HAL
open science

Mobilité des éléments selon les alternances aérobie-anaérobie dans un écosystème rizicole en Camargue

Lise Cary

To cite this version:

Lise Cary. Mobilité des éléments selon les alternances aérobie-anaérobie dans un écosystème rizicole en Camargue. Géochimie. Université de droit, d'économie et des sciences - Aix-Marseille III, 2005. Français. NNT : . tel-00186875

HAL Id: tel-00186875

https://theses.hal.science/tel-00186875v1

Submitted on 12 Nov 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.

Université P. CEZANNE - AIX-MARSEILLE III
Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme

Mobilité des éléments selon les alternances aérobie-anaérobie dans un écosystème rizicole en Camargue

THÈSE
pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE DROIT, D'ÉCONOMIE ET DES SCIENCES PAUL CEZANNE

discipline : Géosciences de l'environnement

présentée et soutenue publiquement le 25 mai 2005 par

Lise CARY

Directrice de thèse : Fabienne TROLARD
Co--directeur de thèse : Alain VERON

J U R Y

M. Roland POSS	rapporteur
M. Vincent VALLES	rapporteur
Mme Catherine KELLER	examinatrice
M. Jacques WERY	examinateur
Mme Fabienne TROLARD	directrice de thèse
M. Alain VERON	co-directeur de thèse

Enfin, puisque la terre est formée d'une substance poreuse et qu'elle est en contact avec la mer, formant de toutes parts une ceinture de rivages, comme il se fait un mouvement des eaux de la terre vers la mer, il doit se produire un écoulement semblable de l'eau, de la mer vers les terres.

Lucrèce, *Chant VI*, `De rerum natura`, 98-55 avant J.C.

Avant-propos

Je remercie tous ceux qui m'ont aidée dans ce travail, me permettant de le mener à son terme.

Je sais gré à Fabienne Trolard, directrice de cette thèse, et Guilhem Bourrié de l'unité Géochimie des Sols et des Eaux de l'INRA d'Aix-en-Provence de m'avoir proposé un sujet si passionnant et de m'avoir fait confiance pour explorer un nouveau cadre de recherche.

Alain Véron, de l'équipe Géochimie isotopique du CEREGE, a co-encadré cette thèse. Les discussions ont toujours été très intéressantes et indispensables pour enrichir et développer toute réflexion. Je l'en remercie.

J'adresse ma sincère reconnaissance à André Revil, qui est venu dans le froid hiver camarguais m'apprendre un peu de géophysique. Les échanges de vues autour du paléochenal ont été extrêmement enrichissants. Son temps n'a jamais été compté.

J'adresse mes remerciements aux membres de mon comité de thèse, Jean-Paul Ambrosi et Pierre Renaud, pour s'être intéressés de près à mon travail en ponctuant ces années de discussions géochimiques.

Egalement membre du comité, Jean-Claude Mouret, de l'INRA UMR Innovation de Montpellier, a introduit l'unité GSE en Camargue. Je le remercie chaleureusement pour son aide, ses encouragements et sa disponibilité pour les réunions en terre camarguaise. Sa connaissance du terrain a été très précieuse. Je n'oublie pas Roy Hammond.
Je remercie les membres de mon jury d'avoir bien voulu s'intéresser à mon travail.

Je remercie Bruno Hamelin pour sa confiance et sa disponibilité.

Je remercie grandement Xavier Guillot, régisseur du domaine rizicole, de m'avoir fait confiance en me donnant accès libre. J'ai pu ainsi faire des trous, marcher au milieu des parcelles de riz et jouer avec les taureaux un jour de mesures de potentiel spontané... Xavier et Pierre Guillot ont toujours témoigné un grand intérêt pour le travail mené, aiguillant bien souvent les recherches par leurs questions. Leurs observations très précises des phénomènes ont validé bien des hypothèses.

Je tiens à remercier particulièrement Vincent Desplanques qui s'est chargé avec brio de l'extraction et du comptage des phytolithes lors de son DEA. Pierre Moreau m'a également beaucoup aidée en prenant en charge l'acquisition des données provenant

d'un horizon boueux sous vingt centimètres d'eau au milieu d'une rizière. Claire Grosbellet n'a jamais rechigné à m'accompagner dans un tel endroit aux premières heures du jour, bien que ce soit heure de fête chez les moustiques. Frédéric Féder a toujours été disponible et m'a beaucoup conseillée. Enfin, je remercie Monique Mayor de l'unité GSE, pour son aide sur le terrain et les analyses au laboratoire, et Bernard Mayor, qui a résolu plus d'une fois des problèmes électriques et techniques.

Au CEREGE, je tiens à remercier en particulier des personnes de différentes équipes qui m'ont permis de travailler dans les meilleurs conditions possibles.

Parmi les géochimistes isotopiques, je remercie Wulfran Barthélémy qui a été d'un grand secours pour le maniement du spectromètre de masse. Jérôme Miralles et Fabrice Desenfant m'ont patiemment introduite à la chimie en salle blanche et je les en remercie. Olivier Radakovitch, Christelle Claude et Bernard Angeletti m'ont également aidée et encouragée.

Délaissant reliefs andins et cuirasses africaines, Georges Grandin m'a accompagnée dans le plat pays camarguais pour creuser fosse pédologique et idées fraîches. Il m'a beaucoup aidée et son soutien sans faille m'a été très précieux. Je lui en suis très reconnaissante. Je remercie sincèrement Anne Alexandre pour ses encouragements depuis mon DEA. Je n'oublie pas Jean-Dominique Meunier, qui m'a accordé son temps sans compter, et Pascal Affaton.

Christine Vallet-Coulomb s'est intéressée à mon travail et a réalisé les mesures des isotopes de l'oxygène des échantillons. Elle m'a aidée sur les questions délicates concernant l'hydrogéologie et je l'en remercie.
Je remercie Jean-Marie Garnier, Jérôme Rose et Mireille Provansal d'avoir toujours été disponibles pour discuter et répondre à mes interrogations.

