons collectés dans les trois premiers mètres sous la surface de la nappe, dans le piézomètre de 20 m et dans l'eau de pluie. (b) représente la zone d'échantillonnage, c'est-à-dire les trois premiers mètres sous la surface de la nappe.

Selon le schéma récapitulatif de la Figure 4.7, voyons maintenant quelle semble être la dynamique de l'azote au cours de la succession des cycles de saturation / désaturation du milieu, aussi bien dans la zone non saturée que dans la zone de fluctuation de nappe. Nous avons discuté précédemment l'existence des processus de dénitrification au sein de l'arène granitique que nous avons localisés dans le compartiment immobile et dans les pores les plus petits du compartiment lent. Selon cette hypothèse, la resaturation des horizons superficiels de sol lors de la reprise des écoulements contribuerait au déstockage du compartiment immobile vers le compartiment lent des  $\text{NO}_3^-$  minéralisés durant la période

de faible drainage précédente. De l'eau riche en  $\text{NO}_3^-$  serait alors transférée au sein du compartiment lent de l'arène granitique jusqu'à ce que les vitesses de transfert deviennent faibles en fin de période de faible drainage, ce qui permettrait aux microsites dénitrifiants du compartiment immobile de se recharger en  $\text{NO}_3^-$  par diffusion. Ainsi cycle après cycle, on aurait une eau qui s'appauvrit progressivement en nitrates au cours de son transfert en profondeur. Ceci se traduirait par une augmentation du rapport nitrate / chlorure sous la surface de la nappe à mesure que celle-ci se rapproche de la surface du sol (jours 800 à 900 dans la Figure 4.8), autrement dit par une diminution du rapport nitrate / chlorure avec la profondeur. Plus particulièrement, les faibles rapports nitrate / chlorure sous la surface de la nappe en fin de période de faible drainage (jours 700 à 800 dans la Figure 4.8) laissent supposer que l'eau du compartiment lent transférée à la nappe à cette période est plutôt de l'eau résultant d'une mise à l'équilibre avec la chimie des zones dénitrifiantes.

Les hypothèses faites sur les variations chimiques à la surface de la nappe sont basées sur l'extrapolation des données obtenues grâce aux bougies poreuses dans la zone non saturée. Pour vérifier les hypothèses de fonctionnement hydrologique et biogéochimique avancées à partir du schéma à trois compartiments de porosité, il serait nécessaire d'effectuer des comparaisons entre la chimie de l'eau du compartiment mobile avant la saturation du milieu et l'eau présente dans le piézomètre après saturation. Pour pallier à ce manque de données en non saturé dans la zone de fluctuation de nappe, nous avons installé en Septembre 2004 des bougies poreuses à 3 et 3.5 m. L'hiver 2004 / 2005 a malheureusement été très sec et la nappe n'est montée qu'à 5 m de la surface du sol.

**Chapitre 5 de la THÈSE <sup>1</sup>**

présentée

**DEVANT L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

pour obtenir

le grade de : **DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

**Mention : Sciences de la Terre**

**PAR**

**Cédric LEGOUT**

Équipe d'accueil : UMR INRA / Agrocampus - Sol Agronomie Spatialisation - Équipe DEBA -

École Doctorale : Sciences de la Matière

Composante universitaire : UFR Structure et Propriétés de la Matière

**TITRE DE LA THÈSE :**

**Étude des mécanismes hydrologiques et biogéochimiques  
de la recharge des nappes à surface libre**

Soutenue le 13 décembre 2005 devant la commission d'examen composée de :

Marnik VANCLOOSTER	Pr. UCL Louvain La Neuve	Rapporteur
Jean Luc PROBST	Pr. ENSA Toulouse	Rapporteur
Liliana DI PIETRO	DR INRA Avignon	Examinatrice
Pierre RIBSTEIN	Pr. Univ. Paris VI	Examinateur
Luc AQUILINA	Pr. Univ. Rennes 1	Co-directeur de thèse
Jérôme MOLENAT	CR INRA Rennes	Co-directeur de thèse

<sup>1</sup>Vous consultez ici le chapitre 5 "Analyse des variations chimiques de la nappe par analyse numérique" d'une thèse en 6 chapitres.



## **Chapitre 5**

# **Analyse des variations chimiques de la nappe par analyse numérique**



## 5.1 Introduction

Les observations réalisées sur le terrain ont mis en évidence de fortes variations des concentrations dans la zone de fluctuation de nappe, caractérisées par une augmentation des concentrations à partir de l'instant où le milieu se sature. Le modèle conceptuel de transfert d'eau et de solutés proposé dans le chapitre 3 fait intervenir trois compartiments de porosité, un compartiment rapide (CR) apportant l'eau de saturation du milieu en période de fort drainage, un compartiment lent (CL) transférant la majeure partie des solutés et un compartiment immobile (CI) responsable de l'inertie chimique du système.

L'objectif de ce chapitre est d'analyser, par simulation numérique, les caractéristiques des variations chimiques dans la nappe en fonction de la variabilité des apports d'eau et de soluté. La question que l'on se pose plus particulièrement repose sur le modèle capable de reproduire les caractéristiques des variations chimiques de la nappe en surface et en profondeur. Par modèle nous entendons la loi de transport de solutés et la représentation du domaine ainsi que les conditions aux limites. La représentation du domaine sous forme de milieu à triple porosité a été envisagée par Gwo et al. (1995) et Hutson and Wagenet (1995) mais la paramétrisation de tels modèles est souvent complexe (Brusseau and Rao, 1990; Simunek et al., 2003). Il ne nous a donc pas semblé pertinent, à ce stade de test d'hypothèses de fonctionnement, de travailler avec des modèles aussi complexes que les modèles à triple porosité existants. Notre choix s'est donc orienté vers un modèle à double porosité, d'autant plus que l'hypothèse de présence d'un troisième compartiment de porosité (CI) a été posée dans le chapitre 3 pour expliquer l'évolution des concentrations à plus long terme que l'année hydrologique. Ce compartiment de porosité (CI) n'est en effet pas identifié comme directement responsable des variations de concentration ayant lieu à l'échelle de l'année hydrologique dans la zone de fluctuation de nappe.

Parmi les modèles disponibles capables de représenter des écoulements en deux dimensions en régime transitoire nous avons retenu HYDRUS-2D (Simunek et al., 1999) basé sur le code de calcul SWMS-2D (Simunek and Van-Genuchten, 1992) nous permettant d'utiliser deux modèles de référence contrastés en terme de représentation du milieu, à savoir le modèle de convection-dispersion (ECD) et le modèle à double porosité (MIM). Pour chacun de ces modèles, nous allons faire varier les conditions d'apports à la surface d'un versant modèle et analyser qualitativement les caractéristiques de la chimie de la nappe.

## 5.2 Matériel et méthodes

### 5.2.1 Modèle d'écoulement et de transfert de solutés

L'interface HYDRUS-2D version 2.05 (Simunek et al., 1999) permet de simuler des transferts d'eau et de solutés en deux dimensions en conditions variablement saturées. Les écoulements sont pris en compte selon l'équation de Richards en deux dimensions :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ K(h) \left( K_{ij}^A \frac{\partial h}{\partial x_j} + K_{iz}^A \right) \right] + S \quad (1)$$

où  $\theta$  correspond à l'humidité volumique,  $h$  au potentiel de pression,  $x_i$  aux coordonnées spatiales,  $t$  au temps,  $K$  à la conductivité hydraulique,  $K_{ij}^A$  au tenseur d'anisotropie et  $S$  au terme source/puits. La résolution de cette équation fournit en chaque noeud du maillage les valeurs d'humidité et de pression qui permettent de calculer les composantes verticales et horizontales des vecteurs vitesses. Le transfert de solutés non réactifs en deux dimensions est décrit par l'équation de convection dispersion (ECD) où le soluté se propage selon un flux dispersif analogue à la diffusion fickienne :

$$\frac{\partial \theta c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \theta D_{ij} \frac{\partial c}{\partial x_j} - q_i \frac{\partial c}{\partial x_i} + S \quad (2)$$

où  $c$  est la concentration de la solution,  $q_i$  la composante du flux d'eau dans la direction  $i$  et  $D_{ij}$  le tenseur de dispersivité défini par Bear (1972) :

$$\theta D_{ij} = \lambda_L |q| \delta_{ij} + (\lambda_L - \lambda_T) \frac{q_i q_j}{|q|} + \theta D_d \tau \delta_{ij} \quad (3)$$

où  $D_d$  est le coefficient de diffusion moléculaire du soluté,  $\tau$  un facteur de tortuosité,  $|q|$  la valeur absolue du flux d'eau,  $\delta_{ij}$  la fonction delta de Kronecker et  $\lambda_L$  et  $\lambda_T$  sont les valeurs respectives de la dispersivité longitudinale et transversale. Le modèle à double porosité (MIM) est également implémenté dans HYDRUS 2D, où la phase liquide,  $\theta$ , est divisée en une zone mobile,  $\theta_m$ , et une zone immobile,  $\theta_{im}$  ( $\theta = \theta_m + \theta_{im}$ ). Cette hypothèse permet de prendre en compte les différences de mobilité des solutés en considérant que le transport se fait selon l'équation (2) dans la zone mobile et que l'échange entre les zones mobile et immobile se font selon un coefficient de transfert de masse,  $\omega$ .

### 5.2.2 Discrétisation spatio-temporelle

Les équations 1 et 2 sont résolues numériquement selon la méthode des éléments finis par l'approximation de Galerkin. La longueur du domaine est de 50 m avec une altitude maximum de 10 m et

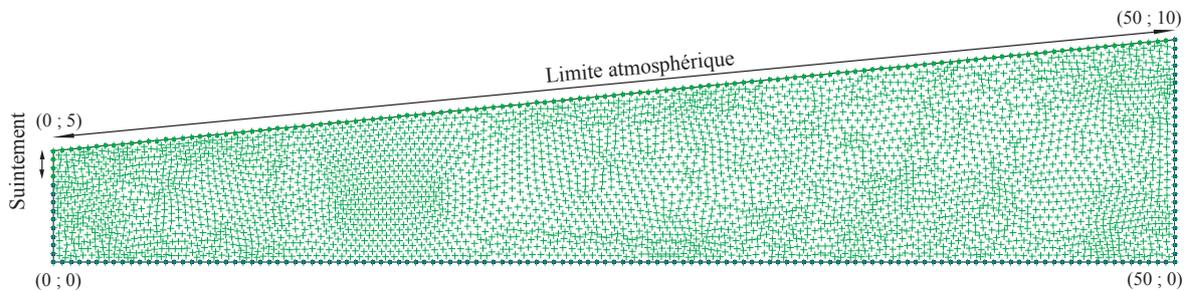


FIG. 5.1 – Dimensionnement et conditions aux limites du système étudié. Toutes les limites du domaine sans spécification sont des conditions de flux nul. Chaque noeud est représenté par une croix. Les coordonnées spatiales en mètres ( $x; z$ ) des 4 coins du domaine sont indiquées.

une pente de 10% (Figure 5.1). Le domaine est discrétisé en éléments finis selon un maillage régulier triangulaire comprenant 3829 noeuds et 7357 mailles. La distance maximum entre deux noeuds est de 40 cm. Le milieu est homogène sur l'ensemble du versant. Afin de limiter les oscillations numériques lors de la résolution de l'équation de transport, la méthode de Galerkin avec l'option de dispersion artificielle introduite pour diminuer le nombre de Peclet a été utilisée (Perrochet and Berod, 1993).

Les simulations ont été réalisées sur 40 ans. Les données en entrée du modèle sont fournies au pas de temps de journalier. La discrétisation des temps de calcul a été définie avec un pas de temps initial de 0,1 j et des pas de temps minimum et maximum respectifs de 0,01 et 1 j. L'équation de convection dispersion est résolue selon un schéma implicite en temps.

Le temps de calcul pour cette discrétisation spatio-temporelle est d'environ 24 h.

### 5.2.3 Conditions aux limites et initiales

Les précipitations sont appliquées à la surface du domaine (condition limite dite "atmosphérique" dans la Figure 5.1). Une zone de suintement est appliquée aux quatre noeuds supérieurs de la limite aval du versant. La partie non saturée de cette zone de suintement ne génère aucun flux et la partie saturée est affectée d'une pression nulle. Toutes les autres limites du domaine correspondent à une zone de flux nul. Le cumul des précipitations annuelles est de 912,5 mm avec un cumul journalier réparti selon une sinusoïde allant de 0 à 5 mm  $j^{-1}$  (RV)(Figure 5.2), le flux évaporatoire étant nul sur toute la durée des simulations. Cette recharge de 912,5 mm par an est du même ordre de grandeur que la recharge moyenne de 718 mm (écart-type de 285 mm) calculée par Martin (2003) sur la période 1993

à 2002 selon un modèle de Burns (1974). Comme condition initiale, nous avons donné un potentiel de pression de -50 cm à tous les noeuds du domaine.

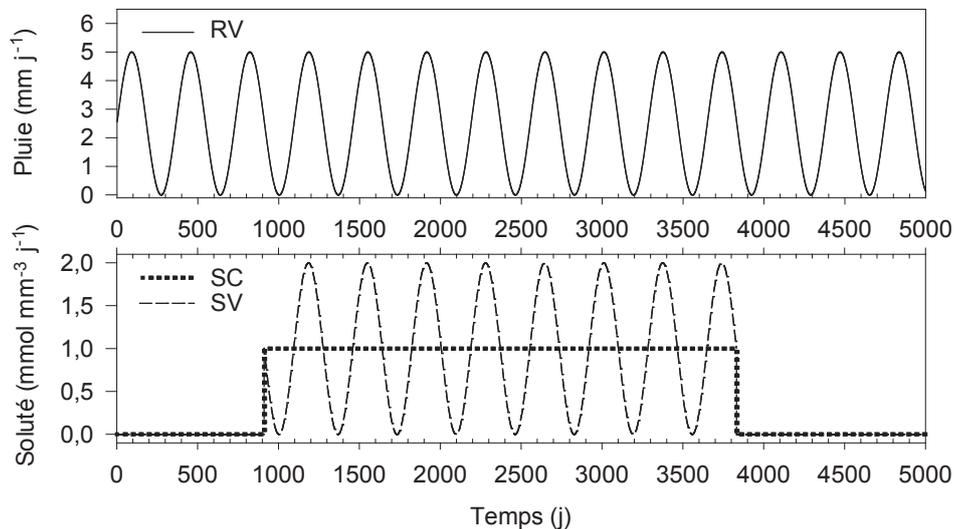


FIG. 5.2 – Caractéristiques journalières de l'apport d'eau et de solutés à la surface du domaine. RV pour précipitations variables, SC pour un apport de soluté à concentrations constantes et SV pour un apport de solutés à concentrations variables.

Le pulse de soluté est appliqué selon une condition de Cauchy (concentration imposée) ou de Neumann (flux imposé) sur toute la surface du domaine. Il est appliqué à partir du jour 912, c'est-à-dire une fois que le système a atteint l'équilibre hydrodynamique (débit annuel d'entrée = débit annuel de sortie), et pour une durée de 8 ans (jour 912 au jour 3832). Deux types d'apport de solutés sont testés : soit les concentrations en soluté sont constantes et égales à 1 sur ces 8 ans (SC), soit les concentrations sont réparties selon une sinusoïde de période annuelle allant de 0 à 2 (SV). Le choix de concentration du pulse à  $1 \text{ mmol mm}^{-3}$  est purement pratique afin de faciliter la visualisation des résultats. La variabilité temporelle des concentrations introduite dans le modèle SV est en phase avec la variabilité des précipitations (RV) par analogie avec ce que l'on observe généralement en conditions naturelles : les fortes précipitations à la fin de l'automne et en début d'hiver sont associées à des concentrations plutôt fortes compte tenu de la minéralisation ( $\text{NO}_3^-$ ) et de la concentration liée à l'évapotranspiration ( $\text{Cl}^-$ ) qui ont lieu au printemps et en été. Comme condition initiale, nous avons appliqué une concentration nulle à tous les noeuds du domaine.

Paramètres hydrodynamiques						Paramètres de transport				
						ECD			MIM	
$\theta_r$	$\theta_s$	$\alpha$	$n$	$K_s$	$l$	$\lambda_L$	$\lambda_T$	$D_d$	$\theta_{im}$	$\omega$
(-)	(-)	(mm <sup>-1</sup> )	(-)	(mm j <sup>-1</sup> )	(-)	(mm)	(mm)	(mm <sup>2</sup> j <sup>-1</sup> )	(-)	(j <sup>-1</sup> )
0,1	0,39	0,0059	1,48	314,4	0,5	1000	100	100	0,2	0,001

TAB. 5.1 – Paramètres hydrodynamiques et de transport utilisés pour l'ensemble du domaine étudié.

#### 5.2.4 Caractéristiques physiques et hydrodynamiques du milieu

La courbe de rétention est décrite par le modèle de Van-Genuchten (1980) :

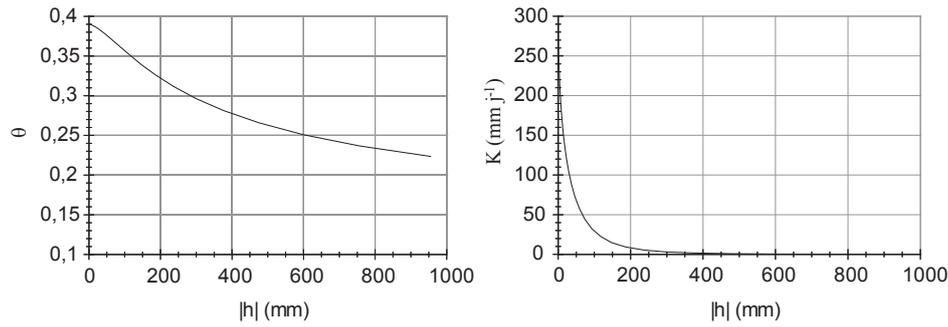
$$\theta(h) = \theta_r + (\theta_s - \theta_r) \left(1 + |\alpha h|^{1/1-m}\right)^{-m} \quad (4)$$

où  $\theta_r$  est la teneur en eau résiduelle,  $\theta_s$  la teneur en eau à saturation,  $h$  le potentiel de pression,  $\alpha$ ,  $n$  et  $m$  des paramètres empiriques ( $m = 1 - (1/n)$ )

La courbe de conductivité hydraulique correspondante est la suivante :

$$K(h) = K_s S e^l \left(1 - \left(1 - S e^{1/m}\right)^m\right)^2 \quad (5)$$

où  $K_s$  est la conductivité à saturation,  $Se = (\theta - \theta_r) / (\theta_s - \theta_r)$ , et  $l$  la connectivité des pores. Les valeurs des paramètres hydrodynamiques (Tableau 5.1) correspondent à un sol de type sablo-limoneux disponible dans la bibliothèque d'HYDRUS-2D. Parmi les types de sols ayant des conductivités hydrauliques du même ordre de grandeur que celles mesurées sur le terrain, nous avons réalisé des simulations préalables pour définir le type de sol qui nous permettait de reproduire des fluctuations de nappe significatives avec une recharge journalière variable tout en ayant des temps de calcul acceptables. La dispersivité longitudinale  $\lambda_L$  a été fixée à 1000 mm après que des tests de simulation aient été effectués. Des valeurs de dispersivité plus faibles engendraient des oscillations numériques dans la résolution de l'équation de transport, principalement du fait de la distance importante entre deux noeuds (jusqu'à 40 cm). La valeur de 1000 mm choisie assure une stabilité numérique de la solution avec des nombres de Peclet inférieurs à 1. La dispersivité transversale,  $\lambda_T$ , a été fixée un ordre de grandeur en dessous de  $\lambda_L$  (Zimmermann et al., 2001).

FIG. 5.3 – Courbes  $\theta(h)$  et  $K(h)$  du milieu.

	Milieu	Précipitation	Concentration en soluté
ECD-SC	Simple porosité	Variable (sinusoïde annuelle)	Constante
ECD-SV	Simple porosité	Variable (sinusoïde annuelle)	Variable (sinusoïde annuelle)
MIM-SC	Double porosité	Variable (sinusoïde annuelle)	Constante
MIM-SV	Double porosité	Variable (sinusoïde annuelle)	Variable (sinusoïde annuelle)

TAB. 5.2 – Récapitulatif des modalités testées.

### 5.2.5 Estimation des variations chimiques de la nappe

Afin de comparer l'ensemble des modalités testées, nous avons normalisé les concentrations simulées en soluté dans chacun des points d'observation ( $Cr_{Px}$ ) par rapport à la concentration simulée maximum obtenue dans la nappe au niveau de  $P2$  ( $Cr_{max P2}$ ).  $P2$  correspond au premier point d'observation dans la zone de fluctuation de nappe (Figure 5.4). Nous avons ainsi la concentration normalisée en chaque point d'observation  $Px$  :

$$C_{Px} = Cr_{Px} / Cr_{max P2} \quad (6)$$

Pour analyser les variations de concentrations dans la nappe, nous sommes amenés à distinguer les variations inter-annuelles des variations intra-annuelles des concentrations. Ces variations sont estimées sur la base des concentrations normalisées selon l'équation 6. La variation inter-annuelle reflète la tendance d'évolution des concentrations sur une année et se définit comme suit :

$$\zeta_{inter} = C_{s+j} - C_s \quad (7)$$

où  $C_s$  est la concentration normalisée ( $C_{Px}$ ), lors de la saturation du milieu et  $C_{s+j}$  la concentration normalisée ( $C_{Px}$ ) lors de la saturation du milieu l'année suivante avec  $j = 365$ . On peut ainsi définir

pour chaque année la tendance linéaire d'évolution des concentrations :

$$C_T(j) = C_s + \frac{j \zeta_{inter}}{365} \tag{8}$$

où  $j$  varie de 1 à 365. L'équation 8 permet de définir la variation intra-annuelle comme l'écart maximum à la tendance linéaire :

$$\zeta_{intra} = \max |C(j) - C_T(j)| \tag{9}$$

### 5.3 Résultats

#### 5.3.1 Hydrologie

Le régime de précipitation variable appliqué à la surface du domaine induit des fluctuations de nappe d'une amplitude annuelle de 2250 mm en amont du versant où sont situés les points d'observation (Figure 5.4). Le niveau de nappe oscille donc chaque année entre 1950 et 4200 mm par rapport à la surface du sol. Le potentiel matriciel évolue de 1615 à -515 mm dans la zone de fluctuation de nappe (P2) et de -250 à -825 mm dans la zone non saturée (P1).

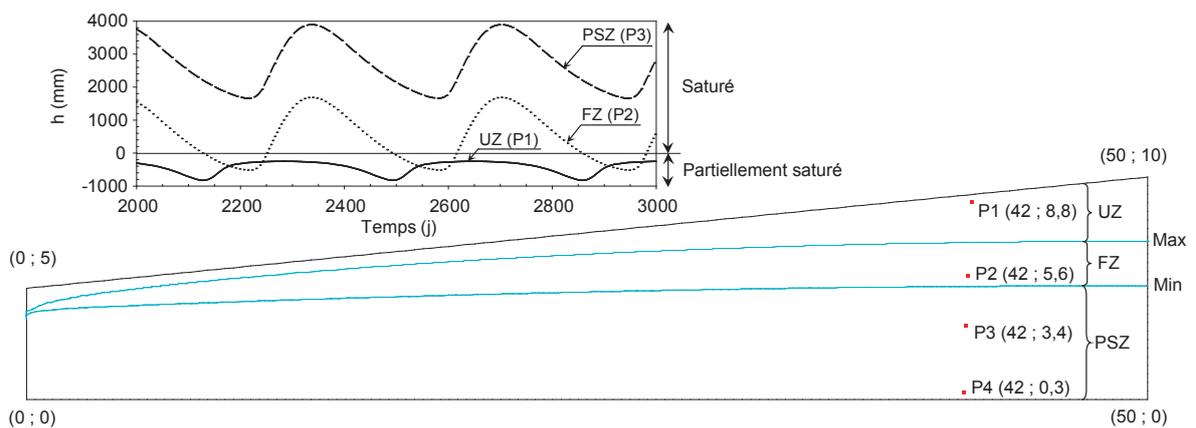


FIG. 5.4 – Niveaux de nappe minimum et maximum définissant les limites de la zone non saturée (UZ), de la zone de fluctuation de nappe (FZ) et de la zone saturée en permanence (PSZ). Les coordonnées spatiales en mètre ( $x$ ;  $z$ ) sont indiquées pour chacun des quatre points d'observation P1, P2, P3 et P4 situés respectivement à 0,3 m, 3,6 m, 5,8 m et 8,9 m de la surface du sol. L'évolution du potentiel capillaire  $h$  pour P1, P2 et P3 est présentée dans le graphique.