Daniel Borschneck m'a conseillée sur les analyses aux rayons X et sur l'interprétation des données. Stéphane Moustier m'a également plus d'une fois renseignée ou dépannée. Bernard Baculat de l'unité Agroclim de l'INRA d'Avignon m'a fournit les données météorologiques nécessaires au long des trois années de thèse. Jean-Claude Germanique, Marie-Odile Trenz, Jean-Jacques Motte et Christine Vanbésien, qui ont respectivement réalisé analyses d'eau et posters, ont toujours été d'une grande aide. Je remercie Brigitte Crubézy, Alain Marais, Marie-Magdeleine Nehlil, Bernard Simon, Geneviève Delvoye, Nicole Page, Roger Brissaud et Patricia Brissaud pour leur aide concernant les aspects administratifs ou techniques d'une thèse. Sans eux, la vie au CEREGE tendrait vers une forme beaucoup plus chaotique.

Je remercie chaleureusement Pierre Heurteaux de m'avoir reçue et aidée à clarifier quelques idées confuses sur la circulation de l'eau en Camargue.

Enfin, j'adresse toute ma sympathie à mes collègues de thèse du monde entier, Christophe Garnier qui m'a aidée de nombreuses fois sur le terrain et au laboratoire, Aline Grosjean, Violaine Chevillotte, Mariette Miningou, Patrick Ollivier, Véronique Naudet, Daouda Traoré, Nicolas Durand et Ludovic Mocochain, Miriam Borba Roschel et Laurent Brémond.

Ce travail a bénéficié du financement de l'ACI "Ecologie quantitative", de l'Union Européenne (FEDER) et du Ministère de l'Education Nationale, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (bourse MRT).

Sommaire

1 Introduction : intérêt d'une étude en zone humide cultivée 9
1.1 Définitions des zones humides 10
1.2 Salinisation et hydromorphie des sols deltaïques 11
1.3 Les réactions de dissolution/précipitation 12
1.4 Les réactions d'adsorption et de désorption 14
1.5 Intérêt d'une étude en continu et *in situ* 15
1.6 Objectifs et plan de l'étude 15

I Cadre et techniques d'étude 17

1 Le cadre régional : la Camargue 19
1.1 Contexte géologique et géographique camarguais 19
1.2 Climat, hydrogéologie et pédologie du delta 22
1.3 Ecologie du riz 25
1.4 Intérêt du silicium et du plomb pour étudier l'impact de l'activité humaine sur les sols rizicoles 26
1.5 Conclusion 30

2 Matériel et méthodes 31
2.1 Méthodes électriques 31
2.2 Méthodes d'analyse du sol 32
2.3 Méthodes d'analyse de la solution du sol 36
2.4 Méthodes d'analyse de la concentration et de la composition isotopique du plomb dans le sol et la solution du sol 37
2.5 Localisation des prélèvements 39
2.6 Résumé 39

II Etude hydro-pédologique d'un écosystème rizicole. Dynamiques à longs et courts termes. 41

1 Etude géoélectrique 43
1.1 Géomorphologie du site et données pré-existantes 43
1.2 Caractérisation géographique et hydrologique du paléochenal 44
1.3 Synthèse 48
1.4 Conclusion 49

2 Etude pédologique **51**
2.1 Description des solums 51
2.2 Etude granulométrique 56
2.3 Etude hydrologique 60
2.4 Etude minéralogique 61
2.5 Analyses chimiques totales 67
2.6 Teneurs en matières organiques des sols 72
2.7 Cations échangeables 72
2.8 Conclusions générales sur le site de l'étude 73

3 Silicium, fer et plomb dans le système nappe-sol-plante **77**
3.1 Bilans de silice biogène dans une friche et une rizière 77
3.2 Réactivité des oxydes de fer 84
3.3 Mobilité du plomb dans le sol 90
3.4 Conclusions 98

III Suivi haute-résolution de la mobilité des éléments dans les sols hydromorphes **99**

1 Comportement de la nappe superficielle d'un sol non cultivé et non irrigué **103**
1.1 Mise en place de l'appareil de mesure et équilibration du système . . . 103
1.2 Etude géochimique d'un système non cultivé 104
1.3 Les eaux de nappe superficielle dans le système camarguais 111
1.4 Conclusion 111

2 Impact de pluies sur la nappe superficielle d'une parcelle cultivée non irriguée **115**
2.1 Mise en place de l'appareil de mesure et équilibration du système . . . 115
2.2 Impact d'une suite d'orages méditerranéens sur les eaux de nappe de rizière 116
2.3 Circulation des eaux météoriques en période non irriguée 126
2.4 Impact spatial de l'irrigation 127
2.5 Conclusion 127

3 Impact de l'irrigation sur la nappe superficielle d'une rizière cultivée **129**
3.1 Evolution des processus en profondeur pendant l'irrigation en surface . 130
3.2 Les eaux de nappe superficielle dans le système camarguais 135
3.3 Circulation de l'eau d'irrigation et impact sur la mobilité des éléments . 137
3.4 Conclusions et perspectives 139

4 Impact de l'irrigation sur le sol submergé de rizière **141**
4.1 Evolution physico-chimique de la lame de submersion et de la solution du sol 142
4.2 Evolution hebdomadaire de la solution du sol pendant un cycle de culture 152
4.3 Evolution journalière des processus affectant la solution du sol 161
4.4 Synthèse, conclusion et perspectives 175

5 Pédogenèse dans le système rizicole 177
5.1 Préalable 177
5.2 Principaux processus à l'origine de différents états thermodynamiques . 179
5.3 Contrôle des teneurs en fer dans la solution et front d'oxydo-réduction . 184
5.4 Interactions entre surface et profondeur 193
5.5 Altération du sol par la plante 202
5.6 Les argiles dans le milieu rizicole 203
5.7 Conclusion 205

IV Conclusions générales 207

1 Conclusions générales 209
1.1 Hydrogéologie et pédologie dans le paléochenal du Rhône 209
1.2 Impact de l'irrigation sur la pédogenèse 210
1.3 Mobilité du plomb dans l'écosystème rizicole 212
1.4 Comportement du système géochimique de la nappe superficielle en cas de perturbation 212
1.5 Interactions entre le riz et la phase solide du sol cultivé 213
1.6 Implications agronomiques 215
1.7 Pérennité du système 215
1.8 Perspectives 216

V Annexes 217

A Diffraction des rayons X 219

B Composition isotopique du plomb dans les sols 223

C Suivi *in situ* dans la nappe superficielle de la friche en période non irriguée 225

D Suivi *in situ* dans la nappe superficielle de la rizière en période non irriguée 227

E Suivi *in situ* dans la nappe superficielle de la rizière en période irriguée 229

F Suivi *in situ* dans la lame de submersion de la rizière 231

G Données horaires dans la lame de submersion et la solution du sol de la rizière le 2 septembre 2003 235

H Données horaires dans la lame de submersion et la solution du sol de la rizière le 16 juin 2004 237

I Teneurs en espèces soufrées dans les eaux de nappe de la rizière 241

J Exemple de résultat de modélisation des eaux de la nappe superficielle de la rizière le 09/07/03 243

K Résumen **247**

Bibliographie **249**

Table des figures **259**

Liste des tableaux **267**

Table des matières **269**

Chapitre 1

Introduction : intérêt d'une étude en zone humide cultivée

Les écosystèmes des zones humides ont des fonctions écologiques fondamentales, telles que la fourniture d'un habitat pour la flore et la faune et la régularisation des régimes hydrologiques. Ils sont particulièrement sensibles aux variations du cycle hydrologique – précipitations, évaporation, transpiration, ruissellement ainsi que recharge et écoulement des eaux souterraines - qui influent à la fois sur les systèmes de surface et les systèmes en profondeur. Globalement, la disponibilité de l'eau pour les zones humides dépend non seulement des conditions hydrologiques mais aussi des prélèvements nécessaires aux besoins agricoles, industriels et domestiques.

Selon le deuxième rapport d'évaluation du GIEC (1995)[1], les cycles hydrologiques mondiaux vont évoluer sous l'influence des changements climatiques. La température globale augmentera, les sécheresses et les inondations seront plus fréquentes à certains endroits, les précipitations auront une intensité plus forte et une distribution annuelle plus restreinte. Ces changements affecteront la recharge et l'écoulement des eaux souterraines, modifiant les ressources hydriques régionales et la répartition géographique des zones humides.

Le problème de la durabilité des zones humides naturelles et cultivées se pose de façon cruciale, notamment dans les deltas, terres basses parfois densément peuplées et cultivées. Afin de comprendre comment le système hydro-sédimentaire d'une zone deltaïque répond aux conditions externes actuelles (variations climatiques, montée du niveau marin, modifications des apports sédimentaires, pression humaine), l'O.R.E. RESYST (Observatoire de Recherche en Environnement Réponses d'un système deltaïque aux forçages externes) est créé en Camargue. La Camargue est la plaine deltaïque du Rhône, fortement conditionnée par le comportement du fleuve, tant pour la géographie, la géomorphologie et l'hydrologie que pour la disponibilité de l'eau d'irrigation.

1. Le Groupe Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC) étudie divers aspects de l'article 2 de la Convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques (CCNUCC), dont la procédure de ratification a été ouverte lors du Sommet de la Terre à Rio en 1992.

1.1 Définitions des zones humides

1.1.1 Préliminaire : état des lieux des zones humides et définitions internationales

Des phénomènes d'origine naturelle ou humaine influent sur la superficie des zones humides selon des périodes variables. Parmi les phénomènes d'origine naturelle, la subsidence, les changements climatiques, les variations du niveau marin sont à longue période tandis que tempêtes et sécheresses sont à courte période. Les conséquences générales de l'activité humaine tendent à s'ajouter aux causes naturelles en ce qui concerne le réchauffement climatique global et l'élévation du niveau marin mais contribuent aussi directement à la régression mondiale de leur superficie. Les raisons de leur disparition sont diverses (Dugan, 1992) :

action humaine directe : drainage pour l'agriculture, canalisation des cours d'eau, construction de routes, de digues, exploitation minière (tourbes, graviers, ...) ;

action humaine indirecte : détournement de sédiments par les barrages, subsidence causée par l'extraction d'eaux souterraines et d'hydrocarbures, ...

Par exemple, les mangroves disparaissent en Asie et en Afrique (Turner, 1982), 54 % des zones humides des Etats-Unis ont disparu depuis la colonisation. Diverses initiatives soulignant le rythme de régression des superficies des zones humides, accentué depuis 1945, ont abouti à la convention internationale relative aux zones humides, dite Convention de Ramsar (1971)[2]. La définition des zones humides alors retenue est la suivante :"Les zones humides sont des étendues de marais, de fagnes, de tourbières ou d'eaux naturelles ou artificielles, permanentes ou temporaires, où l'eau est stagnante ou courante, douce, saumâtre ou salée, y compris des étendues d'eau marine dont la profondeur à marée basse n'excède pas six mètres". Cette définition internationale assez vague permet à chaque pays d'en proposer une version particulière, mais ne fait référence qu'à un seul critère : la présence de l'eau.

En 1987, la convention de Ramsar comptait 44 parties contractantes et 360 zones humides inscrites totalisant 22 millions d'hectares. En 1993, elle regroupait 77 pays et 621 sites, soit 38 millions d'hectares (Barnaud et al., 1994). La Convention de Ramsar adopte en 1990 la classification des zones humides la plus complète établie par Cowardin et al. (1979). Celle-ci est fondée sur les facteurs de salinité, de pH, de végétation spécifique, de fréquence et durée des inondations ainsi que sur la composition organique et minérale des sols. Elle évolue depuis 1979 aux Etats-Unis, complétée par Scott (1989) dans les domaines concernant les récifs coralliens et les zones humides artificielles.

2. Convention qui avait pour objectifs :

- d'améliorer la sensibilisation internationale aux valeurs des zones humides pour l'humanité ; épuration de l'eau, sources d'eau douce et de nourriture, réservoir de diversité végétale et animale, protection contre les tempêtes et contre les crues, stabilisation des littoraux, ... ;
- de trouver des solutions nationales et internationales aux problèmes posés par la pénurie d'eau douce ;
- d'attirer l'attention internationale sur le rythme de la disparition des zones humides – depuis 1900, environ la moitié des zones humides de la planète a été détruite.