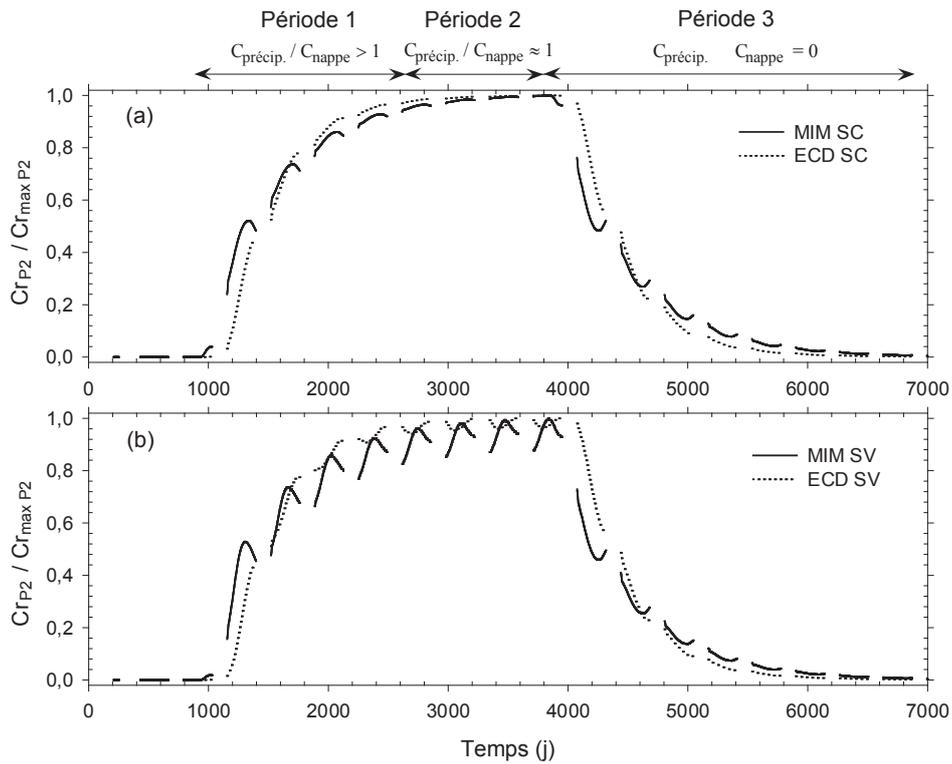


FIG. 5.5 – Evolution des concentrations normalisées selon l'équation 6 dans la zone de fluctuation de nappe (FZ) au niveau du point d'observation P2. (a) correspond à un apport de solutés constant (SC) alors que (b) correspond à un apport de solutés variable (SV). Les concentrations sont calculées à partir de l'équation de convection dispersion classique (ECD) ou selon le modèle à double porosité (MIM). Seules les concentrations correspondant à la saturation du milieu au niveau du point d'observation sont indiquées.

### 5.3.2 Variations des concentrations

#### 5.3.2.1 Dans la zone de fluctuation de nappe

Dans la zone de fluctuation de nappe, l'évolution des concentrations a une forme générale identique pour l'ensemble des modalités testées (Tableau 5.2) et peut être séparée en trois périodes (Figure 5.5) :

1. du jour 912 au jour 2736 on observe une mise à l'équilibre des concentrations dans l'aquifère caractérisée par un rapport de concentrations entre les précipitations et la nappe supérieur à 1 ( $C_{precip.}/C_{nappe} > 1$ ),
2. du jour 2737 au jour 3831, c'est-à-dire durant les trois dernières années où le pulse de solutés est appliqué, on peut considérer que le système est à l'équilibre avec un rapport de concentrations proche de 1 ( $C_{precip.}/C_{nappe} \approx 1$ ),
3. à partir du jour 3832, les concentrations dans la nappe diminuent suite à l'arrêt d'apport de solutés en surface ( $C_{precip.}/C_{nappe} = 0$ ).

La Figure 5.5 et le Tableau 5.3 montrent que les variations inter-annuelles des concentrations sont maximum immédiatement après l'apport du pulse ( $\zeta_{inter} = 0,33$  du jour 1156 à 1521 pour MIM-SC) et immédiatement après l'arrêt du pulse ( $\zeta_{inter} = -0,33$  du jour 4076 à 4441 pour MIM SC). Ces variations inter-annuelles maximum sont équivalentes selon que le soluté est apporté à concentration constante ou à concentration variable ( $\zeta_{inter} = 0,32$  du jour 1156 à 1521 pour MIM-SV). On observe par contre des variations inter-annuelles maximum plus importantes avec le modèle ECD qu'avec le modèle MIM (Tableau 5.3). Ceci s'explique par la pente moyenne d'augmentation et de diminution des concentrations qui est plus faible avec le modèle MIM qu'avec le modèle ECD. Pour l'ensemble des modalités testées, la période 2 se caractérise par des variations inter-annuelles d'une amplitude proche de 0.

Les variations intra-annuelles les plus importantes sont observées au début de la période d'augmentation des concentrations dans la nappe et immédiatement après l'arrêt du pulse de solutés. Dans l'ordre croissant, les variations intra-annuelles maximum obtenues du jour 1156 au jour 1521 sont les suivantes :  $\zeta_{intra}^{ECD-SC} = 0,13$ ,  $\zeta_{intra}^{ECD-SV} = 0,13$ ,  $\zeta_{intra}^{MIM-SC} = 0,14$  et  $\zeta_{intra}^{MIM-SV} = 0,24$ . Durant la période 2, les variations intra-annuelles sont nulles lorsque l'apport de solutés est constant (Figure 5.5a et Tableau 5.3). Lorsque les solutés sont appliqués de manière variable dans le temps (Figure 5.5b), les variations intra-annuelles sont de 0,12 pour MIM-SV et de 0,03 pour ECD-SV. La forme des variations intra-annuelles varie en fonction de la période. Pendant la période 1, les varia-

tions de concentrations sont en phase avec les fluctuations de la nappe, que l'apport de solutés soit uniforme dans le temps (SC) ou variable (SV). Pendant la période 2, les variations restent en phase avec le modèle MIM-SV et se placent en décalage de phase avec le modèle ECD-SV (Figure 5.5b). Une fois l'apport du pulse terminé (période 3), les variations de concentrations deviennent en opposition de phase avec les fluctuations de nappe quelles que soient les modalités.

### 5.3.2.2 Dans la zone saturée en permanence

Au niveau de  $P3$  situé 1,6 m sous la zone de fluctuation de nappe, les concentrations évoluent de la même manière qu'au  $P2$  avec un léger décalage dans le temps (200 jours) et des concentrations maximum légèrement plus faibles (Figures 5.5 et 5.6). Les variations inter-annuelles maximum au point  $P3$  sont légèrement plus faibles que dans la zone de fluctuation de nappe (Tableau 5.3). Les variations intra-annuelles sont par contre beaucoup plus faibles que dans la zone de fluctuation de nappe mais tout de même significatives durant la période 1 ( $\zeta_{intra}^{MIM-SV} = 0,08$ ). En deuxième période, les variations intra-annuelles sont négligeables avec le modèle ECD mais existantes avec le modèle MIM ( $\zeta_{intra}^{MIM-SV} = 0,02$ ).

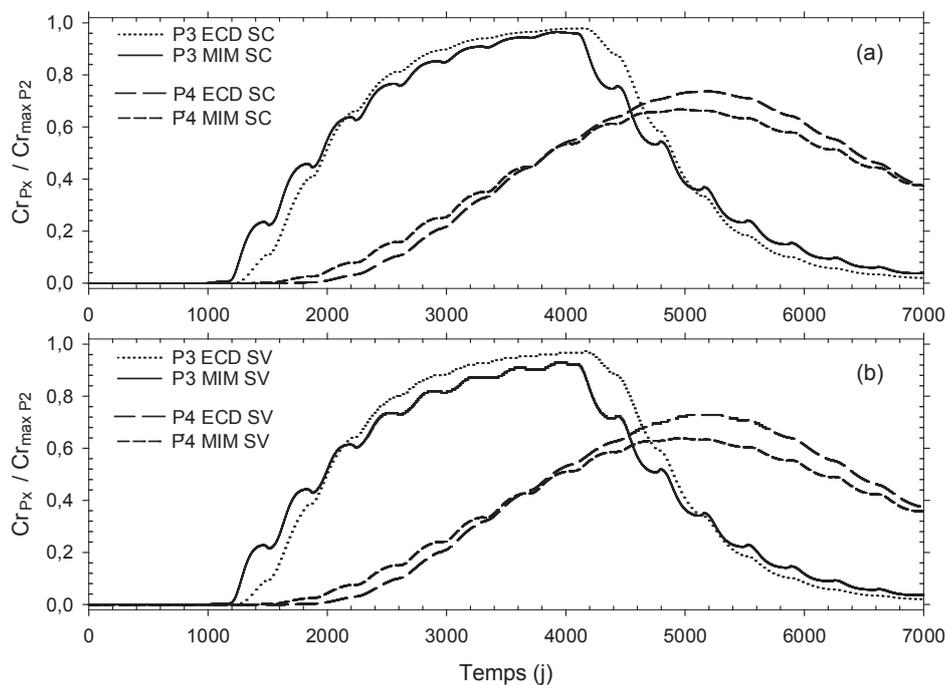


FIG. 5.6 – Evolution des concentrations normalisées selon l'équation 6 dans la zone saturée en permanence (PSZ) au niveau des points d'observation  $P3$  et  $P4$ . (a) correspond à un apport de solutés constant (SC) alors que (b) correspond à un apport de solutés variable (SV). Les concentrations sont calculées à partir de l'équation de convection dispersion classique (ECD) ou selon le modèle à double porosité (MIM). La localisation des piézomètres est indiquée dans la Figure 5.4.

Période	Jours	Point d'obs.	Modèle	$\zeta_{inter}$	$\zeta_{intra}$
1	1156-1521	P2 (FZ)	ECD-SC	0,49	0,13
			ECD-SV	0,50	0,13
			MIM-SC	0,33	0,14
			MIM-SV	0,32	0,24
	1522-1887	P3 (PSZ)	ECD-SC	0,30	0,04
			ECD-SV	0,30	0,04
			MIM-SC	0,22	0,08
			MIM-SV	0,21	0,08
	1888-2253	P4 (PSZ)	ECD-SC	0,03	0,00
			ECD-SV	0,03	0,00
			MIM-SC	0,05	0,01
			MIM-SV	0,05	0,01
2	3346-3711	P2 (FZ)	ECD-SC	0,00	0,00
			ECD-SV	0,00	0,03
			MIM-SC	0,00	0,00
			MIM-SV	0,01	0,12
	3346-3711	P3 (PSZ)	ECD-SC	0,02	0,00
			ECD-SV	0,03	0,01
			MIM-SC	0,04	0,01
			MIM-SV	0,03	0,02
	3346-3711	P4 (PSZ)	ECD-SC	0,12	0,01
			ECD-SV	0,11	0,01
			MIM-SC	0,10	0,02
			MIM-SV	0,09	0,02
3	4076-4441	P2 (FZ)	ECD-SC	-0,49	0,13
			ECD-SV	-0,49	0,12
			MIM-SC	-0,33	0,14
			MIM-SV	-0,32	0,13
	4442-4807	P3 (PSZ)	ECD-SC	-0,30	0,04
			ECD-SV	-0,29	0,04
			MIM-SC	-0,21	0,07
			MIM-SV	-0,20	0,07
	5902-6267	P4 (PSZ)	ECD-SC	-0,09	0,01
			ECD-SV	-0,08	0,01
			MIM-SC	-0,07	0,02
			MIM-SV	-0,06	0,01

Tab. 5.3 – Récapitulatif des variations inter et intra-annuelles des concentrations simulées normalisées.

Les concentrations plus en profondeur à la base de la zone saturée en permanence (P4) atteignent leur niveau maximum environ 1000 jours après l'arrêt du pulse de solutés à la surface du domaine. Le niveau maximum n'atteint que 75% du niveau maximum obtenu au point P2. Les variations intra-annuelles sont très faibles pour l'ensemble des modalités. Les plus significatives sont obtenues lorsque les variations inter-annuelles sont les plus fortes ( $\zeta_{intra}$ MIM-SV = 0,02 aux environs du jour 3000). A l'inverse, les variations intra-annuelles sont négligeables pour l'ensemble des modalités lorsque les variations inter-annuelles sont quasi nulles aux alentours du jour 5000.

## 5.4 Discussion

### 5.4.1 Origine des variations intra-annuelles des concentrations simulées

Les traits caractéristiques des variations intra-annuelles dans la zone de fluctuation de nappe selon l'approche de modélisation sont les suivants. i) L'amplitude des variations intra-annuelles est plus importante avec un apport de soluté variable (SV) qu'avec un apport constant (SC). Cette amplitude est accrue lorsque le modèle de transport utilisé est celui à double porosité (MIM). ii) La forme des variations intra-annuelles est très dépendante du rapport des concentrations dans les précipitations et dans la nappe. Les variations de concentrations sont en phase avec les fluctuations de nappe durant les périodes 1 et 2 alors qu'elles sont en opposition de phase pendant la période 3.

D'où proviennent ces variations intra-annuelles ainsi simulées ? On comprend que l'apport de solutés sous forme de concentrations variables dans le temps génère des variations intra-annuelles de concentrations dans la nappe mais des variations intra-annuelles de faible amplitude sont également observées dans le cas d'un apport de solutés à concentration constante (Figure 5.5). L'origine de ces variations intra-annuelles réside dans les fluctuations de nappe et dans les variations d'écoulement que ces fluctuations induisent. L'amplitude de ces variations intra-annuelles résulte des différences de concentrations entre l'eau de la recharge circulant verticalement en non saturé et celle circulant latéralement dans la nappe. Pour un point d'observation situé dans la zone de fluctuation de nappe, la proportion d'eau provenant de l'amont augmente à mesure que le niveau de la nappe augmente puis l'apport vertical redevient majoritaire en fin de désaturation. L'utilisation du modèle à double porosité augmente l'amplitude des variations intra-annuelles car il introduit un pôle de mélange supplémentaire. La mise à l'équilibre entre l'eau de la recharge et l'eau de la porosité immobile est en effet moins rapide qu'entre l'eau de la recharge et l'eau de la porosité mobile, cette dernière étant limitée par le coefficient de transfert de masse,  $\omega$ .

### 5.4.2 Cohérence entre modèle et terrain

L'analyse des variations de concentrations simulées montre qu'on peut obtenir à certaines périodes les traits caractéristiques des variations intra-annuelles observées sur le terrain, à condition d'analyser séparément la surface de la nappe et la nappe profonde. Par contre, aucun modèle ne permet de reproduire simultanément les fortes variations de concentrations intra-annuelles à la surface de la nappe et la stabilité des concentrations en profondeur. La caractéristique principale des variations des concentrations observées sur le terrain n'est donc pas reproduite par les modèles testés. En effet, pour avoir

les concentrations les plus stables dans la zone saturée en permanence au point *P3*, il faut se situer dans la période 2, période où les variations intra-annuelles des concentrations sont les moins prononcées dans la zone de fluctuation de nappe au point *P2*. A l'inverse, l'obtention de concentrations très variables dans la zone de fluctuation de nappe (*P2*) à l'échelle de l'année implique une tendance inter-annuelle des concentrations positive et très marquée dans la zone saturée en permanence au niveau de *P3*. Tentons maintenant d'examiner les raisons de l'apparente difficulté à reproduire les traits caractéristiques du terrain, en séparant l'analyse dans la zone de fluctuation de nappe et dans la nappe profonde.

#### 5.4.2.1 Variations des concentrations dans la zone de fluctuation de nappe

Les variations intra-annuelles que l'on observe sur le terrain dans la zone de fluctuation de nappe se caractérisent par une forte amplitude pouvant aller jusqu'à  $\zeta_{intra} Cl^{-}_{5m} = 0,5$  (Figure 3.9). Ces variations se traduisent par des concentrations faibles lorsque le milieu se sature augmentant par la suite. Avec le modèle MIM-SV nous obtenons des variations intra-annuelles qui suivent cette structure mais dont l'amplitude maximum n'atteint que 0,24 durant la période 1. Il semble que ce cas de figure soit différent de ce que nous avons sur le terrain où les quantités d'intrants sont constantes depuis une dizaine d'années sur la parcelle étudiée. Ceci laisse supposer que l'on se situe actuellement sur le terrain en fin de phase de stabilisation des concentrations voire en amorce de diminution des concentrations dans la nappe. De plus, la seule période, caractérisée par des variations inter-annuelles simulées très faibles comme c'est le cas sur le terrain, à la fois dans la zone de fluctuation de nappe et dans la zone saturée en permanence, est la période 2. Dans cette période, seul le modèle MIM-SV reproduit des variations intra-annuelles ayant une forme analogue à celles observées sur le terrain mais leur amplitude est au moins quatre fois plus faible que celle observée sur le terrain.

A partir de ce modèle MIM-SV qui nous a semblé le plus proche de la réalité, nous avons testé l'influence d'une variabilité spatiale ajoutée à la variabilité temporelle des apports de solutés. Pour cela, nous avons appliqué le pulse de solutés non plus sur toute la surface du versant mais uniquement sur les sept mètres les plus en amont (limite inférieure de la zone d'application située 1 m en amont du profil des points d'observation). L'amplitude des variations intra-annuelles obtenues par ce nouveau modèle MIM-SVL est importante, de l'ordre de 0,5 en période 2 et du même type que celle observée sur le terrain (Figure 5.7). Quelles conclusions tirons-nous de ce constat ? Cette approche de modélisation avec un apport ponctuel de solutés (Figure 5.8), par opposition aux modèles testés précédemment où l'apport de solutés était diffus puisque répartis sur toute la surface du versant, confirme

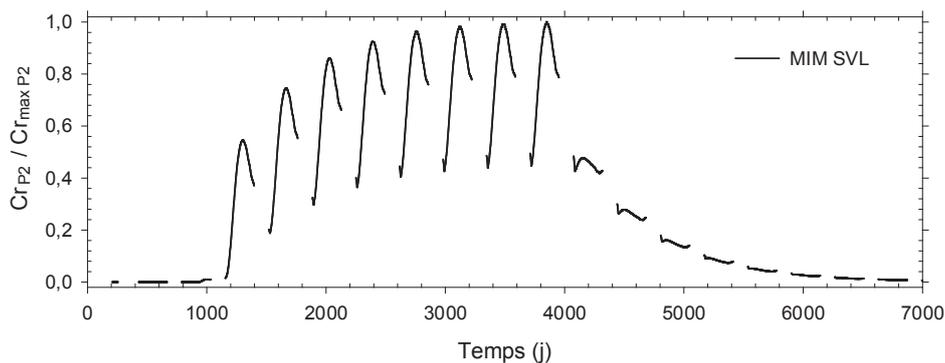


FIG. 5.7 – Evolution des concentrations normalisées selon l'équation 6 dans la zone de fluctuation de nappe (FZ) au niveau du point d'observation P2. Le modèle utilisé MIM-SVL correspond à un apport de soluté variable dans le temps et localisé en amont du versant. Seules les concentrations correspondant à la saturation du milieu au niveau du point d'observation sont indiquées.

que des variations intra-annuelles d'une telle amplitude ( $\zeta_{intra} = 0,5$ ) résultent bien du mélange entre au moins deux types d'eau ayant une signature chimique très contrastée, comme nous l'avons supposé sur le terrain. Néanmoins, même si l'amplitude et la structure des variations intra-annuelles obtenues avec le modèle MIM-SVL se rapprochent des variations intra-annuelles observées sur le terrain, les mécanismes responsables de ces variations sont différents sur le terrain et dans le modèle. Sur le terrain, nous avons émis l'hypothèse d'un apport d'eau très peu concentrée par l'intermédiaire d'un compartiment rapide en période de fort drainage contribuant à saturer le milieu. Dans le modèle, l'eau qui atteint le point d'observation P2, lorsque le milieu se sature, est de concentration nulle puisqu'elle provient essentiellement de la percolation dans la zone non saturée à l'aplomb de P2 (Figure 5.8a). Les écoulements d'eau faiblement concentrée ne correspondent donc pas dans le modèle aux écoulements macroporaux mis en évidence sur le terrain. Ils se produisent dans toute la zone située en aval de la zone d'application des solutés, qui est une zone où percole en permanence de l'eau de concentration nulle. Par ailleurs, nous avons supposé par la suite que l'augmentation des concentrations sur le terrain était liée à un arrêt de l'apport d'eau faiblement concentrée et surtout à la mise à l'équilibre des concentrations entre les différents compartiments de porosité. Dans le modèle, l'augmentation des concentrations résulte des écoulements amont d'eau, dont la proportion par rapport aux apports verticaux non concentrés augmente avec l'augmentation du niveau de nappe (Figure 5.8b).

Sur l'origine des variations intra-annuelles dans la zone de fluctuation de nappe on peut dire en conclusion que le modèle MIM-SVL reproduit bien les variations intra-annuelles du terrain mais pour une mauvaise raison. Les trois compartiments de porosité identifiés sur le terrain sont présents dans le modèle MIM-SVL sauf qu'ils ne sont pas caractérisés par une répartition homogène dans l'espace ni

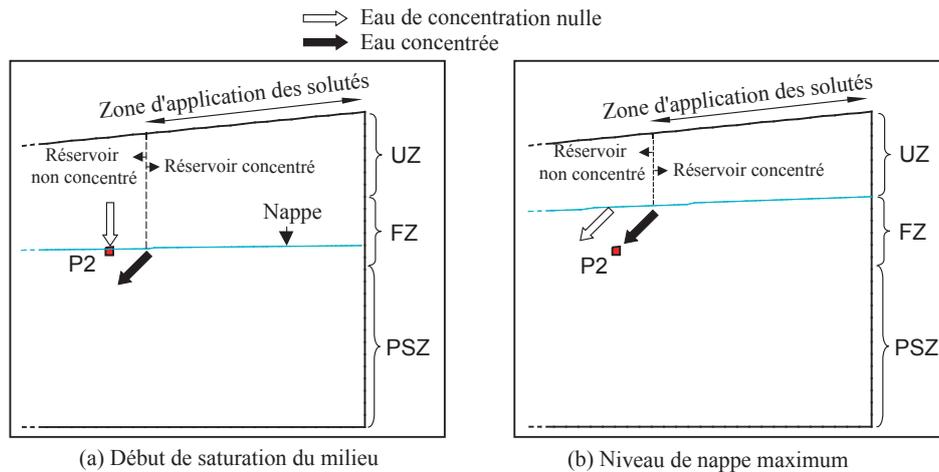


FIG. 5.8 – Représentation schématique des écoulements au niveau du point P2 dans le cas d’un apport de solutés localisé en amont du versant (MIM-SVL).

par des propriétés de transfert différentes. Par analogie avec les modèles à réservoirs, on pourrait ainsi définir le modèle MIM-SVL comme la juxtaposition d’un réservoir non concentré (compartiment rapide) et d’un réservoir concentré (compartiment lent) (Figure 5.8), ces deux réservoirs ayant les mêmes propriétés de transfert et contenant chacun le compartiment immobile (CI), puisque le modèle de transport utilisé est celui à double porosité (MIM). En aucun cas, les variations intra-annuelles reproduites dans le modèle ne sont liées à l’hétérogénéité des écoulements comme c’est le cas sur le terrain dans la zone de fluctuation de nappe.

**5.4.2.2 Propagation des variations de concentrations**

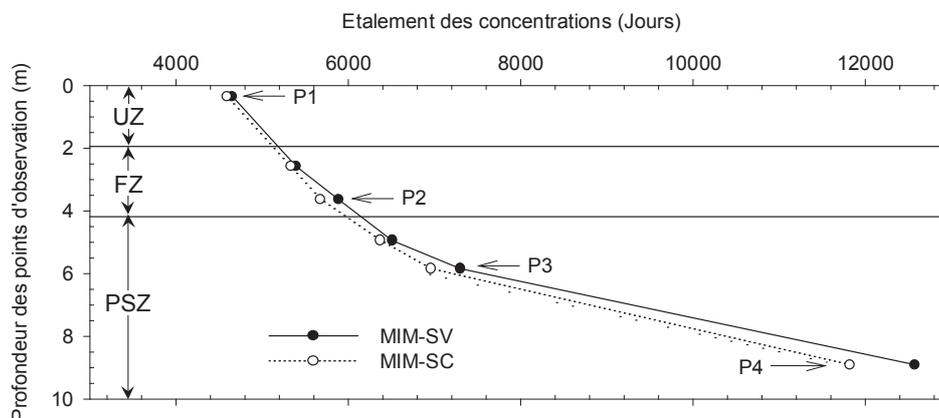


FIG. 5.9 – Evolution de la durée pendant laquelle les concentrations sont supérieures à  $0,01 \text{ mm}^{-3}$  en fonction de la profondeur. Les traits horizontaux délimitent la zone non saturée (UZ) de la zone de fluctuation de nappe (FZ) et de la zone saturée en permanence (PSZ).

Comparons d'abord les variations inter-annuelles simulées dans la zone de fluctuation de nappe et dans la zone saturée en permanence. Durant les périodes 1 et 3, les variations inter-annuelles sont globalement moins élevées dans la zone saturée en permanence que dans la zone de fluctuation de nappe (Figures 5.5, 5.6 et Tableau 5.3). La diminution de l'amplitude des variations inter-annuelles avec la profondeur s'explique par la diminution du niveau maximum de concentrations d'une part, et par l'étalement dans le temps des concentrations, d'autre part (Figure 5.9). Toutefois les concentrations évoluent de façon très différente à la base du socle ( $P4$ ) par rapport aux couches supérieures, y compris par rapport au point  $P3$  également situé dans la zone saturée en permanence ( $\max(\zeta_{inter}MIM-SV) = 0,09$  au point  $P4$  contre  $0,21$  au point  $P3$  et  $0,32$  au point  $P2$ ). La Figure 5.9 montre que l'étalement des concentrations, témoignant de la dispersion des solutés, augmente de façon considérable dans la partie inférieure de la zone saturée en permanence ( $P4$ ). Cela met surtout en évidence la dépendance de la variable représentée à la distance au socle caractérisé par une limite de flux nul. Il semble par contre que les fluctuations de nappe ne modifient pas significativement l'évolution de la dispersion avec la profondeur puisque l'étalement des concentrations varie quasi-linéairement depuis la zone non saturée (UZ) jusqu'à l'entrée dans la zone saturée en permanence (PSZ).