1.1.2 Définition française des zones humides

La France reconnaît la convention de Ramsar en 1982, en devient partie contractante en 1986 et déclare les 85 000 hectares de Camargue comme première zone humide française d'intérêt international. Elle établit par ailleurs une autre définition nationale, qui prend en compte des points de vue scientifique et juridique parfois divergents. Cette définition fut retenue dans la loi sur l'eau de 1992, laquelle permet pour la première fois de considérer officiellement les zones humides comme espace à préserver : "On entend par zone humide les terrains, exploités ou non, habituellement inondés ou gorgés d'eau douce, salée ou saumâtre de façon permanente ou temporaire ; la végétation quand elle existe, y est dominée par des plantes hygrophiles pendant au moins une partie de l'année" (extrait de l'article 2 de la loi du 3 janvier 1992). Le régime hydrique et la végétation sont donc les deux critères juridiques à considérer pour identifier et caractériser les zones humides en France. Cette situation diffère de celle des Etats-Unis où les critères juridiques (mandatory technical criteria) sont au nombre de trois (hydrologie, hydromorphie du sol et végétation).

La loi française ne fait pas explicitement référence à l'hydromorphie du sol et au sol lui-même, considérant que l'hydrologie et la végétation suffisent à identifier et caractériser les zones humides juridiques. De plus, ceci permet de prendre en compte les zones humides alluviales sur substrats très filtrants qui ne présentent pas d'hydromorphie. Ceci permet également d'éviter le problème des zones humides modifiées par l'activité humaine qui ne répondent plus aux critères relatifs à l'hydrologie et à la végétation (marais drainés et mis en culture par exemple) mais dont les sols sont hydromorphes en profondeur.

1.2 Salinisation et hydromorphie des sols deltaïques

Deux phénomènes principaux, qu'ils soient saisonniers ou permanents, affectent les sols des deltas.

La salinisation induite par l'évaporation des eaux de nappe menace les deltas du Mékong, du Nil, du Sénégal, du Rhône...Une des voies de lutte est la pratique de cultures irriguées comme la riziculture. Les sels sont ainsi dissous par l'eau d'irrigation et les phénomènes d'évaporation des eaux de nappe limités. Une salinisation secondaire peut apparaître par évaporation de l'eau d'irrigation dans des conditions de confinement et par mobilisation des sels solubles vers les horizons cultivés.

L'hydromorphie est causée par les conditions naturelles et la gestion de l'eau induite par les pratiques agricoles. D'après Duchaufour (1997), "les sols hydromorphes sont caractérisés par des phénomènes de réduction ou de ségrégation du fer, liés à une saturation temporaire ou permanente des pores par l'eau, provoquant un déficit prolongé en oxygène". Le fer ferreux est soluble et migre. Il peut précipiter sous forme d'hydroxydes mixtes Fe(II)-Fe(III) tels que la fougérite, ou former localement des taches ou concrétions rouille d'oxy-hydroxydes de ferrihydrite, goethite ou lépidocrocite. Les alternances aérobiose/anaérobiose induites par les modifications d'aération s'observent visuellement et se traduisent de deux manières différentes dans le profil pédologique. Dans le cas de sols à nappe peu profonde, réductrice, à faible battements, situés dans des zones alluviales ou littorales, des sols hydromorphes à gley ou gleysols se développent. Lorsque les battements de la nappe sont forts et les eaux peu réductrices, éventuellement avec l'introduction d'eaux oxygénées, l'horizon de gley n'est pas seulement verdâtre ou

bleuâtre, mais montre des taches rouille causées par l'oxydation de Fe(II) sous forme de lépidocrocite voire de ferrihydrite ou de goethite (Cornell et Schwertmann, 1996), parfois le long de conduits racinaires (Soulier et al., 1994). L'horizon de gley contient de la fougérite (Trolard et al., 1996, 1997), minéral bien cristallisé et stable dans les milieux modérément réducteurs et contrôlant les chimies du fer (Bourrié et al., 1999) et du magnésium (Refait et al., 2001). Le couple Fe(III)/Fe(II) y a un rapport Fe(III)/Fe_{total} variant entre 1/3 et 2/3 (Bourrié et al., 1999).

Pour observer le développement de l'hydromorphie dans un sol, le régime d'inondation ou de saturation n'est pas une condition suffisante. Il faut également une nappe d'eau en conditions réductrices (restriction des sources d'oxygène) et des conditions biologiques et biogéochimiques[3,4] :

- présence de matière organique fournissant des substrats labiles de carbone ;
- conditions de température permettant l'activité de la microflore ;
- présence d'éléments susceptibles de changer d'état d'oxydo-réduction et d'enregistrer ces changements (Trolard et al., 1998).

L'engorgement des sols favorise le développement de conditions réductrices modifiant la spéciation et les processus de mobilisation/immobilisation et transferts des éléments chimiques de la nappe. Les processus de mobilisation et d'immobilisation des éléments dans les sols hydromorphes concernent les réactions de dissolution/précipitation et de désorption/adsorption.

1.3 Les réactions de dissolution/précipitation

L'évolution de la composition chimique des eaux naturelles est due essentiellement à trois phénomènes : la dissolution de minéraux, la précipitation d'autres minéraux et la concentration par évaporation. Pour tout minéral, la dissolution dans l'eau est représentée formellement par une réaction entre le minéral et la solution. En fonction en particulier du pH, du potentiel d'oxydo-réduction et de l'alcalinité, toute dissolution provoque un réarrangement de la distribution des ions, entraînant éventuellement la précipitation d'autres minéraux. La dissolution cesse quand la solution est sur-saturée par rapport au minéral considéré.

Les réactions d'équilibre homogène, qui ne font intervenir que des espèces minérales en solution, se distinguent des réactions hétérogènes qui font intervenir, en plus des espèces dissoutes, des phases solides ou gazeuses (Allègre et Michard, 1973).

Les conditions acido-basiques

Les interactions acides-bases dépendent du transfert de protons. Les réactions acido-basiques résultent principalement de la dissociation d'acides minéraux et organiques divers se trouvant dans la solution du sol. Elles sont très rapides.

3. Duchaufour (1997) signale que certains sols alluviaux dont la nappe superficielle subit de fortes fluctuations ne sont pas considérés comme hydromorphes, car l'eau y circule rapidement et ne s'appauvrit pas en oxygène, et n'est donc pas réductrice.

4. Un autre cas particulier d'hydromorphie est celui des zones humides et froides ; les sols se caractérisent alors par l'accumulation de matières organiques non décomposées en raison d'une part des conditions anaérobies qui y règnent et d'autre part, des températures trop froides empêchant la minéralisation de la matière organique fraîche, qui s'accumule dans les dépressions tourbeuses et les tourbières.

Pour illustrer ces conditions, le système carbonaté, fondamental dans le milieu naturel, est approprié. Il convient de différencier les systèmes ouverts qui permettent un échange de matière avec l'environnement (par exemple une eau en contact et en équilibre avec la phase gazeuse) et les systèmes fermés, qui ne permettent aucun échange de matière. Dans le cas d'un système ouvert, les eaux de surface en contact avec l'atmosphère contiennent du CO_2 dissous. A l'équilibre, il existe une relation entre la concentration de H_2CO_3 dans l'eau et la pression pCO_2 du gaz dans l'atmosphère.

$$CO_{2gaz} \rightleftharpoons CO_{2dissous} \ (+ \ H_2O) \rightleftharpoons H_2CO_3$$

La loi de Henry permet d'écrire la relation entre la concentration en H_2CO_3 dans l'eau et la pression pCO_2 du gaz dans l'atmosphère :

$$[H_2CO_3] \ / \ pCO_2 = \alpha$$

α dépend de la température et $\alpha = 10^{-1,46}$ à 25°C. En milieu ouvert, pour une eau en équilibre avec l'atmosphère à 25°C, $[H_2CO_3]$ est une constante à partir de laquelle les teneurs en HCO_3^- et CO_3^{2-} sont calculées :

$H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$, $pK_{A1} = 6{,}36$
$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$, $pK_{A2} = 10{,}33$

Un paramètre conservatif important, l'alcalinité de la solution, est la mesure du déficit en protons (alc > 0) ou de l'excès de protons (alc < 0) de la solution par rapport à une solution de sel neutre (alc $= 0$) (Stumm et Morgan, 1970 ; Bourrié, 1976). Selon Bourrié et al. (1994), l'alcalinité d'une solution est le concept fondamental qui permet de discuter des équilibres acides-bases, de calculer la pCO_2 équilibrante de l'atmosphère du sol et d'interpréter ou de prédire les variations de pH d'une solution, son agressivité et son pouvoir tampon. Le pouvoir tampon (Bourrié, 1976) est la variation d'unité de pH conséquente à l'augmentation Δx d'acide fort ou de base forte ajouté. Plus cette variation de pH est faible et plus la solution sera tamponnée. Le pouvoir tampon acido-basique d'un sol est aussi défini comme sa capacité à résister à un changement d'acidité suite à des variations d'acides forts ou de bases fortes.

Les voies de production de protons dans les eaux de nappe sont nombreuses : la respiration de la microflore, impliquant la dynamique de l'azote, du soufre et du carbone, et l'excrétion par les racines des plantes. Les réactions d'oxydo-réduction fournissent également une grande quantité de protons, en particulier lors de la formation d'oxydes (de fer, de manganèse). Des flux de protons proviennent également de certaines néoformation de minéraux et de sources atmosphériques.

A l'inverse, l'altération par hydrolyse des minéraux carbonatés ou silicatés, ainsi que la réduction des oxydes, consomme des protons. Par exemple, dans le système carbonaté, l'altération d'une kaolinite s'écrit :

$$\begin{cases} Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 6 \ H^+ \rightleftharpoons 2 \ Al^{3+} + 2 \ H_4SiO_4 + H_2O \\ CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \end{cases}$$

Le bilan des réactions s'écrit donc :

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 6 \ CO_2 + 5 \ H_2O \rightleftharpoons 2 \ Al^{3+} + 2 \ H_4SiO_4 + 6 \ HCO_3^-$$

L'altération consomme du CO_2.

Les variations de pH modifient la spéciation des éléments en trace (Collectif, 1998). Les oxydes au sens large (oxydes, hydroxydes, oxy-hydroxydes) se forment à partir de nucléation et de condensation en solution, et de croissance cristalline. Le minimum de solubilité des hydroxydes est très bas ($< 10^{-7}$ M) et situé à pH $>$ 8,5 pour Cd, Zn, Cu, Ni et Cr(III) ; il est nettement plus haut pour Pb (10^{-6} M à pH = 9,2).

Les conditions d'oxydo-réduction et le rôle des micro-organismes

La mobilité des éléments en traces est influencée par les réactions d'oxydo-réduction selon trois voies (Collectif, 1998) :

- un changement du degré d'oxydation de l'élément trace ;
- des changements d'état d'oxydation d'éléments se liant avec l'élément en trace pour former un complexe soluble ;
- la formation ou dissolution de phases porteuses de l'élément trace (oxydes de fer et de manganèse).

Les réactions d'oxydo-réduction sont la source d'énergie des organismes vivants, et couplent différents cycles biogéochimiques (O, C, N, S, Fe, Mn, ...). Dans les sols saturés, les microorganismes aérobies consomment l'oxygène. L'oxygène venant à manquer, la microflore anaérobie facultative puis anaérobie stricte se développe (Berthelin, 1982) et utilise d'autres accepteurs d'électrons que l'oxygène comme le fer et le manganèse. Les oxydes de fer et de manganèse sont alors déstabilises, Fe^{2+}, Mn^{2+} et les éléments traces métalliques associés se trouvent libérés dans le milieu (Berthelin, 1982, 1988 ; Lovley, 1993 ; Berthelin et al., 1994 ; Bousserrhine, 1995 ; Ehrlich, 1996). Ceci entraîne une diminution du potentiel d'oxydo-réduction.

Les réactions d'oxydo-réduction entre une phase solide et une phase aqueuse étant hétérogènes, elles ne peuvent pas être classées selon leur potentiel standard, où le rapport des activités des espèces chimiques est égal à 1 (diagramme de Pourbaix). De plus, dans les eaux naturelles, le rapport des activités est différent de 1. Pour cette raison, un pH pour lequel le rapport des activités des espèces réduites et oxydées est supérieur à un seuil critique, est choisi comme pH de référence (pH = 7)(Sposito, 1981).