Les variations intra-annuelles sont très atténuées en profondeur dans la zone saturée en permanence ( $P3$  et  $P4$ ), quelle que soit la modalité testée. En ce sens le modèle reproduit plutôt bien les faibles variations des concentrations en solutés observées sur le terrain dans les piézomètres de 15 et 20 m (Figure 5.10). Par contre, il a tendance à surestimer les variations intra-annuelles dans la partie supérieure de la zone saturée en permanence (au dessus de  $P3$ ). Sur le terrain (Figure 5.10a), les variations intra-annuelles dans la zone saturée en permanence n'évoluent quasiment pas avec la profondeur alors que la transition FZ / PSZ est beaucoup plus progressive dans le modèle (Figure 5.10b). Le profil vertical de variations intra-annuelles des concentrations simulées ne met pas en évidence que la zone de fluctuation de nappe est une zone de mélange importante des solutés.

Le modèle n'est donc pas satisfaisant pour les mêmes raisons que celles énoncées dans la section précédente sur l'origine des variations de concentration dans la FZ et principalement ici car le domaine est homogène en terme de propriétés hydrodynamiques et de transport. On peut supposer qu'avec une variabilité verticale de la conductivité hydraulique (matériau moins perméable dans la zone saturée en permanence), la transition FZ / PSZ serait plus prononcée en terme d'évolution de l'amplitude des variations intra-annuelles.

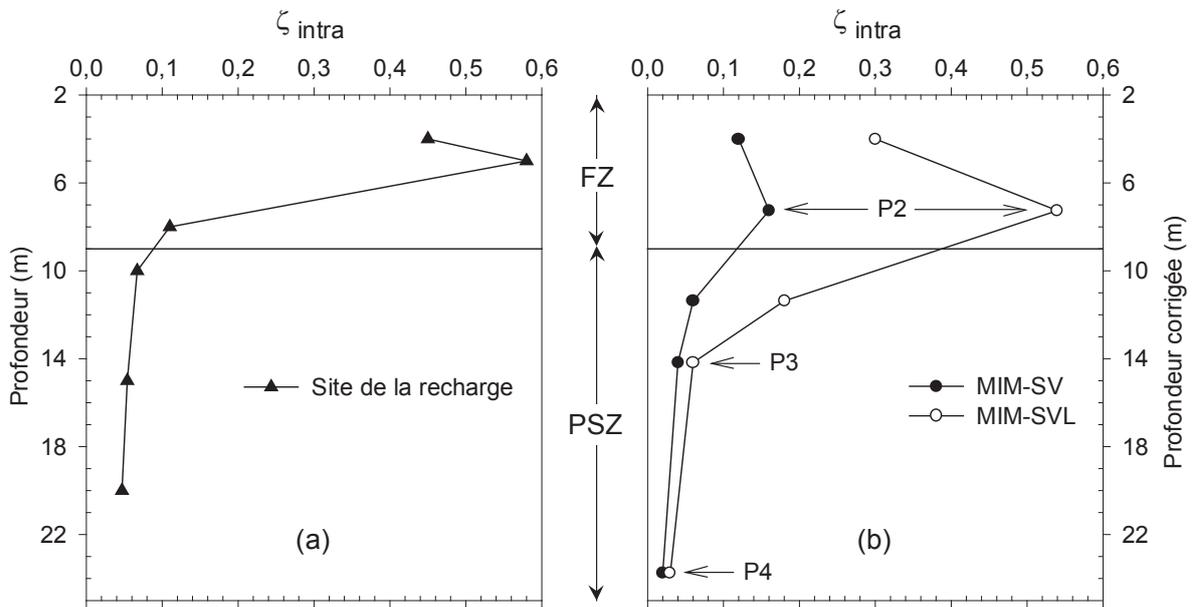


FIG. 5.10 – Profils de variations intra-annuelles ( $\zeta_{intra}$ ) sur (a) le site expérimental de la recharge et (b) durant la période 2 pour les simulations numériques. Le trait horizontal délimite la zone de fluctuation de nappe (FZ) de la zone saturée en permanence (PSZ). Les profondeurs corrigées en (b) correspondent aux profondeurs des points d'observation dans le modèle multipliées par le rapport entre l'épaisseur de la FZ observée et l'épaisseur de la FZ simulée.

## 5.5 Conclusion

L'analyse numérique effectuée dans ce chapitre montre que la représentation du milieu par les modèles ECD et MIM ne permet pas de reproduire tous les traits caractéristiques des variations de concentrations observées sur le terrain dans la nappe. En particulier ces modèles semblent inappropriés pour reproduire à la fois une stabilité inter et intra-annuelles des concentrations dans la zone saturée en permanence et une forte amplitude de variations intra-annuelles des concentrations dans la zone de fluctuation de nappe. Les amplitudes des variations intra-annuelles simulées sont toutefois plus importantes avec le modèle MIM qu'avec le modèle ECD. Les simulations réalisées mettent en évidence deux points intéressants en terme de perspective de travail.

1. La représentation correcte des variations intra-annuelles dans la zone de fluctuation de nappe implique une amélioration dans la prise en compte de l'hétérogénéité des écoulements, notamment l'implication forte du compartiment de porosité rapide en période de fort drainage à la fois en terme d'augmentation du niveau de nappe et de contribution à la chimie de la surface de la nappe. Les récents développements du code de calcul SWMS présentés par Pot et al. (2005) permettent maintenant de coupler un modèle à double perméabilité (DP) avec un modèle à double

porosité (MIM). L'utilisation du modèle DP-MIM permettrait de tester notre hypothèse de représentation du milieu sous forme de trois compartiments de porosité en considérant dans un premier temps les deux compartiments de porosité mobiles ayant des perméabilités différentes (CR et CL) et en ajoutant par la suite une zone immobile au sein du compartiment lent afin de tester la pertinence du compartiment immobile dans l'explication des variations chimiques inter et intra-annuelles.

2. La représentation correcte de la stationnarité chimique des concentrations dans la zone saturée en permanence nécessite la caractérisation des différences de propriétés géométriques et hydrodynamiques entre la zone de fluctuation de nappe et la zone saturée en permanence. De la même manière, il semble important de pouvoir définir plus précisément les flux en profondeur, la forme ainsi que la profondeur du socle sur le terrain.

Les éléments énoncés dans le second point peuvent être approchés par modélisation à condition que l'étape 1 soit validée. Cette condition permettrait également de tester la propagation des variations intra-annuelles de concentrations en aval du versant ainsi que l'influence de telles variations dans la zone de fluctuation de nappe sur la distribution des temps de transfert à l'exutoire du versant.

**Chapitre 6 et conclusion de la THÈSE <sup>1</sup>**

présentée

**DEVANT L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

pour obtenir

le grade de : **DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

**Mention : Sciences de la Terre**

**PAR**

**Cédric LEGOUT**

Équipe d'accueil : UMR INRA / Agrocampus - Sol Agronomie Spatialisation - Équipe DEBA -

École Doctorale : Sciences de la Matière

Composante universitaire : UFR Structure et Propriétés de la Matière

**TITRE DE LA THÈSE :**

**Étude des mécanismes hydrologiques et biogéochimiques  
de la recharge des nappes à surface libre**

Soutenue le 13 décembre 2005 devant la commission d'examen composée de :

Marnik VANCLOOSTER	Pr. UCL Louvain La Neuve	Rapporteur
Jean Luc PROBST	Pr. ENSA Toulouse	Rapporteur
Liliana DI PIETRO	DR INRA Avignon	Examinatrice
Pierre RIBSTEIN	Pr. Univ. Paris VI	Examinateur
Luc AQUILINA	Pr. Univ. Rennes 1	Co-directeur de thèse
Jérôme MOLENAT	CR INRA Rennes	Co-directeur de thèse

<sup>1</sup>Vous consultez ici le chapitre 6 "Analyse des mécanismes de transfert par traçage sur colonne" et la conclusion générale d'une thèse en 6 chapitres.



## **Chapitre 6**

# **Analyse des mécanismes de transfert par traçage sur colonne**



## 6.1 Introduction

Les observations réalisées sur le terrain ont mis en évidence une forte corrélation entre les cycles de saturation / désaturation du milieu et la signature chimique de la surface de la nappe. Cette corrélation a également été récemment soulignée dans quelques études de terrain récentes (Rasiah et al., 2003; Brouyère et al., 2004; Fretwell et al., 2005). Par contre peu de travaux se sont intéressés aux mécanismes de transfert de solutés en régime d'écoulement transitoire, comme par exemple en régime de fluctuation de nappe, selon une approche expérimentale.

Les études sur colonne de sol sont le plus souvent réalisées en régime stationnaire et discutent de l'évolution de la dispersion des solutés en fonction du type de sol (Rao et al., 1980; Perfect et al., 2002), du degré de saturation du milieu (Maraqqa et al., 1997; Fesch et al., 1998; Nützmann et al., 2002), des vitesses de transfert (Maciejewski, 1993; Shukla et al., 2003) ou de l'échelle d'étude (Javaux and Vanclooster, 2003). Quelques études relativement récentes mettent en évidence des dispersions plus importantes en régime d'écoulement transitoire (Cote et al., 1999; Persson and Berndtsson, 1999; Vanderborght et al., 2000a,b). Les régimes transitoires sont généralement obtenus par des apports d'eau intermittents à la surface du sol sans pour autant créer de conditions de saturation très contrastées à la base du domaine étudié.

L'objectif de ce chapitre est double. Il s'agit d'abord de tester l'hypothèse présentée en introduction, à savoir que les fluctuations de nappe induisent une dispersion des solutés en plus de la dispersion existant dans les milieux non saturés. Il s'agit ensuite d'identifier et d'analyser les mécanismes du transfert de solutés dans une arène granitique en régime de fluctuation de nappe. Les fluctuations de nappe modifient la connectivité des pores actifs dans le transfert de solutés. La succession de phases de connection et de déconnection entre différents compartiments de porosité doit avoir pour effet d'accroître la variabilité des vitesses et par conséquent d'augmenter la dispersion.

Pour atteindre ces objectifs, nous avons développé un banc expérimental permettant de reproduire des fluctuations de nappe dans une colonne d'arène granitique au moyen duquel nous avons effectué des expérimentations de traçage sous différentes conditions d'écoulement.

## 6.2 Le banc expérimental : conception et description

Le banc expérimental a été développé en s'inspirant des expériences de l'INRA d'Avignon (DiPietro et al., 2003) et du CEMAGREF d'Antony (Paris-Anguella, 2004). Il est constitué d'un ensemble de dispositifs permettant la régulation et la mesure des conditions aux limites ainsi que la mesure de

	Maraqa et al. (1997)	Lennartz and Kamra (1998)	Fesch et al. (1998)	Di Pietro et al. (2003)	Sassner et al. (1994)	Lehmann et al. (1998)	Sinke et al. (1998)	Schotting et al. (1999)	Nützmann et al. (2002)
Diamètre (D)	5,50	5,70	5,30	15,30	19,40	5,30	5,30	20,60	20,00
Hauteur (H)	30,20	10,00	13,50	28,30	100,00	57,00	59,00	150,00	100,00
Rapport (D/H)	0,18	0,57	0,39	0,54	0,19	0,09	0,09	0,14	0,20

Tab. 6.1 – Dimensions des colonnes de sol pour quelques expérimentations. Le diamètre et la hauteur sont exprimés en cm.

différents paramètres au sein de la colonne. Chacun de ces dispositifs est décrit séparément.

## 6.2.1 La colonne

### 6.2.1.1 Dimensionnement

On trouve dans la littérature deux grandes familles de taille de colonne, à savoir décimétrique (Maraqa et al., 1997; Fesch et al., 1998; Lennartz and Kamra, 1998; Di-Pietro et al., 2003) et métrique (Sassner et al., 1994; Lehmann et al., 1998; Sinke et al., 1998; Schotting et al., 1999; Nützmann et al., 2002). Afin de pouvoir reproduire des fluctuations de nappe dans la moitié inférieure de la colonne, il nous a semblé difficile de travailler sur une hauteur inférieure au mètre, d'autant plus que nous ne savions pas au départ quelle précision nous arriverions à obtenir sur la régulation des niveaux de nappe dans la colonne. La hauteur de la colonne a ainsi été fixée à 1 m. Le diamètre de la colonne a été fixé à 0,3 m selon des considérations pratiques, notamment l'intérêt d'avoir une surface suffisamment grande pour y installer des capteurs. Le rapport diamètre / hauteur est comparable à ceux reportés dans la littérature (Tableau 6.1).

### 6.2.1.2 Remplissage

La colonne en PVC a été remplie avec de l'arène granitique à structure détruite de couleur blanche (Gw) prélevée dans la fosse ouverte près du site expérimental d'étude. Cette arène a été préalablement tamisée à 12,5 mm, séchée 24 heures à 105°C puis mélangée. Le remplissage a été effectué par 5 apports d'une vingtaine de kilogrammes d'arène sèche. Pour chaque niveau, une densité apparente a été calculée, l'objectif étant d'obtenir une densité apparente relativement homogène sur toute la hauteur de la colonne. Ces densités apparentes varient de 1,42 à 1,44. Une fois remplie, la colonne a

Dispositif d'apport d'eau

Tensiomètres

Colonne en PVC  
(D = 0,3 m, L = 1 m)



FIG. 6.1 – Photographie du banc expérimental.

été saturée lentement par la base. La colonne est restée saturée pendant 12 heures et s'est tassée de 2 cm, ce qui a conduit à une densité apparente moyenne de l'ordre de 1,47 et donc une porosité totale de 44,5%. A titre de comparaison, nous avons calculé l'humidité volumique moyenne à saturation à partir de la mesure du volume apporté pour saturer le milieu. Cette humidité était de 37,8%, indiquant une probable non saturation totale de la porosité de la colonne. Les expérimentations de traçage n'ont débuté que deux mois après le remplissage de la colonne. Durant ces deux mois, un cumul d'eau du réseau correspondant à 60 volumes poraux a été appliqué en sommet de colonne, ce qui a permis d'obtenir la stabilisation physique du milieu et de tester différents régimes d'écoulement. Une fois stabilisée, l'arène est présente sur une épaisseur de 98,5 cm. La densité apparente moyenne de la colonne est de 1,55, ce qui correspond à une porosité totale de 41,5%.

## **6.2.2 Les conditions aux limites**

### **6.2.2.1 L'apport d'eau**

Le système d'apport d'eau en sommet de colonne a été conçu en fonction des débits d'entrée voulus. Compte tenu de la surface de la colonne, la gamme d'intensités de pluie de 2,5 à 50 mm h<sup>-1</sup> dans laquelle nous voulions travailler correspond à des débits de 3 à 59 ml mn<sup>-1</sup>. Ces faibles débits ne pouvant pas être apportés par un système de buse d'aspersion, nous nous sommes orientés vers un système type goutteur. Un total de 25 aiguilles hypodermiques a permis d'apporter l'eau en sommet de colonne. Ces aiguilles sont piquées au fond d'une cuve de 0,6 m de hauteur et de 0,3 m de diamètre. Chaque aiguille est piquée dans un septum en silicone autocicatrisant, ce qui permet d'effectuer un changement d'aiguille très facilement. Afin d'obtenir un débit constant, le niveau d'eau dans la cuve est régulé grâce à un système de débordement-recyclage d'eau, le débit d'arrivée d'eau dans la cuve étant toujours supérieur au débit de sortie par les aiguilles. Neuf trous de débordement ont été percés. L'ouverture d'un des neuf trous permet de fixer le débit en appliquant une pression hydrostatique constante de 2 à 50 cm sur les 25 aiguilles, selon le trou. Afin d'obtenir une répartition la plus homogène possible, l'ensemble du dispositif d'apport d'eau est en rotation. Les aiguilles ont ainsi été disposées sur 5 cercles concentriques, la longueur de l'arc de cercle entre deux aiguilles étant identique pour chacune des aiguilles.

### **6.2.2.2 Débit de sortie**

La base de la colonne est constituée d'une plaque en acier inox percée de trous de 10 mm de diamètre selon une maille de 15 mm sur laquelle l'arène granitique repose directement (Figure 6.2).

Cette grille est posée sur un cône de diamètre 300 mm siliconné à sa périphérie avec le tube PVC de 300 mm qui contient l'arène. Le cône a une pente de 7% et est prolongé par un tuyau terminé par une vanne régulatrice qui se trouve à la pression atmosphérique 10 cm plus bas. Le volume mort compris entre la grille et la sortie à la pression atmosphérique est passé de 640 ml à 440 ml après remplissage du cône à l'aide de billes de verre de 8 mm de diamètre. A sa sortie, l'eau est récupérée dans un bac placé sur une balance qui effectue une acquisition de pesée à la minute. La balance de type Sartorius a une précision de  $10^{-2}$ g et une capacité maximum de pesée de 8200 g. Un dispositif composé d'une électrovanne, d'une minuterie et d'un flotteur assure la vidange du bac avant que la capacité maximale de la balance ne soit atteinte. Durant les cinq minutes correspondant à chaque vidange, les débits sont calculés à partir d'une régression linéaire entre le dernier débit calculé avant la vidange et le premier débit calculé après la vidange.

### 6.2.3 Suivi des variables hydriques

La pression de l'eau dans la colonne a été suivie à 6 niveaux à l'aide de tensiomètres (Figure 6.2). Chaque tensiomètre est constitué d'une céramique poreuse de 20 mm de longueur par 6 mm de diamètre reliée par un capillaire de 3 mm à un tube de 80 mm de hauteur par 20 mm de diamètre. Ce tube, fermé à une extrémité par un bouchon siliconé permet de saturer en eau facilement l'ensemble tube-capillaire-céramique poreuse. Un capteur de pression de type Motorola proportionnel 0-1 bar prend la pression de l'air à la base tube. Avant d'être installés dans la colonne, les 6 tensiomètres ont été saturés avec de l'eau dégazée et étalonnés à l'aide d'un étalonneur de référence. L'installation a consisté à percer la paroi de la colonne en PVC à 8 mm de diamètre et à effectuer des avant-trous dans l'arène granitique à l'aide d'un foret de 150 mm de longueur et 4 mm de diamètre. Les tensiomètres ont été enfoncés de 15 cm dans l'arène granitique. A noter qu'un tube de 200 mm de longueur par 6 mm de diamètre prolonge chaque céramique poreuse dans lequel le capillaire passe afin de rigidifier l'ensemble céramique-capillaire.

Le suivi de l'humidité dans la colonne a été effectué par sondes TDR (Time Domain Reflectometry) reliées à une centrale TRASE. Les guides d'ondes sont constitués de trois broches de 8 cm de longueur et 3 mm de diamètre. Ils ont été installés dans la colonne après avoir percé des avant-trous de 2,5 mm de diamètre. Pour des raisons liées aux difficultés d'étalonnage des guides d'ondes et d'interprétation des données, ces données seront très peu utilisées dans ce chapitre.

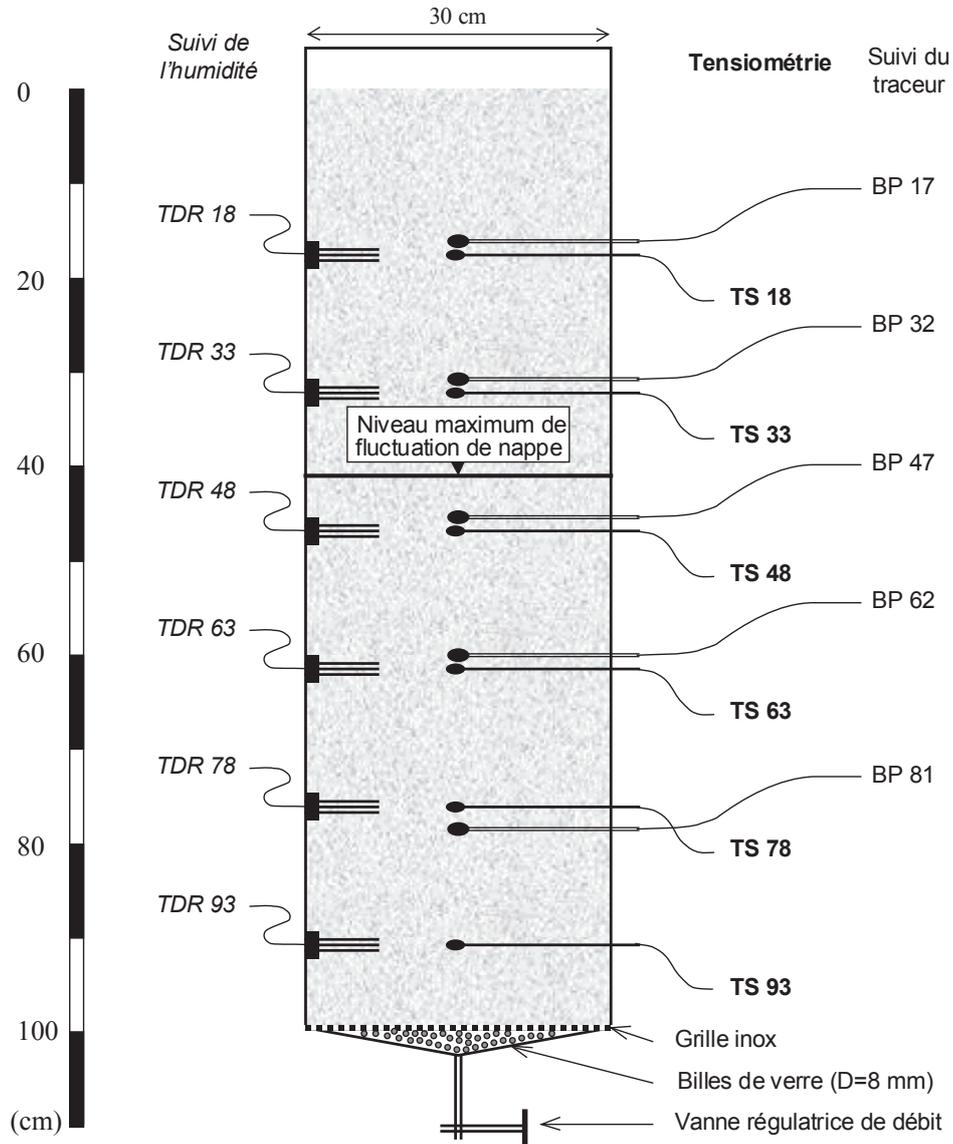


FIG. 6.2 – Schéma en coupe de la colonne avec ses capteurs. Chaque capteur est défini par son nom et sa profondeur en cm par rapport à la surface de l'arène. (TDR pour Time Domain Reflectometry, TS pour tensiomètres et BP pour bougie de prélèvement).

#### 6.2.4 Suivi du traceur

Nous voulions à la fois connaître la courbe d'élution en sortie de colonne mais également l'évolution des concentrations en traceur à l'intérieur de la colonne à différentes profondeurs. En sortie, nous avons opté pour une sonde spécifique aux ions bromures (Sonde IONPLUS), couplée à des prélèvements d'eau en vue d'analyses en chromatographie ionique. Concernant le suivi à l'intérieur de la colonne, deux possibilités s'offraient à nous, à savoir un suivi direct à l'aide de sonde de conductivité électrique ou la collecte d'échantillons d'eau pour doser en chromatographie les ions bromures. La première solution avait l'avantage d'être inerte mais présentait le gros inconvénient que le signal de sortie dépendait non seulement des variations de concentration, mais également des variations d'humidité du milieu. Pour cette raison, nous avons choisi d'effectuer des prélèvements d'eau à différentes profondeurs à l'aide de céramiques poreuses. Pour les raisons énoncées ci-dessous, nous avons développé un dispositif semi-automatique de prélèvement (Hamon et al., 2005) :

1. La collecte d'eau de la zone non saturée par l'intermédiaire de céramique poreuse nécessitant la mise en dépression, le dispositif de prélèvement devait permettre de mettre en dépression simultanément les 5 niveaux de prélèvement situés à 17, 32, 47, 62 et 81 cm de la surface de l'arène.
2. Les volumes nécessaires au dosage des ions bromures par chromatographie étant inférieurs au ml, nous avons choisi de ne prélever que 3 ml de solution à chaque pas de temps d'échantillonnage. Afin de ne pas trop perturber les écoulements dans la colonne, la mise en dépression devait être coupée une fois le volume d'échantillon requis.
3. Afin de ne pas récupérer au temps  $t$ , l'eau du prélèvement effectué au temps  $t-1$ , un système de purge de l'eau stagnant dans le circuit a été mis en place.

Le dispositif développé se compose d'un circuit pneumatique et d'un circuit électronique (Figure 6.3). Pour chaque niveau de prélèvement, un système de deux électrovannes normalement fermées régule l'influx d'eau dans le tube de purge puis le tube de prélèvement. A l'allumage du dispositif, le tube de purge se met en dépression faisant ainsi augmenter le niveau d'eau dans le tube de purge. Une fois que le niveau d'eau a atteint le fil de détection placé en position haute, le circuit électrique se trouve fermé, ce qui ramène l'électrovanne de purge au repos et active l'électrovanne de prélèvement. Le tube de prélèvement se met alors en dépression jusqu'à ce que le niveau maximum correspondant à 3 ml ferme le circuit et ramène l'électrovanne de prélèvement en position repos. Après chaque détection de niveau dans chacun des 2 tubes, un circuit électronique parallèle permet de dériver le courant

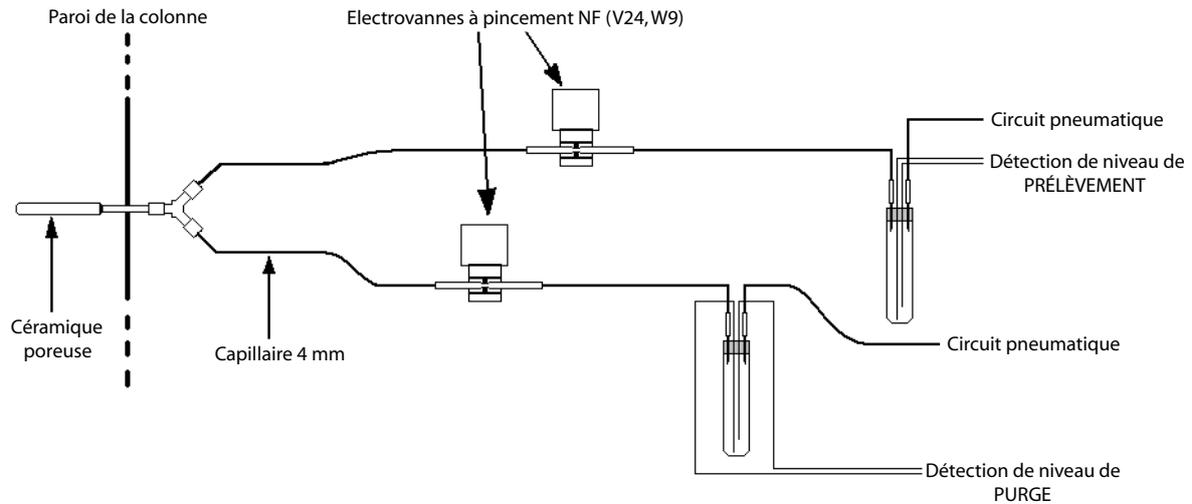


FIG. 6.3 – Schéma du dispositif de prélèvement d'eau.

du circuit de détection afin d'éviter tout risque de modification de la solution lié à l'électrolyse. Une fois les prélèvements effectués automatiquement, les échantillons d'eau sont récupérés manuellement, filtrés à  $0,2 \mu\text{m}$  et conditionnés en tubes de 5 ml. Les tubes de prélèvements sont rincés à l'eau distillée puis séchés à l'air. Les tubes de purge sont vidangés après chaque prélèvement.