Dans le cas de réactions homogènes, le rapport des activités des espèces réduites et oxydées est 10^6 ; dans le cas de réactions hétérogènes, l'activité de la phase aqueuse est supérieure à 10^{-7}. A pH égal à 7, Sposito (1981) définit trois domaines d'état de réduction du sol : le domaine I caractérise un sol modérément réduit, où le pe[5] est supérieur à 2, le domaine II correspond à un sol réduit avec -2 $<$ pe $<$ 2 et le domaine III de sol très réduit défini par un pe inférieur à -2.

1.4 Les réactions d'adsorption et de désorption

Les éléments en trace contenus dans les phases solides porteuses (argiles, oxydes) sont libérés lors de la dissolution de ces phases.

1.4.1 Immobilisation par co-précipitation

Les éléments en trace peuvent entrer en substitution ou en insertion dans les réseaux cristallins ou s'adsorber par simple échange d'ion ou par chimisorption sur les surfaces

5. pe = -log(e^-), avec (e^-) l'activité des électrons, et pe = Eh/0,059 à 25°C et 1 bar

minérales. Les oxydes de fer et d'aluminium ainsi que les argiles sont les phases porteuses dominantes des éléments traces cationiques.

1.4.2 Mobilisation ou immobilisation par réaction aux interfaces

Les éléments traces peuvent interagir avec les groupements de surface et conduire à la formation de complexes de sphère interne ou de sphère externe. Ces groupements se dissocient avec l'augmentation du pH (Collectif, 1998).

1.5 Intérêt d'une étude en continu et *in situ*

L'étude en continu *in situ* des paramètres physico-chimiques des nappes d'eau permet de mettre en évidence la mobilité des éléments et, éventuellement, les prélèvements par les plantes. Les processus de mobilisation/immobilisation sont généralement soumis aux variations journalières de température qui influent sur la nutrition de la plante et l'activité bactérienne. Peu d'études ont été menées en milieu naturel, et la plupart ne considère que quelques facteurs. En particulier, Ponnamperuma et al. (1967) ont décrit l'évolution des processus d'oxydo-réduction en proposant un contrôle par un hydroxyde ferroso-ferrique des eaux dans les rizières. L'étude de la salinisation des sols ne prend pas en compte les réactions d'oxydo-réduction (Condom, 2000 ; Godin, 1990) tout en suggérant qu'elles aient un rôle prépondérant. Favre (2000) s'intéresse particulièrement à l'horizon submergé de surface en montrant les propriétés de réactivité des argiles évoluant sous l'action de la réduction des formes du fer au cours de la culture. Elle suppose la présence de fougérite sans pouvoir le démontrer.

Deux études ont, en revanche, considéré l'importance d'effectuer des analyses chimiques à haute fréquence pour étudier l'évolution journalière de certains paramètres. Loyer et al. (1982) ont montré que toutes les évolutions biologiques, observées au cours de la saison de culture et de la journée dans une parcelle de riz, sont reliées à des variations de paramètres physico-chimiques mesurés *in situ*, en particulier à celles du potentiel d'oxydo-réduction. Ils ne présentent en revanche pas de données chimiques complètes à un pas de temps journalier. Boivin et al. (2002) ont mené pendant trois ans sur un pas de temps de dix jours une étude géochimique complète de l'horizon de surface de rizière au Sénégal. Celle-ci a permis de conclure sur l'évolution à long terme du milieu. Toutefois, les données thermodynamiques utilisées (log K) sont aujourd'hui révisées et l'aspect des transferts vers la nappe souterraine n'est pas traité.

Ces études ne considèrent donc pas en même temps les facteurs temporels ou spatiaux de l'évolution d'un milieu.

1.6 Objectifs et plan de l'étude

Les alternances aérobie/anaérobie des sols, qu'elles soient induites naturellement ou par les pratiques agricoles, engendrent des modifications rapides des contrôles géochimiques (Féder, 2001). L'objectif de ce travail est d'étudier la mobilité des éléments dans les sols hydromorphes en s'intéressant aux processus qui régissent les équilibres géochimiques des eaux. Ceux-ci sont déterminés à partir d'une acquisition en continu

in situ des paramètres physico-chimiques. L'impact des alternances aérobie-anaérobie, liées au cycle annuel d'irrigation ou à des pluies orageuses, est analysé à haute fréquence dans les eaux de la nappe superficielle et de la lame de submersion en contact avec l'atmosphère, submergeant le sol pour permettre le développement du riz.

La méthodologie utilisée vise à prendre en compte les différents aspects du système, qui peut être considéré comme un réacteur biogéochimique à cinétiques variables où l'activité biologique détermine les conditions d'oxydo-réduction et évolue avec les conditions du milieu. Elle inclut différentes échelles de temps et d'espace. En particulier, la méthodologie à haute résolution, fondée sur des mesures physico-chimiques horaires des eaux de nappe permet de montrer précisément l'influence d'événements ponctuels ou cycliques sur le milieu.

Dans la première partie, le cadre général camarguais, le matériel et les méthodes utilisés sont présentés.

Dans la seconde partie, des données géophysiques permettent de localiser géographiquement l'unité géomorphologique sur laquelle les sols cultivés se développent et de déterminer le degré de minéralisation des eaux qui y circulent. Les données pédologiques acquises montrent les principales différences entre sol cultivé et sol non cultivé dans une même zone. Enfin, les transferts affectant le sol cultivé sont abordés en s'intéressant en particulier à trois éléments dans le système nappe-sol-plante, la silice, le fer et le plomb, pour illustrer les dynamiques annuelles conditionnées par les pratiques agricoles. Ces résultats acquis de façon statique dans le temps mais à différents endroits mènent à une première conclusion sur l'impact des pratiques d'irrigation sur la pédogenèse.

Dans la troisième partie, les variations aérobie/anaérobie dans les sols à nappe peu profonde sont étudiées, à travers l'étude des conséquences des pluies et de l'irrigation sur la mobilité des éléments dans les sols. L'étude physico-chimique se fait en deux endroits distincts, à différentes périodes culturales et à un pas de temps horaire.

La mobilité des éléments est d'abord étudiée dans la nappe superficielle d'un sol de friche non cultivée. La même méthodologie est ensuite appliquée dans la nappe superficielle d'un sol de rizière cultivé, en période non irriguée puis en période irriguée.

Enfin, l'étude physico-chimique de la solution est réalisée dans l'horizon submergé et cultivé où se développe le riz.

Ceci aboutit à une détermination cinétique et thermodynamique de la dynamique des processus contrôlant les équilibres minéraux/solution. Le lien est fait entre phase aqueuse et phase solide.

L'étude ne suit donc pas une unité de lieu, de temps et d'action. Elle comporte une interprétation de mesures faites en différents lieux et à différents pas de temps.

Première partie

Cadre et techniques d'étude

Chapitre 1

Le cadre régional : la Camargue

La Camargue est la plaine deltaïque du Rhône, modelée par les divagations et les ramifications du fleuve et par l'action de la mer. La plus grande zone humide de France subit les contraintes hydrologiques et sédimentaires exercées par le Rhône, qu'elles soient héritées ou actuelles. La salinisation des sols est la principale conséquence de la dynamique hydrosaline du delta, sous l'influence du climat et de l'activité humaine. Afin de limiter les phénomènes d'évaporation et de salinisation, l'irrigation est pratiquée ; une vaste partie de la Camargue est aménagée pour la culture du riz irrigué depuis une quarantaine d'années.

1.1 Contexte géologique et géographique camarguais

Le delta du Rhône est une zone complexe dont l'édification date de l'Holocène.

1.1.1 Géologie du delta du Rhône

La phase anté-Holocène

Les structures du delta du Rhône ont été essentiellement acquises lors des orogenèses tertiaires. La première phase de compression est associée à l'orogenèse pyrénéenne, qui entraîne la création de dépressions à l'est de l'actuel delta. Celles-ci seront les emplacements des futurs fossés d'effondrement créés durant la phase de distension de l'Oligocène (figure 1.1). L'Eocène supérieur se caractérise en Basse Provence par un plissement de la couverture mésozoïque formant les Alpilles. La période de distension de l'Oligocène met en place de grands fossés d'effondrement NE-SW, qui orienteront en Camargue le système fluvial rhodanien actuel ; dans le fossé le plus important proche de la faille de Nîmes, 4 000 mètres de sédiments marno-calcaires se déposent (Arthaud et al., 1980). Au Miocène moyen, la mer envahit l'ensemble de la Basse Provence rhodanienne et dépose des molasses. La phase orogénique alpine du Miocène supérieur déforme les Alpilles. Au Pliocène inférieur, les marges exondées de la Provence sont intensément ravinées lors de la crise évaporitique du Messinien (Clauzon et al., 1987) et les fleuves Rhône et Durance incisent fortement. La remise en eau du bassin méditerranéen remblaie ces incisions. Après le Pliocène, la déformation globale de la basse vallée du Rhône est faible. A partir de 1,8 Ma, l'instabilité climatique affecte fortement la morphogenèse. La Crau, cône de déjection de la Durance, se met en place au Pléistocène (Villafranchien) avec une pente de 1% vers le Sud-Ouest, d'épaisseur variant entre 70 et 10 mètres du Nord-Est vers le Sud-Est. Globalement, la première nappe du cône forme la vieille

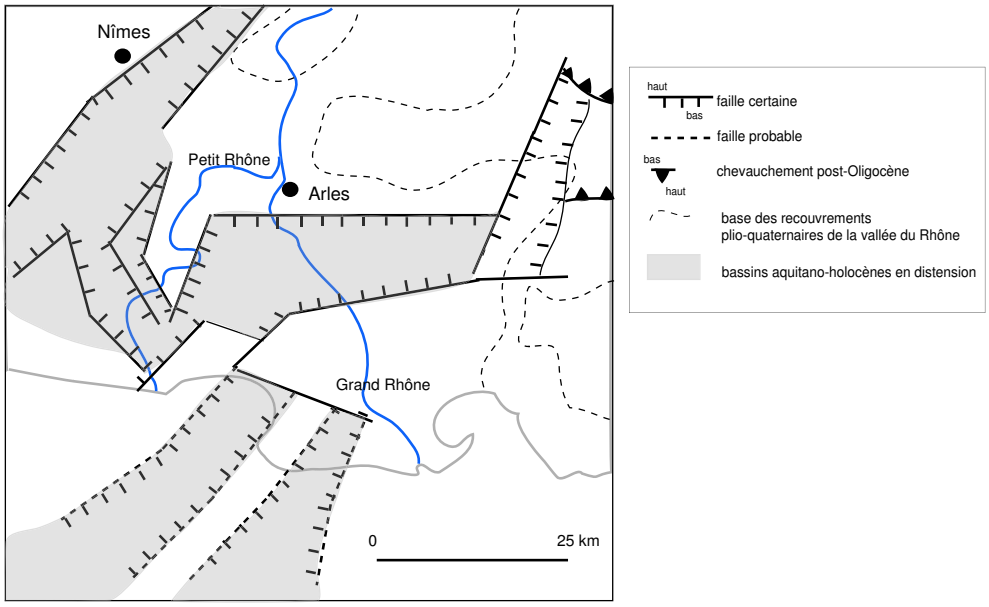

FIG. 1.1 – *Carte des structures post-pyrénéennes, d'après Arthaud et al. (1980).*

Crau tandis que les suivantes constituent la jeune Crau. Le toit du Pléistocène présente une paléotopographie contrastée.

La construction holocène

La construction holocène du delta résulte d'interactions entre dynamiques fluviatile et marine. Globalement, un prisme sablo-limoneux d'origine marine et lagunaire se met en place à partir de 18 000 B.P., dépassant 20 m d'épaisseur au sud du delta. Vers 9 000 - 8 500 B.P., le rivage se situe sur la rive nord actuelle de l'étang de Vaccarès. Suite à un arrêt de la transgression, tourbes et étangs saumâtres apparaissent vers 8 000 B.P.. En arrière du rivage, des lagunes saumâtres ou douces sont alimentées par des apports détritiques.

La remontée du niveau marin ralentissant vers 8 000 - 7 500 B.P., le trait de côte prograde vers le Sud et un puissant cordon littoral se développe. Le Rhône édifie des bourrelets alluviaux et rejoint la mer à travers des zones d'étangs. Un grand étang salé se développe favorisé par l'accélération de la vitesse de remontée du niveau marin causant des ruptures du cordon littoral.