## 6.3 Description des expérimentations

Les apports d'eau effectués sur la colonne ont été réalisés à l'aide de l'eau du réseau afin d'éviter toute déstructuration physico-chimique du milieu.

### 6.3.1 Caractérisation hydrodynamique

Afin d'obtenir la relation  $K(h)$ , nous avons effectué différentes expérimentations d'écoulement en drainage libre à différents débits. La gamme de débits imposés en sommet de colonne variait de  $2,5$  à  $37 \text{ mm h}^{-1}$ . Pour chaque débit, le potentiel a été relevé lorsque le régime d'écoulement dans la colonne était stationnaire. La conductivité hydraulique à saturation,  $K_s$ , a été évaluée à  $75 \text{ mm h}^{-1}$  en saturant la colonne et en imposant une lame d'eau constante au sommet. La relation  $K(h)$  a ensuite été ajustée selon le modèle de Van Genuchten Mualem à l'aide du code de calcul RETC (Van-Genuchten et al., 1991). Seuls les paramètres  $\alpha$  et  $n$  ont été optimisés,  $l$  ayant été fixé à  $0,5$  et  $K_s$  à  $75 \text{ mm h}^{-1}$  (Figure 6.4). A noter que cet ajustement a été réalisé pour des conditions proches de la saturation ( $h$  compris entre  $0$  et  $-300 \text{ mm}$ ).

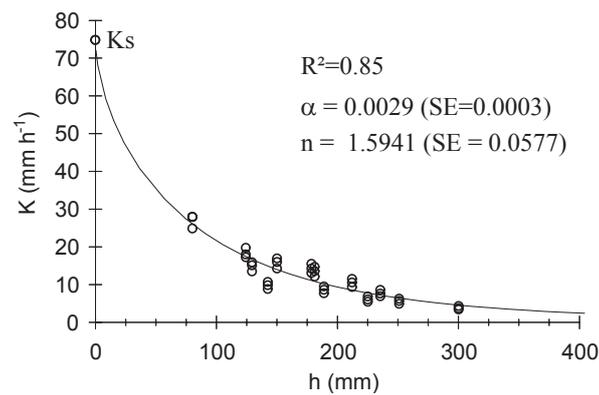


FIG. 6.4 – Courbe de conductivité hydraulique obtenue à partir des données expérimentales. Les valeurs des paramètres optimisés sont indiquées avec leur erreur standard (SE).

	NS12	VS12	NS22	VS22
Débit d'eau en entrée	constant	constant	constant	constant
Pulse:				
Traceur	KBr	KBr	KBr	KBr
Durée (mn)	53	52	29	30
Débit moyen (ml mn <sup>-1</sup> )	14,9	16,2	23	24
Concentration Br (mg l <sup>-1</sup> )	1991	1972	1990	2010
Débit de sortie	Drainage libre	Régulé	Drainage libre	Régulé

TAB. 6.2 – Récapitulatif des conditions aux limites de toutes les expérimentations.

### 6.3.2 Protocole

Deux types d'expérimentations de traçage ont été effectuées sur la colonne, les premières en régime stationnaire non saturé (NS), les secondes en régime variablement saturé (VS). Ces deux types d'expérimentation ont été réalisées à deux débits d'aspersion différents (12 et 22 mm h<sup>-1</sup>). Les quatre expérimentations seront donc appelées NS12, VS12, NS22 et VS22.

#### 6.3.2.1 Hydrodynamique

Dans chacune des expérimentations réalisées à 12 et 22 mm h<sup>-1</sup>, le débit d'entrée est resté constant (Tableau 6.2). Les mesures manuelles de la quantité d'eau tombée sur une minute effectuées toutes les deux heures révèlent des variations maximum du débit d'entrée de 9% autour de la valeur consigne de 12 ou 22 mm h<sup>-1</sup>. Dans le cadre des expérimentations en régime variablement saturé, nous avons régulé les débits en sortie afin d'obtenir des fluctuations de nappe dans la demi-moitié inférieure de la colonne. La période des cycles de saturation / désaturation de 130 mm de lame drainée a été choisie du même ordre de grandeur que celles observées sur le terrain et pour des raisons pratiques, c'est-à-dire

à la fois suffisamment grande pour permettre plusieurs prélèvements successifs d'eau au cours d'un cycle et suffisamment petite pour que le traceur subisse plusieurs cycles durant son transfert. Pour

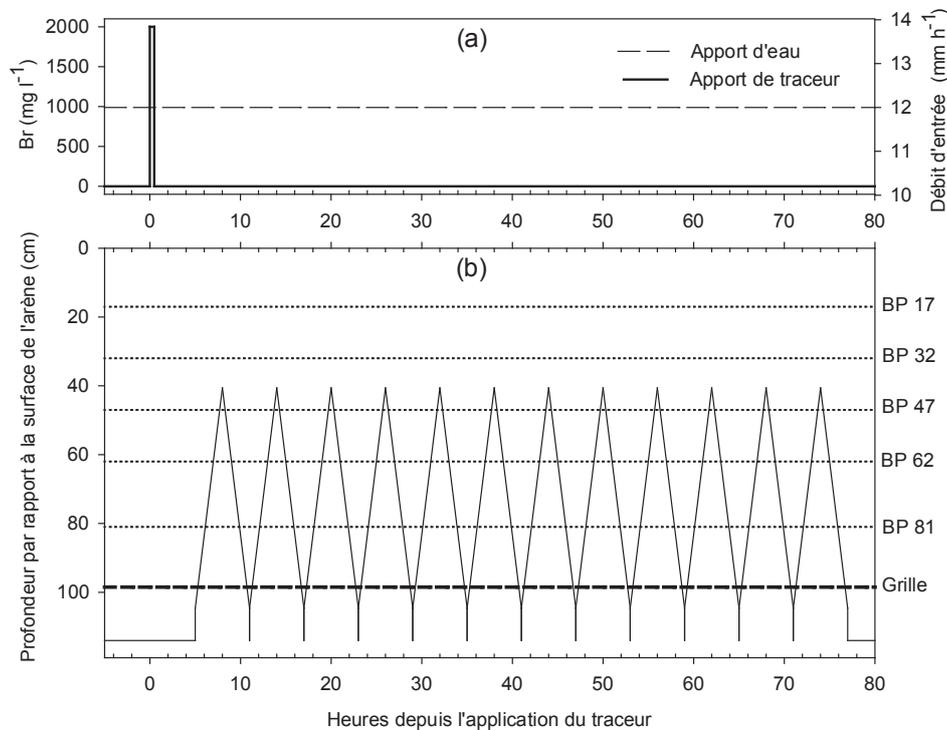


FIG. 6.5 – Exemple du protocole suivi en terme (a) d'apport d'eau et de traceur et (b) de fluctuation de nappe. Les traits horizontaux en pointillés représentent les différentes profondeurs de prélèvement.

VS12, 10 cycles de saturation / désaturation de 11 heures chacun ont ainsi été réalisés. La première saturation du milieu a débuté 7,5 heures après le début de l'application du traceur. Pour VS22, 12 cycles de 6 heures ont été réalisés. La première saturation a débuté 5 heures après le début de l'apport du traceur (Figure 6.5b).

### 6.3.2.2 Traçage

Le traceur choisi pour ces expérimentations sur colonne a été le bromure. Ce traceur anionique n'est pas aussi idéal qu'un traceur isotopique du fait des phénomènes d'exclusion anionique. Néanmoins les travaux de Paris-Anguela (2004) montrent que lors d'un traçage sur colonne de sol, le traceur  $\text{Cl}^-$  sort légèrement en avance (facteur de retard de 0,94 contre 1 pour un traceur idéal) par rapport à l' $^{18}\text{O}$  mais que la forme de la courbe d'élution n'est en aucun cas modifiée. Par ailleurs, du fait du coût important des analyses isotopiques et du grand nombre d'échantillons prélevés, nous avons préféré utiliser un traceur anionique. Puisque nous utilisons l'eau du réseau, nous avons choisi l'ion bromure dont les concentrations dans cette eau sont faibles et constantes dans le temps (0,05 mg

$l^{-1}$ ), ce qui n'est pas le cas pour l'ion chlorure.

Dans les quatre expérimentations, l'application du traceur sous forme de pulse a été réalisée lorsque le régime d'écoulement dans la colonne était stationnaire. L'application a consisté à substituer l'eau du réseau par de l'eau du réseau enrichie en ions bromures à environ  $2000 \text{ mg l}^{-1}$  pour une durée de 52 ou 30 minutes, respectivement pour VS12 et VS22 (Tableau 6.2 et Figure 6.5a). Ces durées correspondent à de faibles volumes d'eau (11 mm). Paris-Anguela (2004) ont montré que la durée d'injection n'avait aucune influence sur la forme des courbes d'élution ni sur les paramètres hydrodispersifs.

Le pas de temps de prélèvement aux différentes profondeurs dans la colonne est de 30 minutes pour les expérimentations à  $22 \text{ mm h}^{-1}$  et de 50 minutes pour celles à  $12 \text{ mm h}^{-1}$ . L'échantillonnage d'eau en sortie a été effectué à un pas de temps deux fois plus petit.

## 6.4 Résultats

### 6.4.1 Hydrodynamique

Nous avons réussi à maintenir les débits d'entrée constants sur la durée de chacune des expérimentations en drainage libre comme en témoigne la linéarité de la lame drainée cumulée en fonction du temps (Figure 6.6). Les médianes des débits de sortie pour ces expérimentations en drainage libre sont proches des débits d'entrée de  $12$  et  $22 \text{ mm h}^{-1}$  (Tableau 6.3). Les expérimentations en drainage libre sont donc considérées comme des expérimentations de traçage en régime stationnaire.

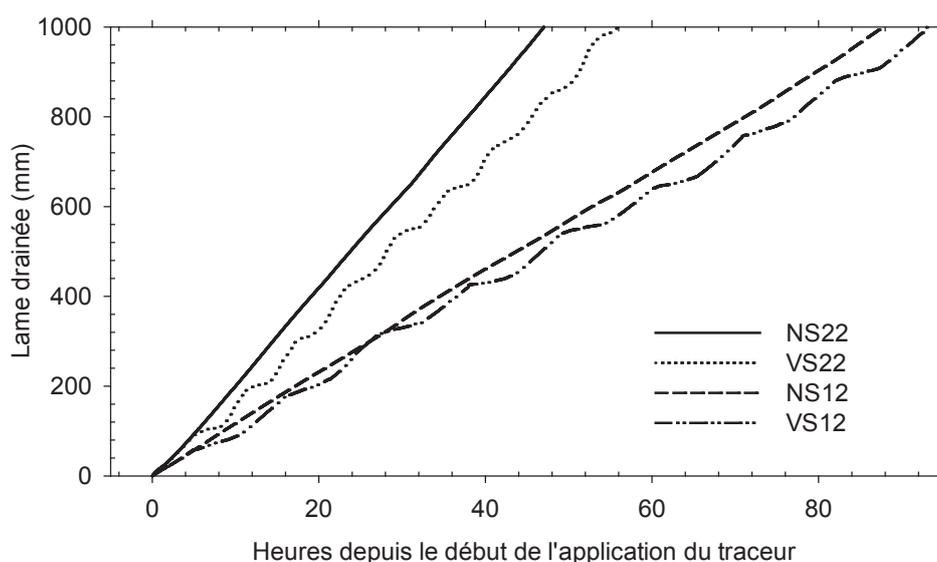


FIG. 6.6 – Evolution de la lame drainée cumulée en sortie de colonne pour les quatre expérimentations.

	NS12	VS12	NS22	VS22
Médiane	11,5	10,7	21,7	18,1
5%	9,8	2,3	17,5	2,2
95%	12,6	19,0	23,5	36,3
Min.	5,3	0,0	3,2	0,0
Max.	33,2	165,4	38,2	141,5

TAB. 6.3 – *Caractéristiques des débits instantanés en sortie de colonne. Toutes les valeurs sont exprimées en mm h<sup>-1</sup>.*

Les expérimentations en régime de fluctuation de nappe se caractérisent par une lame drainée qui évolue de manière sinusoïdale au cours du temps. La période de cette sinusoïde correspond à la période des cycles de saturation / désaturation. Chaque saturation de la partie inférieure de la colonne est associée à des débits de sortie faibles (inférieurs à la valeur médiane), dûs au stockage d'eau dans la colonne, alors que chaque désaturation correspond à des débits de sortie supérieurs à la valeur médiane (Tableau 6.3). Dans les expérimentations en régime de fluctuation de nappe, les médianes des débits instantanés en sortie sont inférieures aux valeurs d'entrée de 12 et 22 mm h<sup>-1</sup> (Tableau 6.3). Ceci se traduit par une pente moyenne de l'évolution de la lame drainée plus faible au cours des expérimentations en régime de fluctuation de nappe qu'au cours des expérimentations en drainage libre (Figure 6.6). Cet différence provient de l'apparition de flaques à la surface de l'arène granitique. Lorsqu'elles dépassaient 5 mm d'épaisseur, ces flaques ont été siphonnées, ce qui explique que le débit réel infiltré dans la colonne soit inférieur au débit apporté par l'asperseur. La formation des flaques n'a pas été systématique mais leur apparition coïncidait généralement avec la phase de saturation du milieu. Ce flaquage pouvait être dû à une diminution de la capacité d'infiltration du fait de la diminution du gradient de potentiel dans la partie supérieure de la colonne (Figure 6.7b). Toutefois cette diminution du gradient devait être compensée par l'augmentation de la conductivité hydraulique (Figure 6.4). Nous pensons plutôt que ce flaquage était lié aux modifications des conditions de débit à la base de la colonne, notamment à la possibilité de piégeage d'air lorsque nous limitons les débits en sortie afin de saturer le milieu.

En régime stationnaire, les potentiels capillaires aux différentes profondeurs sont restés constants dans le temps, aux environs de -6 cm pour NS22 et de -18 cm pour NS12 (Figure 6.7a). L'allure des profils de potentiel total est semblable dans toutes les expérimentations réalisées en régime stationnaire, y compris dans celles effectuées pour caractériser les propriétés hydrodynamiques de la colonne, témoignant de la répétabilité des conditions d'écoulement. La base de la colonne se trouve généralement à des potentiels capillaires plus proches de la saturation que la majeure partie de la co-

lonne. La Figure 6.7b présente la gamme de variation des potentiels au cours des cycles de saturation /

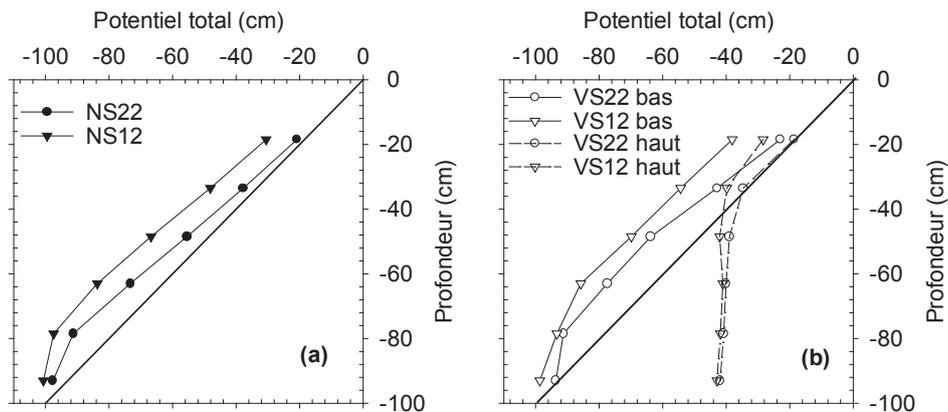


FIG. 6.7 – Profils de potentiel total au sein de la colonne durant (a) les expérimentations en régime stationnaire (NS) et (b) les expérimentations en régime de fluctuation de nappe (VS). Les niveaux haut et bas indiqués dans (b) correspondent respectivement à la fin de la saturation et à la fin de la désaturation pour les deux expérimentations en régime de fluctuation de nappe (VS12 et VS22).

désaturation. Ces potentiels évoluent nécessairement dans la zone où la nappe fluctue, à savoir dans la demi-moitié inférieure de la colonne, mais également dans la zone non saturée, à savoir dans la partie supérieure de la colonne. A 18 cm de profondeur, la gamme de variation du potentiel capillaire est de 10 cm au cours d'un cycle pour VS12 et de 4 cm pour VS22. A 33 cm de profondeur, juste au dessus de la zone de fluctuation de nappe, la gamme de variation est légèrement plus large (15 cm pour VS12 et 8 cm pour VS22). Les conditions expérimentales de VS22 sont telles que la zone non saturée se trouve à des potentiels très proches de la saturation lorsque le niveau de nappe maximum est atteint. A noter qu'en fin de désaturation, les profils de potentiel total sont quasiment identiques à ceux obtenus en régime stationnaire (Figure 6.7).

## 6.4.2 Traçage

### 6.4.2.1 Bilans de masse

Avant d'effectuer l'analyse des courbes d'éluion, il convient de s'assurer que les bilans de masse sont cohérents. La masse de bromure apportée, calculée à partir des caractéristiques du pulse présentées dans le Tableau 6.2, a ainsi été comparée à la masse de bromure récupérée en sortie. Le pourcentage de recouvrement est de 96% pour NS12, VS12 et VS22 alors qu'il n'est que de 90% pour NS22. Deux raisons peuvent expliquer le non recouvrement de la masse injectée pour NS22. Soit une fraction de cette masse est restée dans la colonne, soit des erreurs sont commises dans l'estimation de la masse injectée.

Suivant la première explication, nous avons calculé le niveau de concentration correspondant à la masse non recouvrée. En répartissant cette masse "perdue" (126 mg de Br) sur l'ensemble de la colonne à une humidité volumique de 35% pour NS22, la concentration moyenne dans la colonne devrait être de  $5 \text{ mg l}^{-1}$  en fin d'expérimentation. Ce niveau de concentration est suffisamment important pour être décelé en chromatographie et largement supérieur aux concentrations relevées dans la colonne en fin d'expérimentation. L'hypothèse de sorption sur la phase solide peut également être envisagée, mais il est difficile d'expliquer pourquoi ces phénomènes de sorption, s'ils s'étaient produits durant NS22, n'auraient pas été observés dans les expérimentations précédentes (VS22 et deux autres expérimentations de traçage au  $\text{Br}^-$  non présentées dans ce chapitre). Par ailleurs, aucun flux de désorption n'a été observé durant les périodes de "lavage" séparant deux expérimentations de traçage.

Suivant la seconde explication, nous avons cherché à quantifier les erreurs effectuées lors du calcul des bilans. Deux sources d'erreur existent dans le calcul de la masse de traceur apportée : l'une sur la concentration en traceur de la solution, l'autre sur la quantité de solution enrichie en traceur apportée. La source d'erreur la plus importante réside dans l'évaluation de la quantité de solution apportée. En considérant l'erreur de 9% évoquée précédemment sur la mesure des débits d'entrée, nous avons obtenu un encadrement du pourcentage de recouvrement qui incluait les 100% pour l'ensemble des expérimentations. L'hypothèse liée aux erreurs de mesure du débit d'entrée semble donc la plus probable pour expliquer le pourcentage de recouvrement de 90% pour NS22. De manière générale, la façon de procéder pour mesurer et vérifier les débits d'entrée, notamment la période très courte de mesure choisie (1 mn) pour ne pas créer de discontinuité dans le temps au niveau de l'apport d'eau, tend à sur-estimer le débit réel et amène par conséquent le pourcentage de recouvrement de masse à des valeurs inférieures à 100%. Le temps choisi (1 mn) sur lequel est effectuée la mesure manuelle du débit a été dans les faits plus long puisqu'il ne comprenait pas les instants nécessaires à la mise en place et à l'enlèvement du récipient de récupération d'eau pour la pesée.

#### 6.4.2.2 Courbes d'élution en sortie

Si l'on analyse tout d'abord les deux expérimentations en régime stationnaire, on observe des formes de courbe d'élution différentes (Figure 6.8). Le temps moyen de transfert, correspondant à la lame drainée nécessaire pour récupérer la moitié du traceur, est similaire pour les deux expérimentations, à savoir 265 mm de lame drainée pour NS12 et 270 mm pour NS22. L'étalement de la courbe d'élution est par contre plus important pour NS22 que pour NS12. Si l'on considère la gamme de 5-95% de masse de traceur récupérée en sortie, la lame drainée s'étend de 184 à 417 mm pour NS22

et de 221 à 388 pour NS12. La dispersion du signal est donc moins importante à  $12 \text{ mm h}^{-1}$  qu'à  $22 \text{ mm h}^{-1}$ .

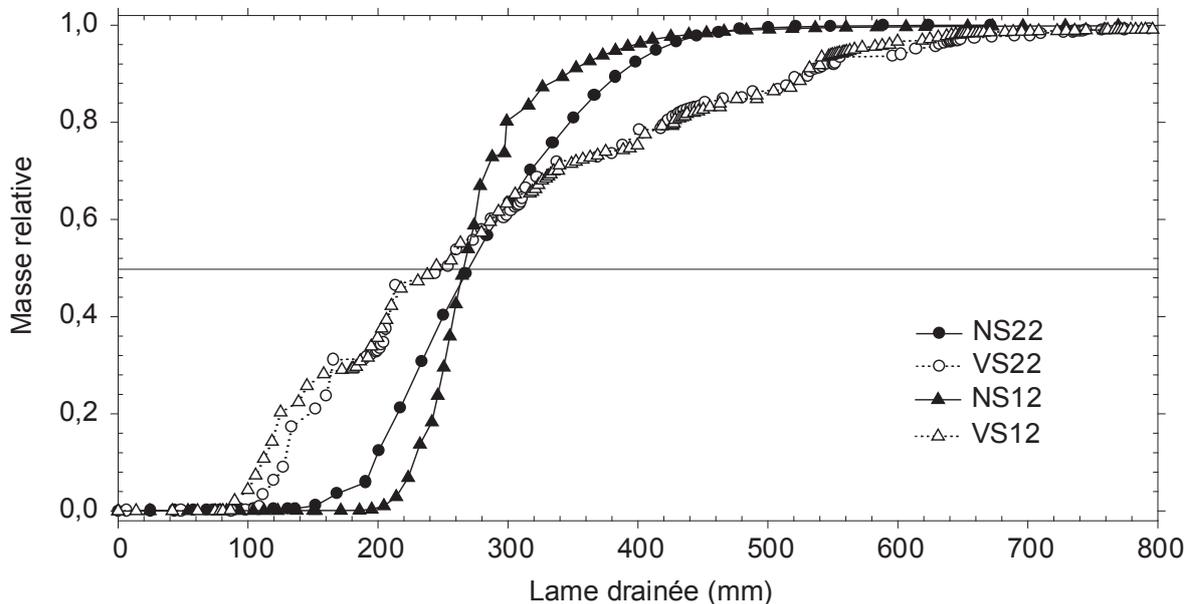


FIG. 6.8 – Evolution de la masse relative de traceur en sortie de colonne en fonction de la lame drainée. Les masses relatives cumulées ont été normalisées par rapport à la masse totale récupérée en sortie. L'abscisse correspondant à l'intersection de chaque courbe avec le trait horizontal ( $Y = 0,5$ ) donne le temps moyen de transfert du traceur.

Pour les expérimentations en régime de fluctuation de nappe (Figure 6.8), on observe peu de différence entre les courbes d'élution. Le temps moyen de transfert est similaire (245 mm de lame drainée pour VS12 et 253 mm pour VS22) et légèrement plus rapide que dans les expérimentations en régime stationnaire. L'étalement des concentrations est par contre beaucoup plus important que dans les expérimentations en régime stationnaire. La lame drainée équivalente à la gamme de 5-95% de sortie de masse de traceur s'étend de 114 à 605 mm pour VS22 et de 102 à 564 pour VS12.

La Figure 6.9 présentant l'évolution des concentrations en sortie montre des allures générales de courbes d'élution sigmoïdales assez classiques pour NS12 et NS22 mais beaucoup moins pour VS12 et VS22. Pour les expérimentations en régime stationnaire, la majorité du traceur sort sous forme d'un pic de concentration maximum relative  $C_{\max}/C_0 = 0,15$  après 262 mm de lame drainée pour NS12 et  $C_{\max}/C_0 = 0,05$  après 249 mm pour NS22. Il faut tout de même noter la sortie rapide d'une très faible quantité de traceur dans les deux expérimentations en régime stationnaire, caractérisée par la présence d'un double pic de concentration significativement différent du niveau de base aux alentours de 80 mm de lame drainée (pic de  $1,6 \text{ mg l}^{-1}$  pour NS22 et de  $0,3 \text{ mg l}^{-1}$  pour NS12 présentés dans les zooms sur la droite des Figures 6.9a et b). Concernant les expérimentations en régime de fluctuation de nappe,

les variations temporelles des concentrations sont beaucoup plus importantes et caractérisées par la présence de multiples pics de concentrations élevées. Le premier pic de concentrations élevées sort

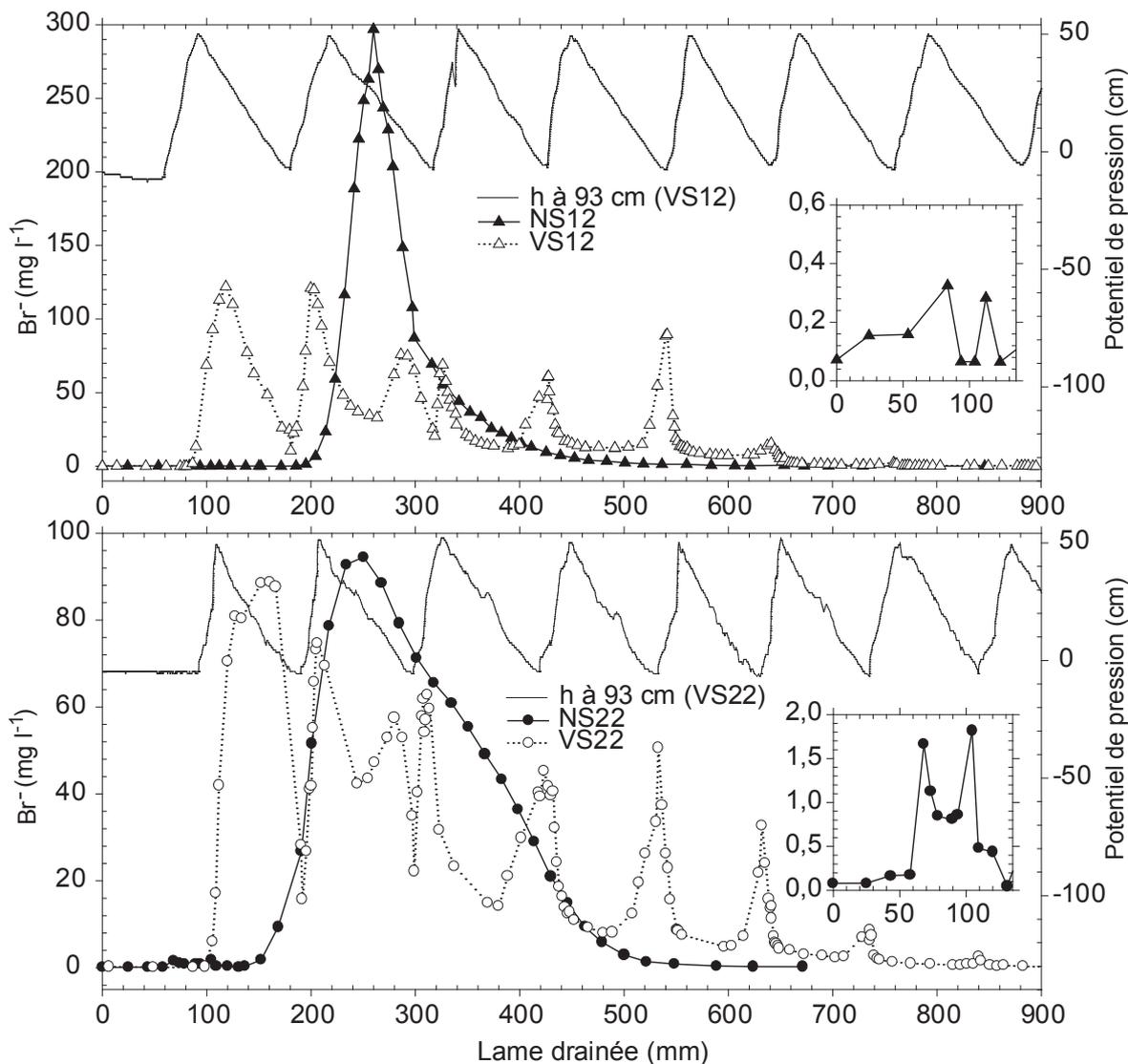


FIG. 6.9 – Evolution des concentrations en sortie de colonne en fonction de la lame drainée pour les expérimentations à (a)  $12\ mm\ h^{-1}$  et (b)  $22\ mm\ h^{-1}$ . Les potentiels de pression à 93 cm sont indiqués pour les expérimentations en régime de fluctuation de nappe. Les petits encadrés à droite de chaque figure correspondent à un zoom du début des expérimentations.

après 90 et 102 mm de lame drainée pour VS12 et VS22 respectivement. Cette première augmentation importante des concentrations en sortie coïncide avec les petits pics de concentrations observés dans NS12 et NS22 (cf zooms Figures 6.9a et b) mais avec des concentrations beaucoup plus importantes. Cette augmentation des concentrations coïncide également avec le début de la première désaturation du milieu, c'est-à-dire au moment où la nappe atteint son niveau maximum de fluctuation et qu'elle

commence à redescendre (Figure 6.9). La première fluctuation de nappe ayant débuté légèrement plus tôt pour VS12 que pour VS22, cela se traduit par une sortie plus précoce du traceur pour VS12 (Figures 6.8 et 6.9). Ce premier pic qui atteint son maximum après 123 mm de lame drainée pour VS12 et 143 mm pour VS22 implique des vitesses de transfert quasiment deux fois plus élevées dans les expérimentations en régime de fluctuation de nappe que celles calculées sur la base du temps moyen de transfert pour les expérimentations en régime stationnaire (265 et 270 mm de lame drainée pour NS12 et NS22 respectivement). Si l'on regarde maintenant les courbes d'élution de VS12 et VS22 sur toute la durée des expérimentations, on observe deux phases successives. I) Avant 350 mm de lame drainée, les variations de concentrations sont irrégulières et pas en phase avec les cycles de saturation / désaturation, puisqu'on observe par exemple deux pics de concentrations durant le second cycle de saturation / désaturation (de 190 à 300 mm de lame drainée). II) Après 350 mm de lame drainée, on observe une certaine régularité dans la sortie des pics de concentrations. Chaque fin de désaturation du milieu correspond alors systématiquement à des concentrations élevées.

#### 6.4.2.3 Concentrations à l'intérieur de la colonne

La Figure 6.10 montre une évolution différente des concentrations dans les deux expérimentations en régime stationnaire. NS12 se caractérise par un seul pic de concentrations se décalant progressivement vers la droite à chaque profondeur alors qu'un double pic est présent dès 32 cm pour NS22. Le temps d'apparition des pics de concentrations à chaque profondeur au sein de la colonne évolue linéairement en fonction de la lame drainée pour NS12 (Figure 6.11). Pour NS22, la présence de deux pics de concentrations traduit deux groupes de vitesses de transfert qui se différencient entre 17 et 32 cm de profondeur. Ces vitesses, caractérisées par la pente de la droite reliant les points à deux profondeurs dans la Figure 6.11, sont par la suite équivalentes entre 47 et 81 cm.

Les profils des temps d'apparition des pics de concentrations présentent deux similitudes entre les deux débits étudiés (Figure 6.11). La première est que le transfert est un peu plus rapide de 17 à 32 cm en régime de fluctuation de nappe qu'en régime stationnaire. La seconde est que ce transfert est plus lent au delà de 32 cm, et particulièrement de 47 à 81 cm, dans les expérimentations en régime de fluctuation de nappe que dans celles en régime stationnaire.

Les barres horizontales présentées dans la Figure 6.11 montrent que l'étalement du signal augmente avec la profondeur dans les quatre expérimentations. Une autre caractéristique importante des expérimentations en régime de fluctuation de nappe est que la lame drainée correspondant au temps moyen de transfert en sortie est inférieure à celle correspondant à l'apparition du pic de concentrations

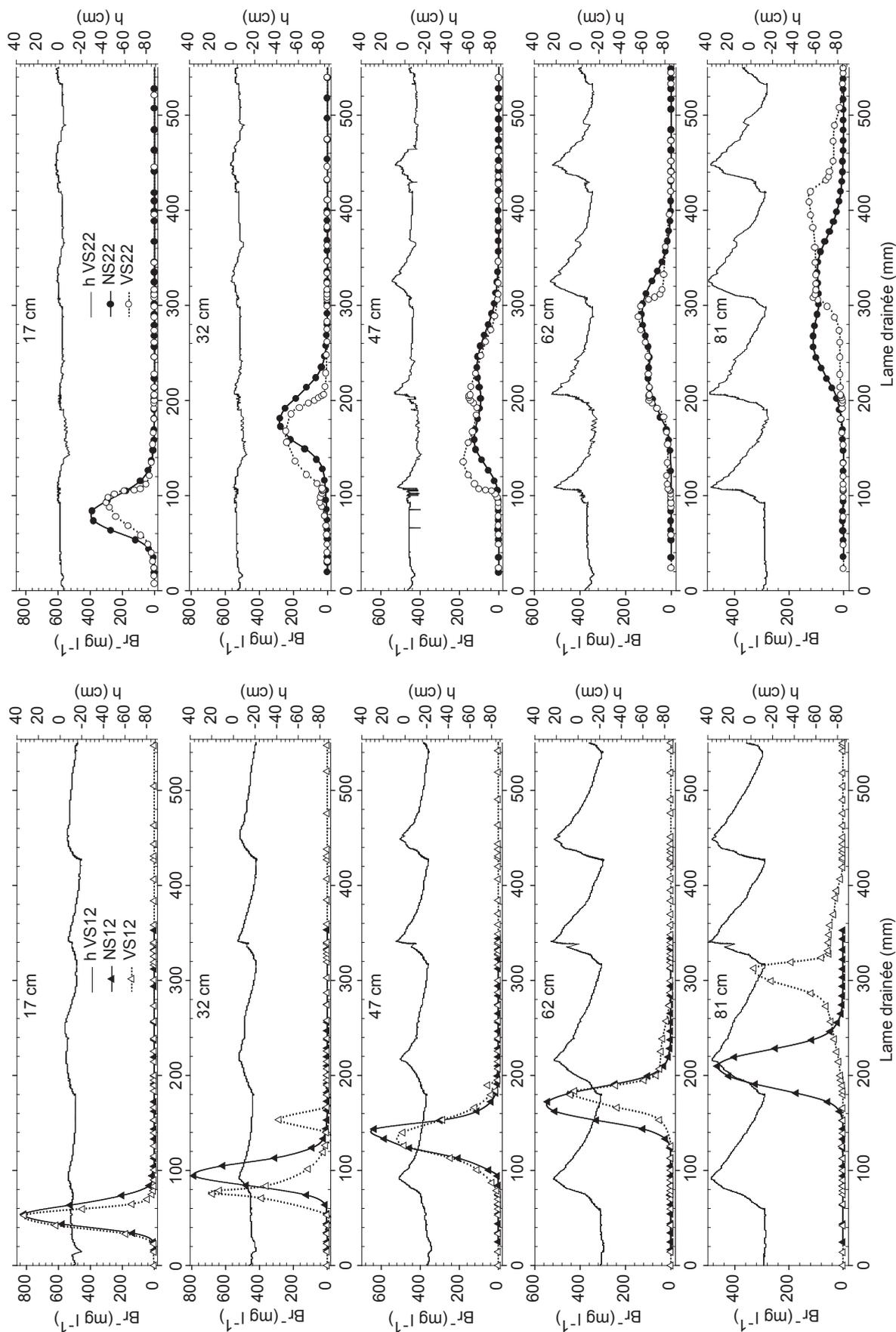


FIG. 6.10 – Concentrations au sein de la colonne en fonction de la lame drainée aux débits d'entrée de 12 mm h<sup>-1</sup> (gauche) et 22 mm h<sup>-1</sup> (droite), en régime stationnaire (NS) et de fluctuation de nappe (VS). Les variations des potentiels de pression pour les expérimentations en régime de fluctuation de nappe sont indiquées à chaque profondeur.

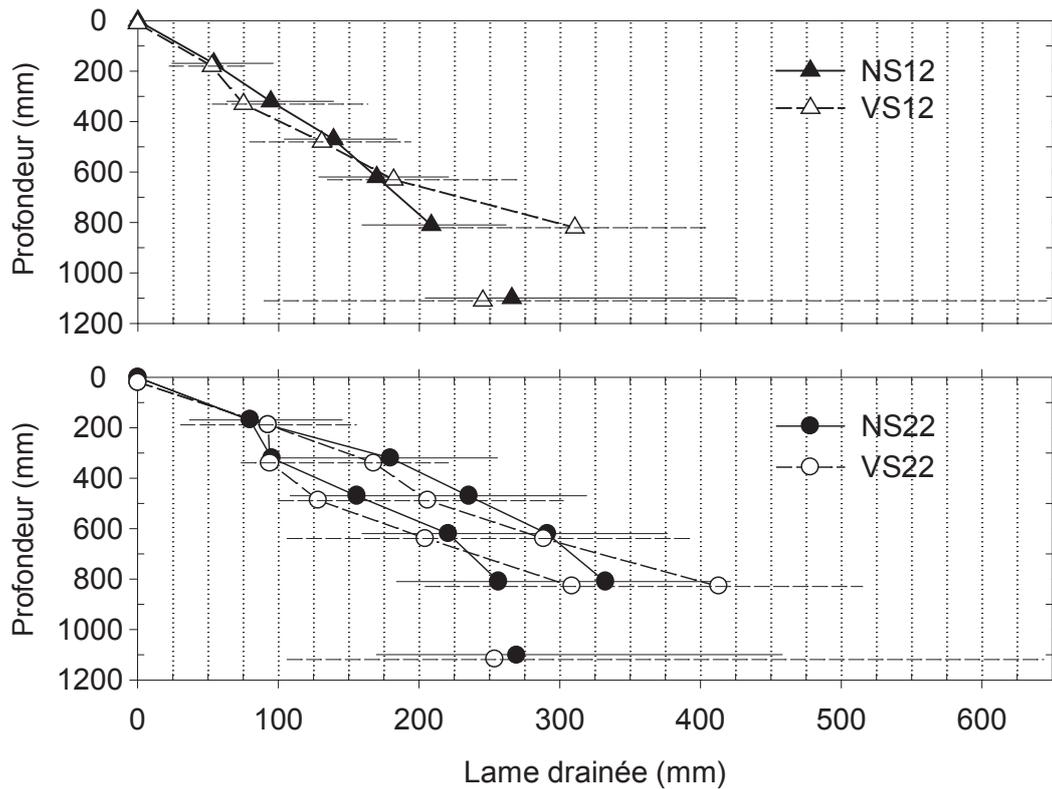


FIG. 6.11 – Temps d'apparition (ramenés à la lame drainée) des pics de concentrations à chaque profondeur dans la colonne en fonction de la lame drainée. Les points indiqués en sortie à 110 cm représentent le temps moyen de transfert correspondant à la lame drainée nécessaire pour récupérer en sortie de colonne la moitié de la masse totale de traceur apportée. La pente de la droite entre deux profondeurs correspond à la vitesse moyenne de transfert entre ces deux profondeurs. Les traits horizontaux indiquent la durée en mm de la lame drainée durant laquelle les concentrations sont supérieures à  $10 \text{ mg l}^{-1}$  ( $C/C_0 > 0,005$ ).

à 81 cm dans la colonne (Figure 6.11).

## 6.5 Discussion

Les résultats des quatre expérimentations réalisées montrent i) qu'en régime stationnaire, la dispersion du  $\text{Br}^-$  en sortie de colonne est plus importante quand le débit est plus élevé et ii) que les fluctuations de nappe diminuent très légèrement le temps moyen de transfert du traceur en sortie de colonne mais surtout qu'elles induisent une dispersion importante par rapport à des transferts en régime stationnaire, dispersion qui semble par contre indépendante du débit d'entrée (Figure 6.8). Ces résultats sont en accord avec les travaux de Cote et al. (1999) et Vanderborgh et al. (2000b) qui obtiennent une dispersion plus importante en régime transitoire qu'en régime stationnaire. A partir des courbes d'élution en sortie et à l'intérieur de la colonne, nous allons analyser les mécanismes de transfert responsables des variations de la dispersion en sortie de colonne en fonction du régime d'écoulement.

### 6.5.1 En régime stationnaire

La linéarité du profil des temps d'apparition des pics de concentrations avec la profondeur dans l'expérimentation de traçage en drainage libre à  $12 \text{ mm h}^{-1}$  traduit des vitesses de transfert constantes d'une profondeur à une autre sur l'ensemble de la colonne (Figure 6.11). Ceci témoigne d'un milieu homogène pour lequel un modèle de convection dispersion permettrait de représenter l'évolution des concentrations à chaque profondeur comme l'illustre la Figure 6.12. Dans ce cas la porosité cinématique ( $\theta_c$ ), définie comme la porosité à travers laquelle se fait l'écoulement et estimée à partir de la lame drainée nécessaire à l'apparition du pic de concentrations en sortie, est de 0,27. Nous appellerons ce volume de porosité le compartiment lent de la porosité.

Dans les deux expérimentations en régime stationnaire, nous avons observé une arrivée très rapide de traceur (aux alentours de 80 mm de lame drainée) avec un niveau de concentration très faible pour NS12 mais 30 fois supérieur au niveau de base pour NS22 (Figure 6.9). Cette arrivée de bromure très précoce pourrait s'expliquer par des écoulements rapides dans une fraction de la porosité que nous appellerons compartiment rapide de porosité. Plus l'humidité est importante, plus la fraction de traceur transférée au sein du compartiment rapide est importante. Le degré de saturation du milieu contrôlerait donc l'activation du compartiment rapide. La très faible quantité de bromure transférée rapidement dans NS12 par rapport à NS22 semble indiquer que le compartiment de porosité rapide n'est pas impliqué dans le transfert pour des potentiels capillaires inférieurs à -18 cm.

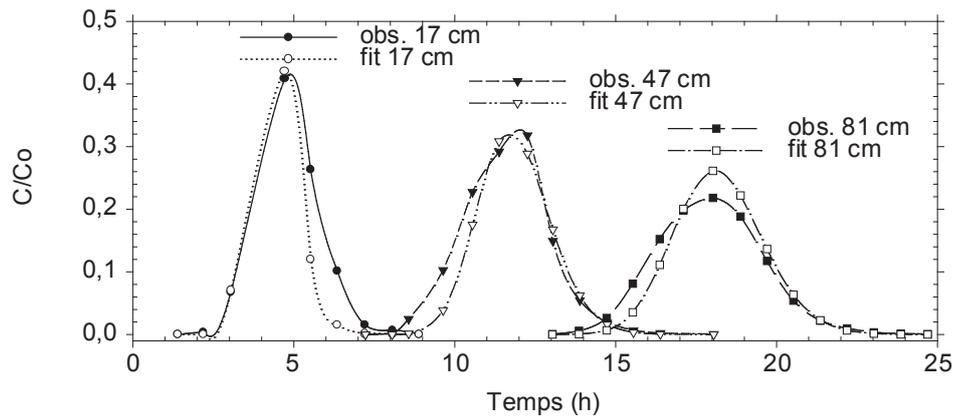


FIG. 6.12 – Courbes d'élu­tion à 17, 47 et 81 cm obtenues en drainage libre à  $12 \text{ mm h}^{-1}$  (NS12), expérimentalement (obs.) et par ajustement de la dispersion avec le code de calcul CXTFIT (Parker and Van-Genuchten, 1984).

La séparation de deux groupes de vitesses entre 17 et 32 cm dans NS22 (Figure 6.10) témoigne de l'implication d'une partie du compartiment rapide dans le transfert du traceur entre ces deux profondeurs. Néanmoins les vitesses de chacun des deux groupes sont équivalentes au delà de 32 cm. Cela signifie qu'une partie des pores du compartiment rapide ne seraient pas forcément continus sur toute la hauteur de la colonne, du moins pour ce régime d'écoulement où les potentiels capillaires sont de -6 cm.

Les éléments discutés dans cette section mettent en évidence que pour des conditions d'écoulement où  $h$  est supérieur à -18 cm, le transfert ne se fait plus au sein d'un milieu homogène (compartiment lent) mais i) que des écoulements préférentiels au sein du compartiment rapide ont lieu et ii) qu'une hétérogénéité du milieu apparaît au sein de la colonne.

### 6.5.2 En régime de fluctuation de nappe

Nous allons maintenant analyser les variations temporelles des concentrations au regard des hypothèses faites précédemment basées sur la présence d'un compartiment rapide et d'un compartiment lent dans la porosité de l'arène.

L'analyse des temps moyen de transfert entre chaque profondeur montre que les vitesses de traceur au sein du compartiment lent décroissent dans la demi-moitié inférieure de la colonne pour VS12 et VS22 comme en témoignent les changements de pente des temps d'apparition des pics de concentrations entre 47 et 81 cm (Figures 6.11 et 6.13a). Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer le ralentissement du traceur dans la demi-moitié inférieure de la colonne dans les expérimentations en régime de fluctuation de nappe :

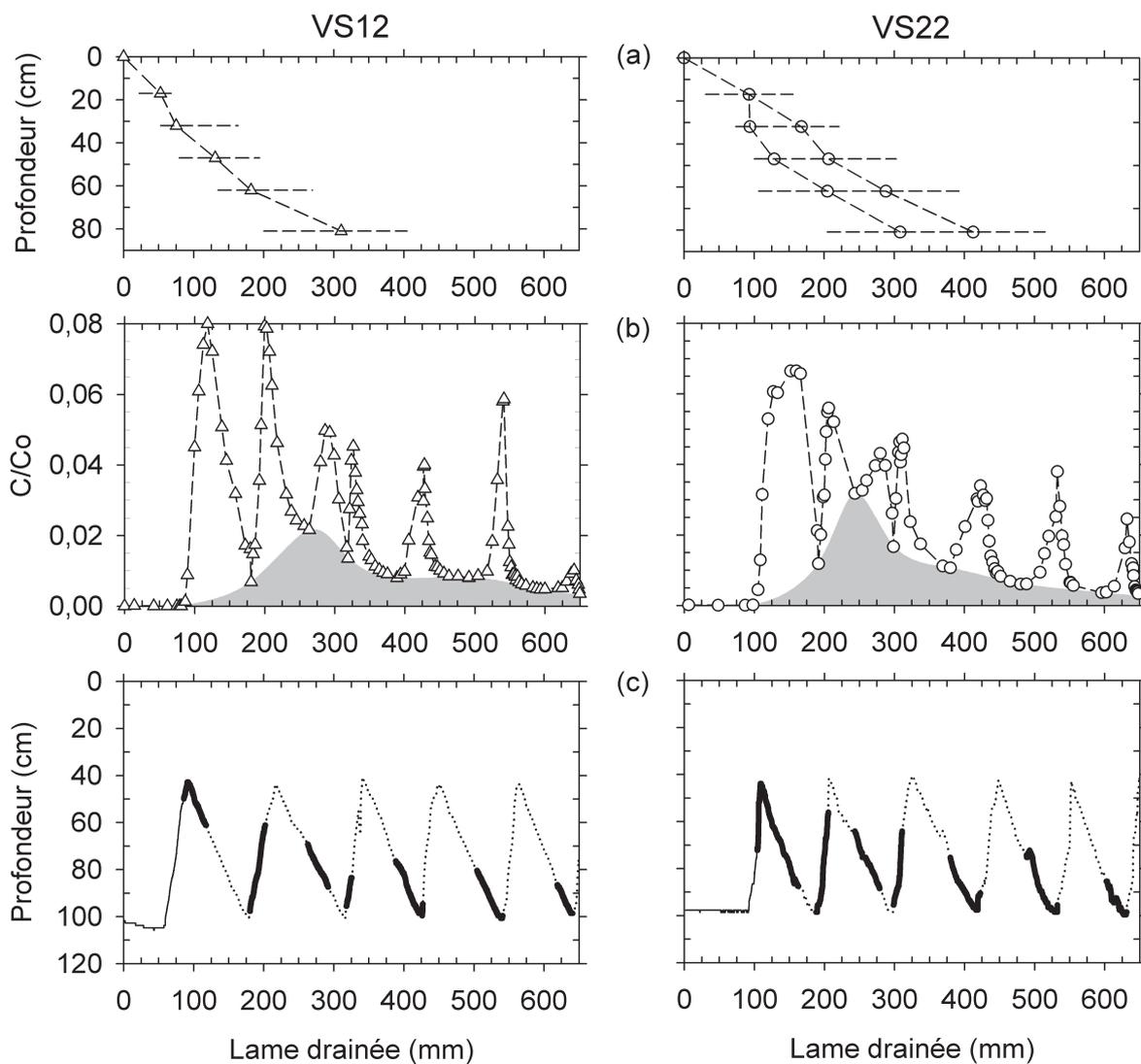


FIG. 6.13 – Expérimentations de traçage en régime de fluctuation de nappe. (a) correspond au temps d'apparition des pics de concentrations à chaque profondeur dans la colonne avec les barres horizontales représentant la durée en mm de lame drainée pendant laquelle les concentrations sont supérieures à  $10 \text{ mg l}^{-1}$ . (b) représente l'évolution des concentrations en sortie de colonne avec la zone grisée correspondant au transfert via le compartiment lent et (c) représente les fluctuations de la surface de la nappe : les traits pointillés correspondent aux périodes de diminution des concentrations, les traits pleins aux périodes d'augmentation des concentrations.

i) La porosité impliquée dans le transfert est plus importante dans cette zone du fait des cycles de saturation périodique. A titre indicatif, l'humidité volumique mesurée par la TDR située à 78 cm varie de 25 à 31% pour VS12 et de 27 à 31% pour VS22.

ii) Une partie de l'eau transitant dans la demi-moitié inférieure de la colonne court-circuite le compartiment lent. En d'autres termes, une partie des flux de sortie s'explique par des transferts dans le compartiment rapide pour les expérimentations en régime de fluctuation de nappe. Pour VS12 et VS22, on peut en effet relier tous les points correspondant aux concentrations les plus faibles et considérer que tout ce qui est en dessous de cette courbe d'éluion (zone grisée dans la Figure 6.13b), qui témoigne d'une dispersivité importante mais dont la forme est classique, provient des transferts dans le compartiment lent. Tous les pics de concentrations au dessus de cette courbe résultent des transferts au sein du compartiment rapide (Figure 6.13b). Dans cette hypothèse, nous avons calculé la masse de traceur transférée dans chacun des compartiments rapide et lent que nous avons représentée sous forme de masse relative cumulée dans la Figure 6.14. Ces calculs montrent l'importance du compartiment rapide dans les transferts puisque seulement 43% et 45% de la masse de traceur est transférée dans le compartiment lent, respectivement pour VS12 et VS22. Si l'on considère que les bougies poreuses échantillonnent de l'eau provenant essentiellement du compartiment lent, le déstockage massif de traceur par le compartiment rapide expliquerait le paradoxe entre des temps de présence à l'intérieur de la colonne plus longs en régime de fluctuation de nappe qu'en régime stationnaire, et des temps moyen de transfert en sortie plus rapide en variablement saturé qu'en régime stationnaire (cf comparaison entre les temps d'apparition des pics de concentrations à 81 cm et les temps moyen de transfert en sortie dans la Figure 6.11).

Les éléments qui sont discutés par la suite concernent plus particulièrement les pics de concentrations au dessus de la courbe d'éluion hypothétique du compartiment lent (Figure 6.13b). Un point remarquable est que lorsque l'on replace les variations des concentrations caractérisant ces pics sur les fluctuations de nappe, on observe les mêmes caractéristiques pour les deux débits étudiés (Figure 6.13c). Chaque désaturation s'accompagne d'une augmentation des concentrations en sortie survenant à des moments différents de la désaturation : en début de désaturation pour le premier cycle, en milieu de désaturation pour le second et en fin de désaturation pour tous les autres cycles suivants.

Nous expliquons cette caractéristique en considérant la position du traceur dans la colonne et les deux compartiments de porosité. En admettant que les bougies poreuses collectent de l'eau du compartiment lent, la Figure 6.15 explique comment la première désaturation s'accompagne d'une augmentation des concentrations en sortie (Figure 6.13c). Ainsi, lors du premier cycle de saturation /

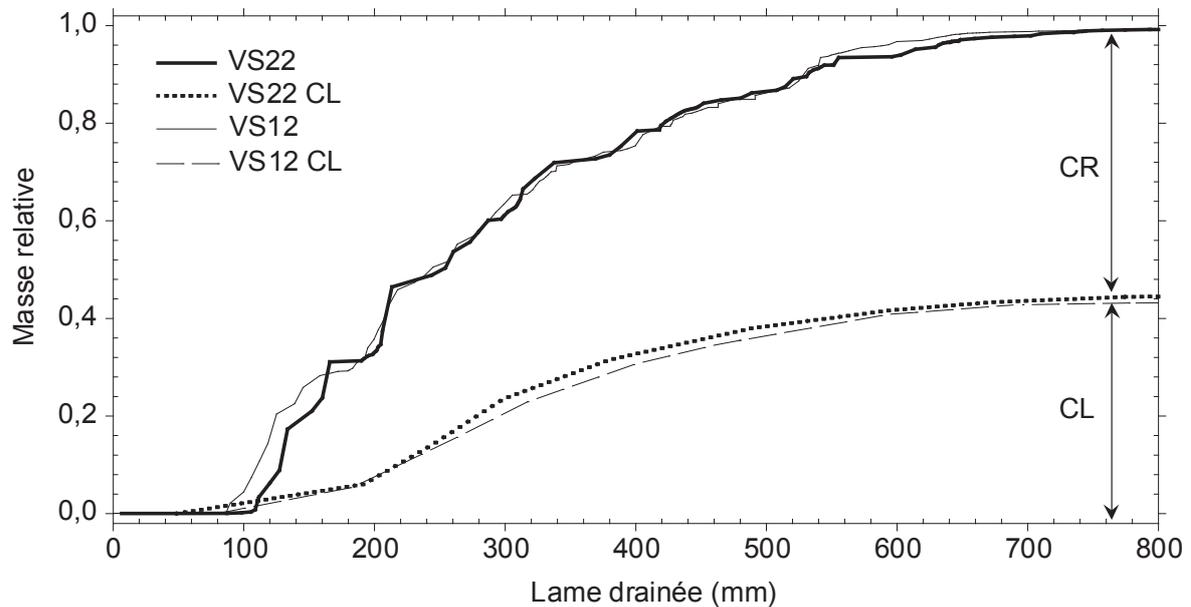


FIG. 6.14 – Evolution de la masse relative de traceur en sortie de colonne en régime de fluctuation de nappe. Les sigmoïdes en trait plein correspondent à la masse relative totale de traceur normalisée à 1. La sigmoïde en pointillés correspond à la masse relative de traceur transférée par le compartiment lent (CL), la différence entre les deux correspondant à la masse transférée par le compartiment rapide (CR).

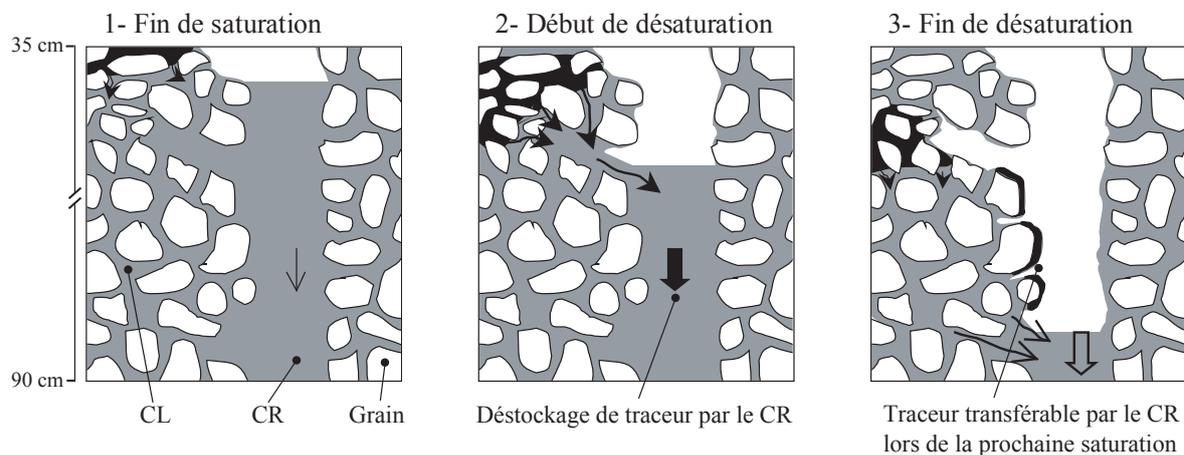


FIG. 6.15 – Déstockage de solutés du compartiment lent (CL) vers le compartiment rapide (CR) en régime de fluctuation de nappe. Ce schéma illustre l'augmentation des concentrations en sortie de colonne observée au début de la première désaturation du milieu alors que la majeure partie du traceur se trouve aux alentours de -40 cm à cette période, c'est-à-dire juste au dessus du niveau maximum atteint par la nappe. Les zones grisées sont les zones saturées en eau, celles en noir représentent le traceur. Les flèches à fond noir symbolisent le transfert d'eau riche en traceur alors que les flèches à fond blanc symbolisent le transfert d'eau faiblement concentrée.

désaturation, le pic de traceur se trouve aux alentours de 40 cm sous la surface de l'arène, c'est-à-dire à moins de 5 cm au dessus du niveau maximum atteint par la nappe (Figure 6.15-1). Au moment où la désaturation débute, l'augmentation des débits en sortie se traduit par une sollicitation du compartiment rapide. Le drainage des pores les plus gros du compartiment rapide exerce alors une succion sur la zone du compartiment lent située juste au dessus (Figure 6.15-2), induisant ainsi un mouvement de convection du compartiment lent vers le compartiment rapide et par la même un déstockage important de solutés (environ 30% de la masse totale récupérée en sortie à la fin du premier cycle). Ce phénomène se propage à chaque profondeur jusqu'à la fin de la désaturation (Figure 6.15-3) où c'est le compartiment lent vers la base de la colonne qui est sollicité par le drainage du compartiment rapide. Or à la fin de la première désaturation, le traceur migrant au sein du compartiment lent n'est pas encore arrivé à cette profondeur (Figure 6.13a), les concentrations observées en sortie sont donc faibles à la fin du premier cycle (Figure 6.13c).

A partir de la troisième désaturation, la quasi-totalité du traceur restant dans la colonne se situe à 81 cm ou en dessous de 81 cm (Figure 6.13a). Comme évoqué précédemment, c'est principalement lors de la désaturation que le drainage du compartiment rapide sollicite niveau par niveau les pores du compartiment lent. Le traceur étant situé à la base de la colonne, le début de la désaturation correspond à un transfert d'eau faiblement concentrée. Le déstockage de solutés n'apparaît qu'à chaque fin de désaturation (Figure 6.13c) par convection du compartiment lent vers le compartiment rapide.

Une autre caractéristique commune aux deux débits est que l'on observe une augmentation des concentrations en sortie au début des périodes de saturation du milieu (Figure 6.13c). Cette augmentation des concentrations est absente lors de la première saturation puis apparaît durant une grande partie de la seconde saturation et s'estompe progressivement lors des saturations suivantes. L'hypothèse que nous faisons pour expliquer ces augmentations de concentrations lors de la saturation du milieu est liée à l'hypothèse faite sur le déstockage par convection lors de la désaturation. Ainsi lors de la saturation, ce sont d'abord les pores les plus petits du compartiment rapide qui se resaturent, connectant ainsi des zones du compartiment rapide déconnectées du reste de la porosité rapide depuis la dernière désaturation. Or, ces zones contiennent de l'eau riche en traceur résultant du déstockage du compartiment lent vers le compartiment rapide datant de la dernière désaturation (Figure 6.15-3).

Devant l'ensemble des éléments discutés dans cette section, on peut s'interroger sur l'origine de ce compartiment rapide : naturel ou artefact de remplissage ? Si cette macroporosité est "naturelle", elle est peut être plus importante que celle existant dans l'arène en place sur le terrain mais cela montre que le compartiment rapide existant au sein de la matrice (Figure 4.7) peut transférer rapidement une

part considérable d'eau et de solutés. Il est également possible que des écoulements préférentiels se créent sur le pourtour de la colonne auquel cas l'objet d'étude peut être représentatif des transferts existants sur le terrain à l'interface entre la matrice et des voies verticales d'écoulement préférentiel ( $Q_v$ ,  $G_f$ ).

## 6.6 Conclusion

Les quatre expérimentations de traçage réalisées montrent que la dispersion du traceur est plus importante en régime de fluctuation de nappe qu'en régime stationnaire. Cette différence s'explique par la présence de deux compartiments de porosité mobile, caractérisés par des vitesses de transfert différentes, et dont l'implication relative dans le transfert de solutés dépend du degré de saturation du milieu. Les conditions de saturation variable du milieu durant les expérimentations en régime de fluctuation de nappe sollicitent périodiquement le compartiment rapide qui se traduit par de fortes variations des concentrations en sortie de colonne. Ces variations se surajoutent à une courbe d'élution classique résultant des transferts au sein du compartiment lent. Les cycles de saturation / désaturation du milieu accélèrent le transfert d'une part importante des solutés par rapport à un régime stationnaire mais augmentent également le temps de présence du traceur dans la colonne en réduisant les vitesses de transfert au sein du compartiment lent.

Alors que les transferts s'effectuent majoritairement au sein du compartiment lent en régime stationnaire, le déstockage de solutés par le compartiment rapide en régime de fluctuation de nappe est important en terme de bilan de masse (65%). Ce déstockage est lié aux cycles de saturation / désaturation du milieu. A chaque désaturation, une partie du traceur est évacuée par le compartiment rapide, l'autre continuant de transiter au sein du compartiment lent. Les pores les plus gros du compartiment rapide sont drainés les premiers sollicitant successivement les gammes de pores les plus fins du compartiment rapide puis les pores les plus gros du compartiment lent. Une partie des solutés se trouve alors dirigée par convection du compartiment lent vers le compartiment rapide, niveau par niveau, à mesure que le milieu se désature.

En terme de perspective, il est nécessaire d'identifier les zones où les écoulements rapides se produisent, notamment s'ils sont localisés à la périphérie de la colonne. Il serait également intéressant de tester l'aptitude d'un modèle à double perméabilité (Pot et al., 2005) à reproduire les variations de concentrations en sortie de colonne durant les expérimentations en régime de fluctuation de nappe.

# **Conclusion générale**



Le bilan des études hydrologiques et hydrochimiques des bassins versants sur socle menées au cours de la dernière décennie est d'une part que la distribution des temps de transfert des solutés dans un bassin versant est très large, de quelques jours à quelques années, et d'autre part que les débits des rivières et les profondeurs de nappe varient très rapidement en réponse aux pluies alors que les variations des concentrations en solutés dans la rivière ou dans les nappes sont très atténuées et tamponnées au cours du temps (Kirchner, 2003; Molénat and Gascuel-Oudou, 2002; Martin et al., 2004a). Pourquoi et comment ces bassins peuvent ils alors conserver une fraction de l'eau de pluie pendant des mois voire des années, et la décharger dans la rivière en quelques heures lors des épisodes de crue ? Les modèles hydrologiques, basés sur le ruissellement hortonien ou sur surface saturée, reproduisent bien la forte réactivité hydrologique. En revanche ils impliquent que les concentrations en solutés varient de la même façon que les débits, ce qui n'est pas le cas (McDonnell, 2003). Ce constat montre que les mécanismes de transfert des solutés au sein des bassins versants sont mal connus. Nous avons tenté de contribuer à l'amélioration de ces connaissances en nous focalisant sur l'interface sol-nappe et sur la recharge des nappes libres qui nous paraissent un maillon clé dans le transfert de soluté dans un bassin versant.

## Connaissances acquises

Notre travail permet de tirer les conclusions suivantes, présentées dans l'ordre des principales questions posées en introduction de ce mémoire :

1. *Les fortes variations chimiques intra-annuelles dans la zone de fluctuation de nappe* montrent que cette zone est une zone de mélange importante entre des eaux d'âge et d'origine différents. Nous avons émis des hypothèses sur les mécanismes à l'origine des variations chimiques intra-annuelles. Ainsi, les variations temporelles des teneurs en traceurs appliqués ( $^2\text{H}$  et  $\text{Br}^-$ ) et naturel ( $\text{Cl}^-$ ) dans l'ensemble du continuum vertical zone non saturée / nappe sont expliquées en représentant le milieu sous forme de trois compartiments de porosité, deux mobiles, un lent (moins de  $5 \text{ m an}^{-1}$ ) et un rapide (de  $2$  à  $35 \text{ cm h}^{-1}$ ), et un troisième immobile. Le compartiment de porosité immobile serait impliqué dans les variations long terme des concentrations dans l'aquifère. La prise en compte de deux compartiments de porosité mobile s'avère indispensable pour expliquer les variations intra-annuelles des concentrations dans la zone de fluctuation de nappe. Des niveaux de concentrations très faibles lors de la saturation du milieu impliquent nécessairement une arrivée d'eau faiblement concentrée à la surface de la nappe. L'analyse nu-

mérique des variations chimiques dans la nappe à l'échelle du versant confirme cette dualité des perméabilités pour expliquer des variations chimiques intra-annuelles importantes. En effet, la représentation du milieu sous forme d'une porosité homogène (modèle de convection dispersion) ou à double porosité (modèle mobile-immobile), testée dans l'approche de modélisation, n'a pas permis de reproduire les traits caractéristiques de la signature chimique de la nappe à différentes profondeurs par simulation d'une pollution diffuse sur un versant théorique en régime de fluctuation de nappe.

*L'hypothèse sur le rôle clé des transferts latéraux à la surface de la nappe* peut être replacée dans le débat sur l'origine des larges distributions des temps de transfert des solutés dans les bassins versants. Si les flux latéraux rapides à la surface de la nappe existent le long de tout le versant en période de fort gradient hydraulique, on peut supposer que les distributions des temps de transfert sont différentes de celles prédites par les modèles stationnaires. Elles pourraient être plus étalées dans le temps avec une proportion de temps courts plus importantes qu'en régime stationnaire, liée à la contribution de la zone de fluctuation de nappe, mais également avec des temps de résidence plus longs, correspondant au reste de la nappe renouvelée à plus faible vitesse. Les transferts latéraux dans la zone de fluctuation de nappe pourraient avoir un impact considérable sur la chimie de la zone saturée en permanence, une partie des flux encore indéterminée court-circuitant cette zone profonde. Les facteurs contrôlant ces flux latéraux restent par contre à définir : sont-ils contrôlés par les variations de gradients hydrauliques et / ou par l'existence d'une anisotropie dans les propriétés physiques de l'arène ?

2. *Les fluctuations de nappe induisent une forte dispersion des solutés* par rapport à des régimes d'écoulement stationnaires. Ceci a été mis en évidence par les expérimentations de traçage sur la colonne en régime de fluctuation de nappe dans lesquelles deux compartiments de porosité mobile ont été identifiés au sein de l'arène. Le transfert à travers le compartiment rapide serait responsable de 65% des flux de sortie du traceur, principalement lors des périodes de désaturation du milieu.
3. *Des potentiels de dénitrification non négligeables ont été mis en évidence dans la zone non saturée profonde.* L'abattement d'azote observé le long du profil vertical sur le terrain dans la zone non saturée et la zone de fluctuation de nappe traduit des processus de réduction des nitrates au cours de leur transfert. Compte tenu des conditions anaérobies que requièrent la dénitrification, nous la supposons localisée dans des microsites réducteurs. En ce sens le compartiment de porosité immobile est important à considérer. Les zone non saturée et de fluctuation de nappe

présentes dans les versants constituent ainsi des zones où l'activité dénitrifiante est sous estimée. Ces zones se différencient des zones humides de bas-fond principalement par un taux d'aération plus important et des teneurs en carbone inférieures, donc des potentiels moindre. Néanmoins les temps de résidence longs des nitrates dans cette zone en font une zone où l'activité dénitrifiante ne peut être négligée. Par ailleurs les conditions de saturation variables, conditions caractéristiques de cette zone, contrôlent l'accessibilité des nutriments par les communautés bactériennes, la biodisponibilité en nitrates étant un facteur déterminant des cinétiques de dénitrification. Même si les cinétiques de dénitrification obtenues sur le terrain sont inférieures de un à deux ordres de grandeur à celles obtenues en laboratoire ou dans certaines zones humides, ces éléments remettent en cause l'hypothèse forte dans la plupart des modèles hydrochimiques spatialisés pour lesquels les processus de biodégradation ne sont pas pris en compte au delà des horizons organo-minéraux.

## Perspectives

Les mécanismes de mélange et de transferts latéraux rapides dans la zone de fluctuation de nappe sont cruciaux dans la détermination des temps de transfert dans les bassins versants. Il est nécessaire de vérifier si les fortes variations des concentrations identifiées dans la zone de fluctuation de nappe en amont du bassin versant de Kerbernez, constituent une caractéristique majeure des bassins versants sur socle et si ces variations se propagent le long du versant. La mise en place du dispositif composé de plusieurs placettes analogues à celle décrite dans ce mémoire réparties spatialement dans le bassin versant de Kerrien est d'autant plus intéressante que les propriétés hydrodynamique et physique de ce bassin sont différentes de celles de Kerbernez (Legchenko et al., 2004).

En fonction des résultats des observations qui seront effectuées sur le bassin versant de Kerrien, il faudra alors se poser la question de la pertinence d'une représentation du milieu sous forme de trois compartiments de porosité. L'idéal serait de pouvoir tester numériquement l'aptitude de ce type de modèle à reproduire les caractéristiques des variations chimiques de grande amplitude dans la zone de fluctuation de nappe. Si le modèle est capable de reproduire les processus à l'origine de la signature chimique de la zone de fluctuation de nappe, il sera alors possible d'envisager, dans un premier temps, de tester numériquement l'effet de variations verticales de la conductivité hydraulique sur la signature chimique de la nappe profonde et, dans un second temps, de comparer la distribution des temps de transfert à l'exutoire d'un bassin versant ainsi obtenue par rapport à celle prédite par des modèles

stationnaires.

Les mécanismes de transfert en conditions d'écoulement transitoire sont à ce jour encore assez mal connus. L'effet de la périodicité des fluctuations de nappe sur la dispersion des solutés peut désormais être appréhendée grâce au banc expérimental développé durant les deux premières années de cette thèse. Ce dispositif présente le double intérêt de pouvoir reproduire des fluctuations de nappe et d'analyser finement les processus de transfert à partir des suivis réalisés en sortie mais surtout à l'intérieur de la colonne. La caractérisation et la hiérarchisation des processus devrait permettre de mieux contraindre les modèles de transfert en conditions d'écoulement transitoire.

L'extrapolation à l'échelle du bassin versant des cinétiques de dénitrification estimées dans ce travail pourrait permettre d'évaluer l'impact de la dénitrification dans la zone non saturée profonde et la zone de fluctuation de nappe sur l'abattement des concentrations en nitrates à l'exutoire du bassin versant, abattement généralement attribué à la dénitrification dans les zones humides de bas-fond. Si la dénitrification dans la zone variablement saturée des versants s'avère importante au regard de ces abattements et généralisable à l'ensemble des bassins versants sur socle, cela permettrait de repenser l'occupation du sol en tant qu'outil de gestion de la pollution diffuse azotée.

# Bibliographie

- Abdul, A. and Gillham, R. (1984). Laboratory studies of the effects of the capillary fringe on stream-flow generation. *Water Resources Research*, 20(6) :691–698.
- Allison, G., Gee, G., and Tyler, S. (1994). Vadose zone techniques for estimating groundwater recharge in arid and semi-arid regions. *Soil Science Society of America Journal*, 58(1) :6–14.
- Anderson, S., Dietrich, W., Torres, R., Montgomery, D., and Loague, K. (1997). Concentration-discharge relationships in runoff from a steep, unchanneled catchment. *Water Resources Research*, 33 :211–225.
- Arnold, J., Muttiah, R., Srinivasan, R., and Allen, P. (2000). Regional estimation of base flow and groundwater recharge in the upper mississippi river basin. *Journal of Hydrology*, 227 :21–40.
- Battin, T. J. (1997). Assessment of fluorescein diacetate hydrolysis as a measure of total esterase activity in natural stream biofilms. *The Science of the Total Environment*, 198 :51–60.
- Bear, J. (1972). *Dynamics of Fluid in Porous Media*. Elsevier, New York, NY.
- Beaujouan, V., Durand, P., Ruiz, L., Arousseau, P., and Cotteret, G. (2002). A hydrological model dedicated to topography-bases simulation of nitrogen transfer and transformation. rationale and application to the geomorphology-denitrification relationship. *Hydrological Processes*, 16(2) :493–507.
- Béchenec, F. and Hallégouet, B. (1999). Carte géol. france (1/50000) feuille quimper (346).
- Béchenec, F., Hallégouet, B., and Thiéblemont, D. (1999). Notice explicative, carte géol. france (1/50000), feuille de quimper (346). page 161.
- Berkowitz, B., Silliman, S. E., and Dunn, A. M. (2004). Impact of the capillary fringe on local flow, chemical migration and microbiology. *Vadose zone journal*, 3 :534–548.

- Beven, K. and German, P. (1982). Macropores and water flow in soils. *Water Resources Research*, 18 :1311–1325.
- Beverly, C. R., Nathan, R. J., Malafant, K. W. J., and Fordham, D. P. (1999). Development of a simplified unsaturated module for providing recharge estimates to saturated groundwater models. *Hydrological Processes*, 13 :653–675.
- Bidois, J. (1999). *Amenagement de Zones Humides Ripariennes Pour la Reconquête de la Qualité de L'eau : Expérimentation et Modélisation*. PhD thesis, Univ. Rennes 1.
- Bottcher, A., Miller, L., and Campbell, K. (1984). Phosphorus adsorption in various-water extraction cup materials : Effect of acid wash. *Soil Science*, 137 :239–244.
- Bowman, R. and Rice, R. (1986). Transport of conservative tracers in the field under intermittent flood irrigation. *Water Resources Research*, 22(11) :1531–1536.
- Brandi-Dohrn, F. M., Dick, R., Hess, M., and Selker, J. (1996). Suction cup sampler bias in leaching characterization of an undisturbed field soil. *Water Resources Research*, 32 :1173–1182.
- Brassard, P., Waddington, J., Hill, A., and Roulet, N. (2000). Modelling groundwater-surface water mixing in a headwater wetland : Implications for hydrograph separation. *Hydrological Processes*, 14 :2697–2710.
- Brisson, N., Mary, B., Ripoche, D., Ruget, M. H., Nicoullaud, B., Gate, P., Bardet-Devienne, F., Antonioletti, R., Durr, C., Richard, G., Beaudoin, N., Recous, S., Tayot, X., Plenet, D., Cellier, P., Machet, J. M., Meynard, J. M., and Delécolle, R. (1998). STICS : A generic model for the simulation of crops and their water and nitrogen balances. i. theory and parametrisation applied to wheat and corn. *Agronomie*, 18 :311–346.
- Brouyère, S., Dassargues, A., and Hallet, V. (2004). Migration of contaminants through the unsaturated zone overlying the hesbaye chalky aquifer in belgium : A field investigation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 72 :135–164.
- Brusseau, M. and Rao, P. (1990). Modeling solute transport in structured soils : A review. *Geoderma*, 46 :169–192.
- Burns, I. G. (1974). A model for predicting the redistribution of salts applied to fallow soils after excess rainfall or evaporation. *Journal of Soil Science*, 25 :165–178.

- Burt, T. P. and Pinay, G. (2005). Linking hydrology and biogeochemistry in complex landscapes. *Progress in Physical Geography*, 29(3) :297–316.
- Cannavo, P., Richaume, A., Renault, P., Emblanch, C., Bertuzzi, P., and Lafolie, F. (2002). Denitrification in the upper vadose zone layers : A comparison between a fluvic hypercalcaric cambisol and a halpic calcisol. *Agronomie*, 22 :479–488.
- Cheverry, C. (1983). L'extraction de la solution du sol par le biais de bougies poreuses : Une synthèse bibliographique des problèmes méthodologiques posés par ces dispositifs. *Bulletin du G.F.H.N.*, 14 :47–71.
- Chrzanowski, T. H., Crotty, R. D., Hubbard, J. G., and Welch, R. P. (1984). Applicability for the fluorescein diacetate method for detecting active bacteria in freshwater. *Microbial Ecology*, 10 :179–185.
- Clément, J.-C., Aquilina, L., Bour, O., Plaine, K., Burt, T., and Pinay, G. (2003). Hydrological flow-paths and nitrate removal rates within a riparian floodplain along a fourth-order stream in Brittany (France). *Hydrological Processes*, 17(6) :1177–1195.
- Cooper, J. D., Gardner, C. M. K., and Mackenzie, N. (1990). Soil controls on recharge to aquifers. *Journal of Soil Science*, 41 :613–630.
- Cote, C. M., Bristow, K. L., and Ross, P. J. (1999). Quantifying the influence of intra-aggregate concentration gradients on solute transport. *Soil Science Society of America Journal*, 63 :759–767.
- Craig, H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133 :1702–1703.
- Curmi, P. (1979). *Altération et Différenciation Pédologique sur Granite En Bretagne. Etude D'une Toposéquence*. PhD thesis, ENSA Rennes.
- Darling, W. G. and Bath, A. H. (1988). A stable isotope study of recharge processes in the English chalk. *Journal of Hydrology*, 101 :31–46.
- de Vries, J. and Simmers, I. (2002). Groundwater recharge : An overview of processes and challenges. *Hydrogeology Journal*, 10 :5–17.
- Dejou, J. (1967). L'altération des granites à deux micas du massif de la Pierre qui Vire. *Annales Agronomiques*, 18(2) :145–201.

- Derby, N. and Knighton, R. (2001). Field-scale preferential transport of water and chloride tracer by depression-focused recharge. *Journal of Environmental Quality*, 30 :194–199.
- Destouni, G. and Graham, W. (1995). Solute transport through an integrated heterogeneous soil-groundwater system. *Water Resources Research*, 31(8) :1935–1944.
- Di-Pietro, L., Ruy, S., and Capowiez, Y. (2003). Predicting preferential water flow in soils by traveling-dispersive waves. *Journal of Hydrology*, 278 :64–75.
- Dia, A., Gruau, G., Olivier-Lauquet, G., Riou, C., Molénat, J., and Curmi, P. (2000). The distribution of rare earth elements in groundwaters : Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(24) :4131–4151.
- Dodds, W., Clenan, M. B. A., Rice, C., Sotomayor, D., Strauss, E., and Wei, Y. (1996). Biological properties of soil and subsurface sediments under abandoned pasture and cropland. *Soil Biology and Biochemistry*, 28 :837–846.
- Dodds, W. K. and Jones, R. D. (1987). Potential rates of nitrification and denitrification in an oligotrophic freshwater sediment system. *Microbial Ecology*, 14 :91–100.
- Dunn, A. M., Silliman, S. E., Dhamwichukorn, S. D., and Kulpa, C. (2003). Demonstration of microbial transport into the capillary fringe via advection from below the water table. *Journal of Hydrology*, submitted.
- Ehlen, J. (1999). Fracture characteristics in weathered granite. *Geomorphology*, 31 :29–45.
- Fesch, C., Lehmann, P., Haderlein, S., Hinz, C., Schwarzenbach, R., and Flühler, H. (1998). Effect of water content on solute transport in a porous medium containing reactive micro-aggregates. *Journal of Contaminant Hydrology*, 33 :211–230.
- Finch, J. (1998). Estimating direct groundwater recharge using a simple water balance model-sensitivity to land surface parameters. *Journal of Hydrology*, 211 :112–125.
- Fontvieille, D. A., Outaguerouine, A., and Thevenot, D. R. (1992). Fluorescein diacetate hydrolysis as a measure of microbial activity in aquatic systems : Application to activated sludges. *Environmental Technology*, 13 :531–540.

- Fretwell, B. A., Burgess, W. G., Barker, J. A., and Jefferies, N. L. (2005). Redistribution of contaminants by a fluctuating water table in a micro-porous, double-porosity aquifer : Field observations and model simulations. *Journal of Contaminant Hydrology*, 78 :27–52.
- Gamble, B., Eckstein, Y., and Edwards, W. (1990a). Principles of evaluation of soil water residence time using queuing disciplines with water budget data (theoretical background-i). *Journal of Hydrology*, 113 :1–25.
- Gamble, B., Eckstein, Y., and Edwards, W. (1990b). Evaluation of soil water residence time in a monolith lysimeter from the application of using queuing disciplines to water budget data (demonstration-II). *Journal of Hydrology*, 113 :27–49.
- Gee, G. and Hillel, D. (1988). Groundwater recharge in arid regions : Review and critique of estimation methods. *Hydrological Processes*, 2 :255–266.
- Gillham, R. W. (1984). The capillary fringe and its effect on water-table response. *Journal of Hydrology*, 67 :307–324.
- Gordon, A., Cooper, W., and Scheidt, D. (1986). Denitrification in marl and peat sediments in the florida everglades. *Applied and Environmental Microbiology*, 52(5) :987–991.
- Göttlein, A. and Manderscheid, B. (1998). Spatial heterogeneity and temporal dynamics of soil water tension in a mature norway spruce stand. *Hydrological Processes*, 12 :417–428.
- Grossmann, J. (1988). Physikalische und chemische prozesse bei der probenahme von sickerwasser mittels saugsonden. Technical Report 147, Technische Universitat, Munchen.
- Grossmann, J. and Udluft, P. (1991). The extraction of soil water by the suction-cup method : A review. *Journal of Soil Science*, 42 :83–93.
- Gwo, J. P., Jardine, P. M., and Sanford, W. E. (2005). Modeling field-scale multiple tracer injection at a low-level waste disposal site in fractured rock : Effect of multiscale heterogeneity and source term uncertainty on conceptual understanding of mass transfer processes. *Journal of Contaminant Hydrology*, 77 :91–118.
- Gwo, J. P., Jardine, P. M., Wilson, G. V., and Yeh, G. T. (1995). A multiple-pore-region concept to modeling mass transfer in subsurface media. *Journal of Hydrology*, 164 :217–237.

- Hall, G. (1984). Measurement of nitrification rates in lake sediments : Comparison of the nitrification inhibitors nitrapyrine and allythiourea. *Microbial Ecology*, 10 :25–36.
- Hamon, Y., Legout, C., and Molénat, J. (2005). Prélèvements automatisés de l'eau dans une colonne de sol en laboratoire. *Cahiers techniques de l'INRA*, En préparation.
- Hansen, E. and Harris, A. (1975). Validity of soil-water samples collected with porous ceramic cups. *Soil Science Society of America Proceedings*, 39 :528–536.
- Haria, A., Hodnett, M., and Johnson, A. (2003). Mechanisms of groundwater recharge and pesticide penetration to a chalk aquifer in southern england. *Journal of Hydrology*, 275 :122–137.
- Haria, A. H. and Shand, P. (2004). Evidence for deep sub-surface flow routing in forested upland wales : Implications for contaminant transport and stream flow generation. *Hydrology and Earth System Sciences*, 8(3) :334–344.
- Haycock, N. E. and Pinay, G. (1993). Groundwater nitrate dynamics in grass and poplar vegetated riparian buffer strips during the winter. *Journal of Environmental Quality*, 22 :273–278.
- Hefting, M., Clément, J. C., Dowrick, D., Cosandey, A. C., Bernal, S., Cimpian, C., Tatur, A., Burt, T. P., and Pinay, G. (2004). Water table elevation controls on soil nitrogen cycling in riparian wetlands along a european climatic gradient. *Biogeochemistry*, 67 :113–134.
- Hinz, C. (1998). Analysis of unsaturated/saturated flow near a fluctuating water table. *Journal of Contaminant Hydrology*, 33 :59–80.
- Holden, P. A. and Fierer, N. (2005). Microbial processes in the vadose zone. *Vadose zone journal*, 4 :1–21.
- Hutson, J. L. and Wagenet, R. J. (1995). A multiregion model describing water flow and solute transport in heterogeneous soils. *Soil Science Society of America Journal*, 59 :743–751.
- Jardine, P., Wilson, G., and Luxmoore, R. (1990). Unsaturated solute transport through a forest soil during rain storm events. *Geoderma*, 46 :103–118.
- Jarvis, S. and Hatch, D. (1994). Potential for denitrification at depth below long-term grass swards. *Soil Biology and Biochemistry*, 26 :1629–1636.
- Javaux, M. and Vanclooster, M. (2003). Scale and rate dependant solute transport within an unsaturated sandy monolith. *Soil Science Society of America Journal*, 67 :1334–1343.

- Joshi, B. and Maulé, C. (2000). Simple analytical models for interpretation of environmental tracer profiles in the vadose zone. *Hydrological Processes*, 14 :1503–1521.
- Kao, C., Bouarfa, S., and Zimmer, D. (2001). Steady state analysis of unsaturated flow above a shallow water-table aquifer drained by ditches. *Journal of Hydrology*, 250 :122–133.
- Kemp, M. J. and Dodds, K. (2002). Influence of ammonium, nitrate, and dissolved oxygen concentrations on uptake, nitrification, and denitrification rates associated with prairie stream substrata. *Limnology and Oceanography*, 47(5) :1380–1393.
- Kirchner, J. W. (2003). A double paradox in catchment hydrology and geochemistry. *Hydrological Processes*, 17 :871–874.
- Kliwer, B. and Gilliam, J. (1995). Water table management effects on denitrification and nitrous oxide evolution. *Soil Science Society of America Journal*, 59 :1694–1701.
- Knowles, R. (1982). Denitrification. *Microbiological Review*, 46(1) :43–70.
- Korom, S. (1992). Natural denitrification in the saturated zone : A review. *Water Resources Research*, 28(6) :1657–1668.
- Lamandé, M. (2003). *Effet de L'interaction Des Pratiques Culturelles et Des Communautés Lombriciennes sur la Structure Du Sol et Son Fonctionnement Hydrique*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Rennes, Rennes.
- Landon, M., Delin, G., Komor, S., and Regan, C. (2000). Relation of pathways and transit times of recharge water to nitrate concentrations using stable isotopes. *Ground Water*, 38(3) :381–395.
- Leaney, F., Smettem, K., and Chittleborough, D. (1993). Estimating the contribution of preferential flow to subsurface runoff from a hillslope using deuterium and chloride. *Journal of Hydrology*, 147 :83–103.
- Legchenko, A., Baltassat, J. M., Bobachev, A., Martin, C., Robain, H., and Vouillamoz, J. M. (2004). Magnetic resonance sounding applied to aquifer characterization. *Ground Water*, 42(3) :363–373.
- Legout, C., Molénat, J., Lefebvre, S., Marmonier, P., and Aquilina, L. (2005). Investigation of biogeochemical activities in the soil and unsaturated zone of weathered granite. *Biogeochemistry*, 00 :1–22.

- Lehmann, P., Stauffer, F., Hinz, C., Dury, O., and Flühler, H. (1998). Effect of hysteresis on water flow in a sand column with a fluctuating capillary fringe. *Journal of Contaminant Hydrology*, 33 :81–100.
- Lennartz, B. and Kamra, S. (1998). Temporal variability of solute transport under vadose zone conditions. *Hydrological Processes*, 12 :1939–1949.
- Lischeid, G., Kolb, A., and Alewell, C. (2002). Apparent translatory flow in groundwater recharge and runoff generation. *Journal of Hydrology*, 265 :195–211.
- Litaor, M. I. (1988). Review of soil solution samplers. *Water Resources Research*, 24(5) :727–733.
- Lu, Z. M. and Zhang, D. X. (2002). Stochastic analysis of transient flow in heterogeneous, variably saturated porous media. *Vadose Zone Journal*, 1(1) :137–149.
- Lu, Z. M. and Zhang, D. X. (2003). Solute spreading in nonstationary flows in bounded, heterogeneous unsaturated-saturated media. *Water Resources Research*, 39(3).
- Luo, J., Rillman, R., and Ball, P. (1999). Factors regulating denitrification in a soil under pasture. *Soil Biology and Biochemistry*, 31 :913–927.
- Luo, J., Tillman, R. W., White, R. E., and Ball, P. R. (1998). Variation in denitrification activity with soil depth under pasture. *Soil Biology and Biochemistry*, 30(7) :897–903.
- Maciejewski, S. (1993). Numerical and experimental study of solute transport in unsaturated soils. *Journal of Contaminant Hydrology*, 14 :193–206.
- Maraq, M., Wallace, R., and Voice, T. (1997). Effects of a degree of water saturation on dispersivity and immobile water in sandy soil columns. *Journal of Contaminant Hydrology*, 25 :199–218.
- Mariotti, A. (1986). La dénitrification dans les eaux souterraines, principes et méthodes de son identification : Une revue. *Journal of Hydrology*, 88 :1–23.
- Marmonier, P., Fontvieille, D., Gilbert, J., and Vanek, V. (1995). Disturbance of dissolved organic carbon bacteria at the interface between the Rhône river and its alluvial aquifer. *Journal of the North American Benthological Society*, 16 :239–247.
- Martin, C. (2003). *Mécanismes Hydrologiques et Hydrochimiques Impliqués Dans Les Variations Saisonnières Des Teneurs En Nitrate Dans Les Bassins Versants Agricoles. Approche Expérimentale et Modélisation*. PhD thesis, Université de Rennes 1.

- Martin, C., Aquilina, L., Gascuel-Oudou, C., Molénat, J., Faucheux, M., and Ruiz, L. (2004a). Seasonal and inter-annual variations of nitrate and chloride in stream waters related to spatial and temporal patterns of groundwater concentrations in agricultural catchments. *Hydrological Processes*, 18 :1237–1254.
- Martin, C., Molénat, J., Gascuel-Oudou, C., Vouillamoz, J. M., Robain, H., Ruiz, L., Faucheux, M., and Aquilina, L. (2004b). Modelling the effect of physical and chemical characteristics of shallow aquifers on water and nitrate transfer in small agricultural catchments. *Submitted to Journal of Hydrology*.
- Martin, C., Pierson-Wickmann, A.-C., Aquilina, L., Ruiz, L., Jaffrezic, A., and Gascuel-Oudou, C. (2004c). High chemical weathering rates in first-order granitic catchments induced by agricultural pressure. submitted to :. *Chemical Geology*.
- Mathieu, R. and Bariac, T. (1996). An isotopic study of water movements in clayey soils under a semiarid climate. *Water Resources Research*, 32(4) :779–789.
- McCoy, E., Boast, C., Stehouwer, R., and Kladvko, E. (1994). Macropore hydraulics : Taking a sledgehammer to classical theory. In Lal, R. and Stewart, B. A., editors, *Soil Processes and Water Quality*, London. Lewis Publishers.
- McDonnell, J. (1990). A rationale for old water discharge through macropores in a steep, humid catchment. *Water Resources Research*, 26 :2821–2832.
- McDonnell, J. J. (2003). Where does water go when it rains ? moving beyond the variable source area concept of rainfall-runoff response. *Hydrological Processes*, 17 :1869–1875.
- McGuire, K. J., DeWalle, D. R., and Gburek, W. J. (2002). Evaluation of mean residence time in subsurface waters using oxygen-18 fluctuations during drought conditions in the mid-appalachians. *Journal of Hydrology*, 261 :132–149.
- Molénat, J. (1999). *Role de la Nappe sur Les Transferts D'eau et de Nitrate Dans un Bassin Versant Agricole. Etude Expérimentale et Modélisation*. PhD thesis, Université de Rennes I.
- Molénat, J., Durand, P., Gascuel-Oudou, C., Davy, P., and Gruau, G. (2002). Mechanisms of nitrate transfer from soil to stream in an agricultural watershed of french britanny. *Water, Air and Soil Pollution*, 133 :161–183.

- Molénat, J. and Gascuel-Oudou, C. (2002). Modelling flow and nitrate transport in groundwater for the prediction of water travel times and of consequences of land use evolution on water quality. *Hydrological Processes*, 16 :479–492.
- Montgomery, E., Coyne, M., and Thomas, G. (1997). Denitrification can cause variable NO<sub>3</sub> concentrations in shallow groundwater. *Soil Science*, 162(2) :148–156.
- Montoroi, J., Robain, H., Schmutz, M., Martin, C., Molénat, J., and Ruiz, L. (2001). Analysis of a piezometric network using an electrical imaging survey (kerbenez watershed, brittany, france). pages 47–50. In : Géophysique des sols et des formations superficielles, actes du troisième colloque GEOFCAN.
- Munsell, A. H. (1923). *A Color Notation*. Munsell Color Company, Baltimore, MD.
- Nicolas, J. M. (1991). Caractéristiques pédologiques d'un bassin versant et transferts du nitrate dans les eaux. Master's thesis, Ecole Supérieure Agronomique de Rennes.
- Nielsen, P. and Perrochet, P. (2000). Watertable dynamics under capillary fringes : Experiments and modelling. *Advances in Water Resources*, 23 :503–515.
- Noguchi, S., Tsuboyama, Y., Sidle, R., and Hosoda, I. (1999). Morphological characteristics of macropores and the distribution of preferential flow pathways in a forested slope segment. *Soil Science Society of America Journal*, 63 :1413–1423.
- Nützmann, G., Maciejewski, S., and Joswig, K. (2002). Estimation of water saturation dependence of dispersion in unsaturated porous media : Experiments and modelling analysis. *Advances in Water Resources*, 25 :565–576.
- Paramasivam, S., Alva, A. K., Prakash, O., and Cui, S. L. (1999). Denitrification in the vadose zone and in surficial groundwater of a sandy entisol with citrus production. *Plant and Soil*, 208(2) :307–319.
- Paris-Angueta, T. (2004). *Etude Du Transfert D'eau et de Solutés Dans un Sol a Nappe Superficielle Drainée Artificiellement*. PhD thesis, ENGREF.
- Parker, J. C. and Van-Genuchten, M. T. (1984). Determining transport parameters from laboratory and field tracer experiments. Technical Report 84-3, Virginia Agricultural Station, Blacksburg, Virginia.

- Parkin, T. (1987). Soil microsites as a source of denitrification variability. *Soil Science Society of America Journal*, 51 :1194–1199.
- Pauwels, H., Lachassagne, P., Bordenave, P., Foucher, J., and Martelat, A. (2001). Temporal variability of nitrate concentration in a schist aquifer and transfer to surface waters. *Applied Geochemistry*, 16 :583–596.
- Perfect, E., Sukop, M. C., and Haszler, G. R. (2002). Prediction of dispersivity for undisturbed soil columns from water retention parameters. *Soil Science Society of America Journal*, 66 :696–701.
- Perrochet, P. and Berod, D. (1993). Stability of the standard crank-nicolson-galerkin scheme applied to the diffusion-convection equation : Some new insights. *Water Resource Research*, 29(9) :3291–3297.
- Persson, M. and Berndtsson, R. (1999). Water application frequency effects on steady-state solute transport parameters. *Journal of Hydrology*, 225 :140–154.
- Pot, V., Simunek, J., Benoit, P., Coquet, Y., Yra, A., and Martinez-Cordon, M. J. (2005). Impact of rainfall intensity on the transport of two herbicides in undisturbed grassed filter strip soil cores. *Journal of Contaminant Hydrology*, In Press.
- Prosser, J. L. (1989). Autotrophic nitrification in bacteria. In Rose, A. H. and D. W. Tempest, London, A. P., editors, *Advances in Microbial Physiology*, page 276, London.
- Quemada, M. and Cabrera, M. L. (1995). CERES-n model prediction of n mineralized from cover crop residues. *Soil Science Society of America Journal*, 59 :1059–1065.
- Rao, P., Rolston, D., Jessup, R., and Davidson, J. (1980). Solute transport in aggregated porous media : Theoretical and experimental evaluation. *Soil Science Society of America Journal*, 44 :1139–1146.
- Rasiah, V., Armour, J. D., Yamamoto, T., Mahendrarajah, S., and Heiner, D. H. (2003). Nitrate dynamics in shallow groundwater and the potential for transport to off-site water bodies. *Water, Air and Soil Pollution*, 147 :183–202.
- Rawlins, B., Baird, A., Trudgill, S., and Hornung, M. (1997). Absence of preferential flow in the percolating waters of a coniferous forest soil. *Hydrological Processes*, 11 :575–585.
- Richards, J. and Webster, C. (1999). Denitrification in the subsoil of the broadbalk continuous wheat experiment. *Soil Biology and Biochemistry*, 31 :747–755.

- Rodgers, P., Soulsby, C., Waldron, S., and Tetzlaff, D. (2005). Using stable isotope tracers to identify hydrological flow paths, residence times and landscape controls in a mesoscale catchment. *Hydrology and Earth System Sciences Discussions*, 2 :1–35.
- Ronen, D., Magaritz, M., and Almon, E. (1988). Contaminated aquifers are a forgotten component of the global N<sub>2</sub>O budget. *Nature*, 335 :57–59.
- Ronen, D., Magaritz, M., Almon, E., and Amiel, A. J. (1987a). Anthropogenic anoxification ("eutrophication") of the water table region of a deep phreatic aquifer. *Water Resources Research*, 23(8) :1554–1560.
- Ronen, D., Magaritz, M., Gvirtzman, H., and Garner, W. (1987b). Microscale chemical heterogeneity in groundwater. *Journal of Hydrology*, 92 :173–178.
- Ronen, D., Scher, H., and Blunt, M. (1997). On the structure and flow processes in the capillary fringe of phreatic aquifers. *Transport in Porous Media*, 28(2) :159–180.
- Ronen, D., Scher, H., and Blunt, M. (2000). Field observations of a capillary fringe before and after a rainy season. *Journal of Contaminant Hydrology*, 44 :103–118.
- Ronen, H. A. A. and Yakir, D. (1998). About production of CO<sub>2</sub> in the capillary fringe of a deep phreatic aquifer. *Water Resources Research*, 34 :989–996.
- Rosenberry, D. and Winter, T. (1997). Dynamics of water-table fluctuations in a upland between two prairie-pothole wetlands in North Dakota. *Journal of Hydrology*, 191 :266–289.
- Ruiz, L., Abiven, S., Durand, P., Martin, C., Vertès, F., and Beaujouan, V. (2002). Effect on nitrate concentration in stream water of agricultural practices in small catchments in brittany : I. annual nitrogen budgets. *Hydrology and Earth System Sciences*, 6(3) :497–505.
- Russo, D., Zaidel, J., and Laufer, A. (2001). Numerical analysis of flow and transport in a combined heterogeneous vadose zone-groundwater system. *Advances in Water Resources*, 24 :49–62.
- Ryden, J., Skinner, J., and Nixon, D. (1987). Soil core incubation system for the field measurement of denitrification using acetylene inhibition. *Soil Biology and Biochemistry*, 19(6) :753–757.
- Sanchez-Perez, J. M., Antiguada, I., Arrate, I., Garcia-Linares, C., and Morell, I. (2003). The influence of nitrate leaching through unsaturated soil on groundwater pollution in an agricultural area of the basque country : A case study. *The Science of the Total Environment*, 317 :173–187.

- Sassner, M., Jensen, K., and Destouni, G. (1994). Chloride migration in heterogeneous soil. 1. experimental methodology and results. *Water Resources Research*, 30(3) :735–745.
- Schotting, R., Moser, H., and Hassanizadeh, S. (1999). High-concentration-gradient dispersion in porous media : Experiments, analysis and approximations. *Advances in Water Resources*, 22(7) :665–680.
- Severson, R. and Grigal, D. (1976). Soil solution concentrations : Effect of extraction time using porous ceramic cups under constant tension. *Water Resources Bulletin*, 12 :1161–1170.
- Shukla, M. K., Ellsworth, T. R., Hudson, R. J., and Nielsen, D. R. (2003). Effect of water flux on solute velocity and dispersion. *Soil Science Society of America Journal*, 67 :449–457.
- Sidle, R., Tsuboyama, Y., Noguchi, S., Hosoda, I., Fujieda, M., and Shimizu, T. (2000). Stormflow generation in steep forested headwaters : A linked hydrogeomorphic paradigm. *Hydrological Processes*, 14 :369–385.
- Silliman, S. E., Berkowitz, B., Simunek, J., and Van-Genuchten, M. T. (2002). Fluid flow and solute migration within the capillary fringe. *Ground Water*, 40(1) :76–84.
- Simunek, J., Jarvis, N. J., Van-Genuchten, M., and Gardenas, A. (2003). Review and comparison of models for describing non-equilibrium and preferential flow and transport in the vadose zone. *Journal of Hydrology*, 272 :14–35.
- Simunek, J., Sejna, M., and Van-Genuchten, M. T. (1999). *The HYDRUS-2D Software Package for Simulating the Two-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media*. U.S. Salinity Laboratory, USDA, Riverside, California.
- Simunek, J. T. and Van-Genuchten, M. T. (1992). The SWMS-2d code for simulating water flow and solute transport in two-dimensional variably saturated media, version 1.1. *Research Report*, 126(Research Report Nr 126).
- Sinke, A., Dury, O., and Zobrist, J. (1998). Effects of a fluctuating water table : Column study on redox dynamics and fate of some organic pollutants. *Journal of Contaminant Hydrology*, 33 :231–246.
- Smith, M. and Tiedje, J. (1979). Phases of denitrification following oxygen depletion in soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 1 :261–267.

- Smith, R., Garabedian, S., and Brooks, M. (1996). Comparison of denitrification activity measurements in groundwater using cores and natural-gradient tracer tests. *Environmental Science and Technology*, 30 :3448–3456.
- Solorzano, L. (1969). Determination of ammonia in natural waters by the phenolhypochlorite method. *Limnology and Oceanography*, 14 :799–801.
- Steinheimer, T. and Scoggin, K. (1998). Agricultural chemical movement through a field-size watershed in Iowa : Subsurface hydrology and distribution of nitrate in groundwater. *Environmental Science Technology*, 32 :1039–1047.
- Stewart, M. and McDonnell, J. (1991). Modeling base flow soil water residence times from deuterium concentrations. *Water Resources Research*, 27(10) :2681–2693.
- Strauss, E. A. and Lamberti, G. A. (2000). Regulation of nitrification in aquatic sediments by organic carbon. *Limnology and Oceanography*, 45 :1854–1859.
- Torres, R., Dietrich, W., Montgomery, D., Anderson, S., and Loague, K. (1998). Unsaturated zone processes and the hydrologic response of a steep, unchanneled catchment. *Water Resources Research*, 34(8) :1865–1879.
- UNESCO-OMM (1992). *Glossaire International d'Hydrologie, En Quatre Langues (Anglais, Espagnol, Français, Russe)*.
- Van-Der-Hoven, S. J., Solomon, D. K., and Moline, G. R. (2003). Modeling unsaturated flow and transport in the saprolite of fractured sedimentary rocks ; effects of periodic wetting and drying. *Water Resources Research*, 39(7) :1186–1196.
- Van-Genuchten, M. T. (1980). A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44 :892–898.
- Van-Genuchten, M. T., Leij, F. J., and Yates, S. R. (1991). The RETC code for quantifying the hydraulic functions of unsaturated soils, version 1.0, EPA report 600/2-91/065. Technical report, U.S. Salinity laboratory, USDA, ARS, Riverside, California.
- Vanderborght, J., Jacques, D., and Feyen, J. (2000a). Deriving transport parameters from transient flow leaching experiments by approximate steady-state flow convection-dispersion models. *Soil Science Society of America Journal*, 64 :1317–1327.

- Vanderborght, J., Timmermann, A., and Feyen, J. (2000b). Solute transport for steady-state and transient flow in soils with and without macropores. *Soil Science Society of America Journal*, 64 :1305–1317.
- Waddington, J., Roulet, N., and Hill, A. (1993). Runoff mechanisms in a forested groundwater discharge wetland. *Journal of Hydrology*, 147 :37–60.
- Wade, A. J., Durand, P., Beaujouan, V., Wessels, W., Raat, K., Whitehead, P. G., Butterfield, D., Rankinen, K., and Lepisto, A. (2002). Towards a generic nitrogen model for european ecosystems : New model structure and equations. *Hydrological Earth System Science*, 6(3) :559–582.
- Wassenaar, L. (1995). Evaluation of the origin and fate of nitrate in the abbotsford aquifer using the isotopes of  $^{15}\text{N}$  and  $^{18}\text{O}$  in  $\text{NO}_3^-$ . *Applied Geochemistry*, 10 :391–405.
- Well, R., Augustin, J., Meyer, K., and Myrold, D. (2003). Comparison of field and laboratory measurement of denitrification and  $\text{N}_2\text{O}$  production in the saturated zone of hydromorphic soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 35 :783–799.
- Well, R. and Myrold, D. (1999). Laboratory evaluation of a new method for in situ measurement of denitrification in water-saturated soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 31 :1109–1119.
- Zhang, D. X. and Lu, Z. M. (2002). Stochastic analysis of flow in a heterogeneous unsaturated-saturated system. *Water Resources Research*, 38(2).
- Zhang, L., Dawes, W., Hatton, T., Reece, P., Beale, G., and Packer, I. (1999). Estimation of soil moisture and groundwater recharge using the TOPOG-IRM model. *Water Resources Research*, 35(1) :149–161.
- Zhou, Q., Liu, H. H., Bodvarsson, G. S., and Oldenburg, C. M. (2003). Flow and transport in unsaturated fractured rock : Effects of multiscale heterogeneity of hydrogeologic properties. *Journal of Contaminant Hydrology*, 60 :1–30.
- Zimmermann, S., Koumoutsakos, P., and Kinzelbach, W. (2001). Simulation of pollutant transport using a particle method. *Journal of Computational Physics*, 173 :322–347.



# Table des figures

2.1	Situation géographique et photographie aérienne du bassin versant de Kerbernez. Les traits pointillés rouges et noirs correspondent aux limites respectives du sous bassin versant de Kerbernez et des deux autres sous bassins, Kerrien et Gerveur. . . . .	23
2.2	Carte topographique du bassin versant du Puits et des trois sous bassins de Kerbernez, Kerrien et Gerveur. Toutes les altitudes sont exprimées en mètre au dessus du niveau de la mer. Les points blancs correspondent aux piézomètres installés sur le site dans le cadre de la thèse de Martin (2003). . . . .	24
2.3	Pluie (P), évapotranspiration (ETP) et drainage cumulés pour chaque année hydrologique 2001-2002, 2002-2003 et 2003-2004. Le drainage journalier correspond à la différence entre les précipitations et l'évapotranspiration lorsque cette différence est positive. Il est égal à 0 dans le cas d'une différence négative. . . . .	25
2.4	Extrait de la carte géologique de Quimper au 1/50000. D'après Béchenec and Hallégouet (1999). . . . .	26
2.5	Profil de résistivité obtenu par imagerie électrique en juillet 2001 sur la demi moitié amont du versant de Kerbernez. Les courbes noires délimitent les volumes de granite sain. Les altitudes indiquées sur l'axe Y sont basées sur un niveau 0 situé à -24 m en dessous du niveau de la mer. D'après Montoroi et al. (2001). . . . .	28

2.6	Présentation du profil de sol-arène granitique observé à proximité du site expérimental. (a) Succession des différents horizons de sol (R pour l'horizon racinaire, P, pour l'horizon de labour et S pour l'horizon structural) et des unités d'arène granitique (Gw pour l'arène blanche à structure détruite, Gr pour l'arène ocre à structure détruite et Gs pour l'arène à structure conservée). (b) représente une photo du profil de sol-arène granitique traversé depuis la base de l'horizon S par un filon épais de quartz (Qv). (c) et (d) montrent l'abondance et l'importance des langues ferruginisées (Gf) que l'on retrouve au sein des unités Gw. Enfin, (e) présente l'organisation schématique des différents horizons et unités d'arène granitique au niveau de la fosse. . . . .	31
2.7	Granulométrie moyenne (a) des horizons de sol et (b) des unités d'arène granitique. Les écarts types sont calculés pour chaque classe de taille de particule à partir des pourcentages massiques obtenus sur 4 profils distincts. Les classes de taille de particule en $\mu\text{m}$ sont les suivantes : [0-2], [2-20], [20-50], [50-100], [100-200], [200-500], [500-1000] et [1000-2000]. . . . .	33
2.8	Site d'étude de la recharge de la nappe en sommet de versant du bassin versant de Kerbernez. . . . .	34
2.9	Evolution du potentiel capillaire, h, et de l'humidité volumique à 50 cm au cours de la période d'étude. Les écarts types sont calculés pour chaque date de mesure à partir des 3 prises d'échantillons. . . . .	34
2.10	Fluctuation du toit de la nappe au niveau du site expérimental en sommet de versant. Les niveaux de nappe sont issus du piézomètre de 20 m. . . . .	35
2.11	Schéma du dispositif de prélèvement d'eau par l'intermédiaire de bougies poreuses. . . . .	37
3.1	Location and map of the Kerbernez catchment (a) with the experimental arrangement (b). (a) The dashed lines on the map are topographic contours with values in metres above sea level. The bold line represents the stream. (b) All units on X, Y and Z axis are in metres. The 7 piezometers have a 1-m long perforated screen at their extremity. The three profiles of 6 ceramic cups are also indicated as cc-A, cc-B and cc-C. . . . .	46

3.2 (a) Configuration of the soil horizons (R, the root zone, P, the plowed layer, S, the structural horizon) and weathered granite facies (Gr, red granite with a destroyed structure, Gw, white granite with a destroyed structure, Gf, red fingering facies and Gs, facies with preserved structure). (b) Sub-vertical quartz veins. (c) Sub-vertical red fingering facies existing in Gw. The red lines represent the limits between horizons and facies. The white lines represent the base of the trench. . . . . 47

3.3 Cumulative rainfall and PET with water table fluctuations for each hydrological year. 50

3.4 Mean chloride concentrations of the bulk water samples collected from (a) ceramic cups and (b) piezometers since December 2001. For each box plot (25%, 75% quartiles), the error bars represent the 10%, 90% percentiles and the data points outside are outliers. . . . . 51

3.5 Tracer experiments with (a) deuterium and (b) bromide. For each experiment, the figure on the left indicates the cumulative rainfall since tracer application, while the three other figures show the tracer concentrations in the water samples collected from ceramic cups at 25, 100 and 200 cm below the soil surface. The thick line corresponds to variations of the average values of the three ceramic cups at each depth. The deuterium and bromide-enriched solution were sprayed on 20 December 2001 (110<sup>th</sup> day since 01 September 2001) and on the 18 December 2003 (838<sup>th</sup> day since the 01 September 2001), respectively. . . . . 53

3.6 Various parameters describing the deuterium transport from 0 to 2.5 m below the soil surface. The circles indicate the peaks of Deuterium excess ( $\delta D_{E_{max}}$ ) at various depths, with the equation and determination coefficient of the corresponding regression line. The cross-hatched area corresponds to the cumulative rainfall range, for which  $\delta D_E \geq \delta D_{E_{max}}/2$  for each depth. . . . . 54

3.7 Bromide tracer experiments. (a) represents the hourly rainfall. The amount of 2.5 mm corresponding to the spraying of tracer is indicated with a black arrow. (b) shows the water-table fluctuations with the sampling depth for each groundwater sample collected at the water table and deeper in the groundwater. (c) Bromide concentrations at the water table and deeper in the groundwater. . . . . 55

- 3.8 Temporal variation of chloride concentrations since 01 September 2001 in the rainfall, in the samples collected from the 2.5-m deep ceramic cups, in samples from the topmost two meters below the water table and the 20-m deep piezometer. Linear trends are represented for a depth of 2.5 m ( $Y = -0.013X + 23.693$  with a correlation coefficient  $R = 0.56$ ) and 20 m ( $Y = -0.002X + 43.207$  with  $R = 0.38$ ). . . . . 57
- 3.9 Temporal variation of the chloride concentrations in the 3, 4, 5, 8 and 10 m deep piezometers from 10 December 2003 (830<sup>th</sup> day) to the 18 May 2004 (990<sup>th</sup> day). The hydraulic head, H, is shown at three dates corresponding to the periods of water-table rise, high piezometric level and water-table fall. The drainage amount is calculated as the difference between the rainfall and the Penamn PET. . . . . 60
- 3.10 Sketch diagram showing the hydrochemical behaviour of the hillslope with the associated mechanisms at the metric scale according to the three periods (a), (b) and (c). The chemical signal is produced in the unsaturated zone (UZ) and transferred through the water-table fluctuation zone (FZ). It migrates either vertically towards the permanently saturated zone (PSZ) or laterally, depending on the water content in the FZ. At the metric scale, the mixing processes occur in saturated conditions between the matrix (slow-mobile and immobile porosity) containing solute-rich water and the rapid mobile porosity containing dilute rainwater during period (a). . . . . 63
- 3.11 Evolution des concentrations en nitrates et sulfates dans les piézomètres de 5 et 20 m sur toute la période d'étude. . . . . 66
- 4.1 (a) Map and location of the Kerbernez site. The dashed lines are the topographic curves with their value in meter above the sea level. The heavy line represent the stream. (b) Configuration of the soil horizons (R, the root zone, P, the ploughed layer, S, the structural horizon) and weathered granite facies (Gr, red granite with a destroyed structure, Gw, white granite with a destroyed structure, Gf, red fingering facies and Gs, facies with preserved structure) in the trench. . . . . 74
- 4.2 Diagrams of nitrate and chloride concentrations at 0.5 m in the soil and at various depths in the upper part of the variably saturated weathered granite. a corresponds to the slope of the regression line, SE is the associated standard error and  $R^2$  the coefficient of determination. . . . . 79

4.3	Diagrams of sulphate and nitrate concentrations in the upper part of the weathered granite. The horizontal and vertical lines are upper limits for the sulphate (top) and nitrate concentrations (bottom) . . . . .	80
4.4	Bacterial activities along the soil-weathered granite profile : (a) hydrolasic activity, (b) potential nitrification, (c) potential denitrification and (d) anion concentration variations calculated from the long term batch experiments during the 144 h of incubation. The values given for <i>R</i> , the root zone, <i>P</i> , the ploughed layer, <i>S</i> , the structural horizon and <i>Gr</i> , the red coloured weathered granite facies, correspond to the mean of four replicates. The bars indicate standard errors. . . . .	81
4.5	Bacterial activities in the weathered granite : (a) hydrolasic activity, (b) potential nitrification, and (c) anion concentration variations calculated from the long term batch experiments during the first 144 h of incubation. The values given for each weathered granite facies ( <i>Gr</i> , red granite with a destroyed structure, <i>Gw</i> , white granite with a destroyed structure, <i>Gf</i> , red fingering facies and <i>Gs</i> , facies with a preserved structure) correspond to the mean of four replicates. The bars indicate standard errors. . . . .	81
4.6	Batch experiments : temporal variations of (a) nitrate and (b) sulphate concentrations in sediment samples under anaerobic conditions. The values given for each soil horizon or weathered granite unit correspond to the mean of the four profiles. The bars indicate standard errors. . . . .	83
4.7	Schéma de synthèse des différents compartiments de porosité et des processus biogéochimiques en fonction de l'échelle considérée. La séparation du milieu en CR (compartiment rapide), CL (compartiment lent) et CI (compartiment immobile) est effectuée de manière qualitative. Les abréviations des différents faciès d'arène granitique sont <i>Gs</i> pour arène à structure conservée, <i>Gr</i> pour arène ocre à structure détruite, <i>Gw</i> pour l'arène blanche à structure détruite, <i>Gf</i> pour les langues ferruginisées et <i>Qv</i> pour les filons de quartz. . . . .	94
4.8	Evolution du rapport (a) nitrate / chlorure dans l'ensemble des échantillons collectés dans les trois premiers mètres sous la surface de la nappe, dans le piézomètre de 20 m et dans l'eau de pluie. (b) représente la zone d'échantillonnage, c'est-à-dire les trois premiers mètres sous la surface de la nappe. . . . .	97

5.1	Dimensionnement et conditions aux limites du système étudié. Toutes les limites du domaine sans spécification sont des conditions de flux nul. Chaque noeud est représenté par une croix. Les coordonnées spatiales en mètres (x ;z) des 4 coins du domaine sont indiquées. . . . .	103
5.2	Caractéristiques journalières de l'apport d'eau et de solutés à la surface du domaine. RV pour précipitations variables, SC pour un apport de soluté à concentrations constantes et SV pour un apport de solutés à concentrations variables. . . . .	104
5.3	Courbes $\theta$ (h) et K (h) du milieu. . . . .	106
5.4	Niveaux de nappe minimum et maximum définissant les limites de la zone non saturée (UZ), de la zone de fluctuation de nappe (FZ) et de la zone saturée en permanence (PSZ). Les coordonnées spatiales en mètre (x ; z) sont indiquées pour chacun des quatre points d'observation P1, P2, P3 et P4 situés respectivement à 0,3 m, 3,6 m, 5,8 m et 8,9 m de la surface du sol. L'évolution du potentiel capillaire h pour P1, P2 et P3 est présentée dans le graphique. . . . .	107
5.5	Evolution des concentrations normalisées selon l'équation 6 dans la zone de fluctuation de nappe (FZ) au niveau du point d'observation P2. (a) correspond à un apport de solutés constant (SC) alors que (b) correspond à un apport de solutés variable (SV). Les concentrations sont calculées à partir de l'équation de convection dispersion classique (ECD) ou selon le modèle à double porosité (MIM). Seules les concentrations correspondant à la saturation du milieu au niveau du point d'observation sont indiquées. 108	
5.6	Evolution des concentrations normalisées selon l'équation 6 dans la zone saturée en permamence (PSZ) au niveau des points d'observation P3 et P4. (a) correspond à un apport de solutés constant (SC) alors que (b) correspond à un apport de solutés variable (SV). Les concentrations sont calculées à partir de l'équation de convection dispersion classique (ECD) ou selon le modèle à double porosité (MIM). La localisation des piézomètres est indiquée dans la Figure 5.4. . . . .	110
5.7	Evolution des concentrations normalisées selon l'équation 6 dans la zone de fluctuation de nappe (FZ) au niveau du point d'observation P2. Le modèle utilisé MIM-SVL correspond à un apport de soluté variable dans le temps et localisé en amont du versant. Seules les concentrations correspondant à la saturation du milieu au niveau du point d'observation sont indiquées. . . . .	114

5.8	Représentation schématique des écoulements au niveau du point P2 dans le cas d'un apport de solutés localisé en amont du versant (MIM-SVL). . . . .	115
5.9	Evolution de la durée pendant laquelle les concentrations sont supérieures à $0,01 \text{ mmol mm}^{-3}$ en fonction de la profondeur. Les traits horizontaux délimitent la zone non saturée (UZ) de la zone de fluctuation de nappe (FZ) et de la zone saturée en permanence (PSZ). . . . .	115
5.10	Profils de variations intra-annuelles ( $\zeta_{intra}$ ) sur (a) le site expérimental de la recharge et (b) durant la période 2 pour les simulations numériques. Le trait horizontal délimite la zone de fluctuation de nappe (FZ) de la zone saturée en permanence (PSZ). Les profondeurs corrigées en (b) correspondent aux profondeurs des points d'observation dans le modèle multipliées par le rapport entre l'épaisseur de la FZ observée et l'épaisseur de la FZ simulée. . . . .	117
6.1	Photographie du banc expérimental. . . . .	123
6.2	Schéma en coupe de la colonne avec ses capteurs. Chaque capteur est défini par son nom et sa profondeur en cm par rapport à la surface de l'arène. (TDR pour Time Domain Reflectometry, TS pour tensiomètres et BP pour bougie de prélèvement). . .	126
6.3	Schéma du dispositif de prélèvement d'eau. . . . .	128
6.4	Courbe de conductivité hydraulique obtenue à partir des données expérimentales. Les valeurs des paramètres optimisés sont indiquées avec leur erreur standard (SE). . . .	129
6.5	Exemple du protocole suivi en terme (a) d'apport d'eau et de traceur et (b) de fluctuation de nappe. Les traits horizontaux en pointillés représentent les différentes profondeurs de prélèvement. . . . .	130
6.6	Evolution de la lame drainée cumulée en sortie de colonne pour les quatre expérimentations. . . . .	131
6.7	Profils de potentiel total au sein de la colonne durant (a) les expérimentations en régime stationnaire (NS) et (b) les expérimentations en régime de fluctuation de nappe (VS). Les niveaux haut et bas indiqués dans (b) correspondent respectivement à la fin de la saturation et à la fin de la désaturation pour les deux expérimentations en régime de fluctuation de nappe (VS12 et VS22). . . . .	133

6.8	Evolution de la masse relative de traceur en sortie de colonne en fonction de la lame drainée. Les masses relatives cumulées ont été normalisées par rapport à la masse totale récupérée en sortie. L'abscisse correspondant à l'intersection de chaque courbe avec le trait horizontal ( $Y = 0,5$ ) donne le temps moyen de transfert du traceur. . . .	135
6.9	Evolution des concentrations en sortie de colonne en fonction de la lame drainée pour les expérimentations à (a) $12 \text{ mm h}^{-1}$ et (b) $22 \text{ mm h}^{-1}$ . Les potentiels de pression à 93 cm sont indiqués pour les expérimentations en régime de fluctuation de nappe. Les petits encadrés à droite de chaque figure correspondent à un zoom du début des expérimentations. . . . .	136
6.10	Concentrations au sein de la colonne en fonction de la lame drainée aux débits d'entrée de $12 \text{ mm h}^{-1}$ (gauche) et $22 \text{ mm h}^{-1}$ (droite), en régime stationnaire (NS) et de fluctuation de nappe (VS). Les variations des potentiels de pression pour les expérimentations en régime de fluctuation de nappe sont indiquées à chaque profondeur. . .	138
6.11	Temps d'apparition (ramenés à la lame drainée) des pics de concentrations à chaque profondeur dans la colonne en fonction de la lame drainée. Les points indiqués en sortie à 110 cm représentent le temps moyen de transfert correspondant à la lame drainée nécessaire pour récupérer en sortie de colonne la moitié de la masse totale de traceur apportée. La pente de la droite entre deux profondeurs correspond à la vitesse moyenne de transfert entre ces deux profondeurs. Les traits horizontaux indiquent la durée en mm de la lame drainée durant laquelle les concentrations sont supérieures à $10 \text{ mg l}^{-1}$ ( $C/C_0 > 0,005$ ). . . . .	139
6.12	Courbes d'élution à 17, 47 et 81 cm obtenues en drainage libre à $12 \text{ mm h}^{-1}$ (NS12), expérimentalement (obs.) et par ajustement de la dispersion avec le code de calcul CXTFIT (Parker and Van-Genuchten, 1984). . . . .	141
6.13	Expérimentations de traçage en régime de fluctuation de nappe. (a) correspond au temps d'apparition des pics de concentrations à chaque profondeur dans la colonne avec les barres horizontales représentant la durée en mm de lame drainée pendant laquelle les concentrations sont supérieures à $10 \text{ mg l}^{-1}$ . (b) représente l'évolution des concentrations en sortie de colonne avec la zone grisée correspondant au transfert via le compartiment lent et (c) représente les fluctuations de la surface de la nappe : les traits pointillés correspondent aux périodes de diminution des concentrations, les traits pleins aux périodes d'augmentation des concentrations. . . . .	142

6.14 Evolution de la masse relative de traceur en sortie de colonne en régime de fluctuation de nappe. Les sigmoïdes en trait plein correspondent à la masse relative totale de traceur normalisée à 1. La sigmoïde en pointillés correspond à la masse relative de traceur transférée par le compartiment lent (CL), la différence entre les deux correspondant à la masse transférée par le compartiment rapide (CR). . . . . 144

6.15 Déstockage de solutés du compartiment lent (CL) vers le compartiment rapide (CR) en régime de fluctuation de nappe. Ce schéma illustre l'augmentation des concentrations en sortie de colonne observée au début de la première désaturation du milieu alors que la majeure partie du traceur se trouve aux alentours de -40 cm à cette période, c'est-à-dire juste au dessus du niveau maximum atteint par la nappe. Les zones grisées sont les zones saturées en eau, celles en noir représentent le traceur. Les flèches à fond noir symbolisent le transfert d'eau riche en traceur alors que les flèches à fond blanc symbolisent le transfert d'eau faiblement concentrée. . . . . 144



# Liste des tableaux

2.1	Paramètres descriptifs de la pluie pour les 3 années hydrologiques 2001-2002, 2002-2003 et 2003-2004. Les cumuls de pluie journaliers sont séparés en trois classes <10 mm, de 10 à 20 mm et >20 mm. La fréquence de chaque classe correspond au nombre de jours concernés par rapport au nombre total de jours de pluie. . . . .	25
3.1	Textural properties and densities measured for the different weathered granite facies ( <i>Gr</i> : red granite with a destroyed structure ; <i>Gw</i> white granite with a destroyed structure ; <i>Gf</i> red fingering zones ; <i>Gs</i> facies with a preserved structure). Values in parentheses are Standard Deviations. . . . .	48
3.2	Chloride concentrations of the bulk water samples collected from the piezometers since December 2001. The statistical parameters are considered at different depths below the water table for three periods, which are : (a) the water table rise, (b) the high piezometric level, and (c) the water table decrease. Size corresponds to the number of samples analysed for each period within each depth range. . . . .	52
4.1	Total carbon and nitrogen in soil and weathered granite samples. The values are mean contents calculated with n = 4. The values in parentheses are standard errors. . . . .	86
4.2	Dissolved organic and inorganic carbon (DOC and DIC) in water samples collected from ceramic cups. The values are mean concentrations of the n water samples collected from ceramic cups from December 2001 to May 2002. The values in parentheses are standard errors. . . . .	89
4.3	Pearson correlation matrix calculated for the whole soil and weathered granite facies and replicates. Values in bold characters are correlations with p < 0.05. The abbreviation % chg. means the percentage of change in concentration between two sampling times. . . . .	91

5.1	Paramètres hydrodynamiques et de transport utilisés pour l'ensemble du domaine étudié.	105
5.2	Récapitulatif des modalités testées. . . . .	106
5.3	Récapitulatif des variations inter et intra-annuelles des concentrations simulées normalisées. . . . .	111
6.1	Dimensions des colonnes de sol pour quelques expérimentations. Le diamètre et la hauteur sont exprimés en cm. . . . .	122
6.2	Récapitulatif des conditions aux limites de toutes les expérimentations. . . . .	129
6.3	Caractéristiques des débits instantanés en sortie de colonne. Toutes les valeurs sont exprimées en $\text{mm h}^{-1}$ . . . . .	132