Entre 8 000 - 6 500 B.P., le Rhône de Saint-Ferréol constituerait la branche principale du fleuve dans la plaine deltaïque.

A partir de 6 500 B.P., les apports fluviatiles progradent et le fleuve divague sur la plaine deltaïque émergée (L'Homer et al., 1981 ; Arnaud-Fassetta, 1998), avec de nombreux changements de cours et trois digitations majeures (Saint-Ferréol, Albaron et Ulmet, figure 1.2). La progradation des différents lobes est fonction de l'abondance et la grossièreté des apports solides, en relation d'une part avec les variations climatiques et les activités humaines dans les bassins versants, et d'autre part avec la vitesse de montée du niveau marin (Provansal et al., 2003). A l'Ouest, le bras de Saint-Ferréol édifie un lobe puissant à partir de 4 000 ans B.P. (Vella, 1999). La figure 1.3 présente une coupe Nord-Sud actuelle montrant la géomorphologie du delta du Rhône à l'époque romaine passant par le chenal de Saint-Ferréol et en particulier sur le site de l'étude (Pons et al., 1979). Le bras serait resté navigable pendant le haut Moyen-Age (Stouff

(1993) cité par Arnaud-Fassetta (1998)) ; au début du Xe siècle, son débit est supérieur à celui du Rhône d'Ulmet. L'activité du bras aurait cessé à partir du XIVe siècle.

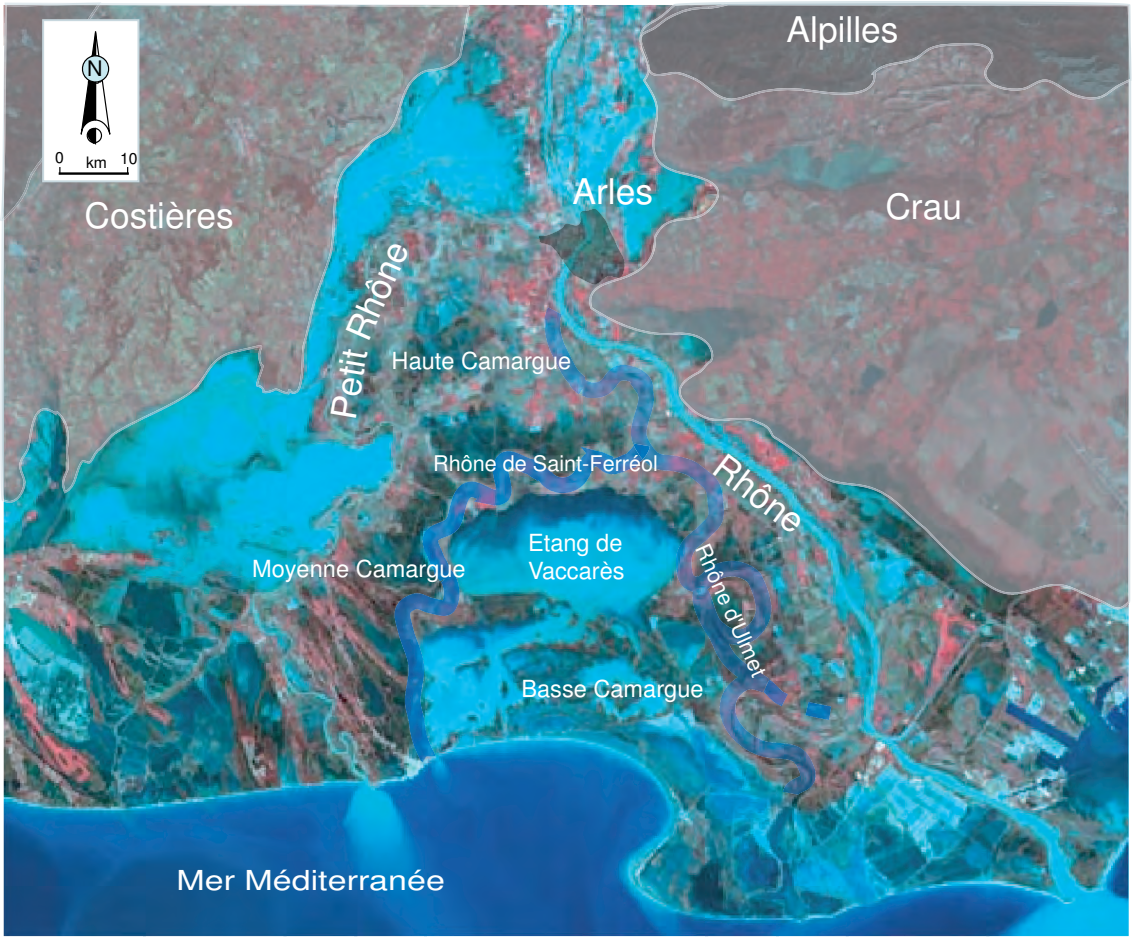

FIG. 1.2 – *Carte de Camargue, avec les fleuves et paléochenaux ainsi que la localisation des reliefs d'après l'image satellite prise par SPOT le 07/12/2003, jour d'inondations, fourni par Spot Images.*

1.1.2 Géographie et géomorphologie actuelles du delta du Rhône

Le delta du Rhône actuel regroupe l'ensemble des terres alluviales situées en aval de Beaucaire-Tarascon, la rive gauche se prolongeant jusqu'à Fos-sur-Mer, la rive droite jusqu'au Grau-du-Roi, sur une surface de 150 000 hectares (figure 1.2). Les limites naturelles du delta sont formées par :

- les terrasses rhodaniennes anciennes de la Costière du Gard en rive droite ;
- la chaîne des Alpilles et les sédiments duranciens de la Crau en rive gauche.

Le Rhône se scinde en deux bras en amont d'Arles. Le premier par la longueur est le petit Rhône, long de soixante kilomètres, coulant vers l'Ouest puis le Sud-Ouest et rejoignant la mer près des Saintes-Maries-de-la-Mer. Le second est le Grand Rhône, long de cinquante kilomètres, qui coule vers le Sud-Est et se jette en mer au niveau de Port-Saint-Louis. Le delta est subdivisé en trois unités :

- la Camargue entre les deux bras du Rhône, de 75 000 ha, elle-même sous-divisée en Haute, Moyenne et Basse Camargue ;

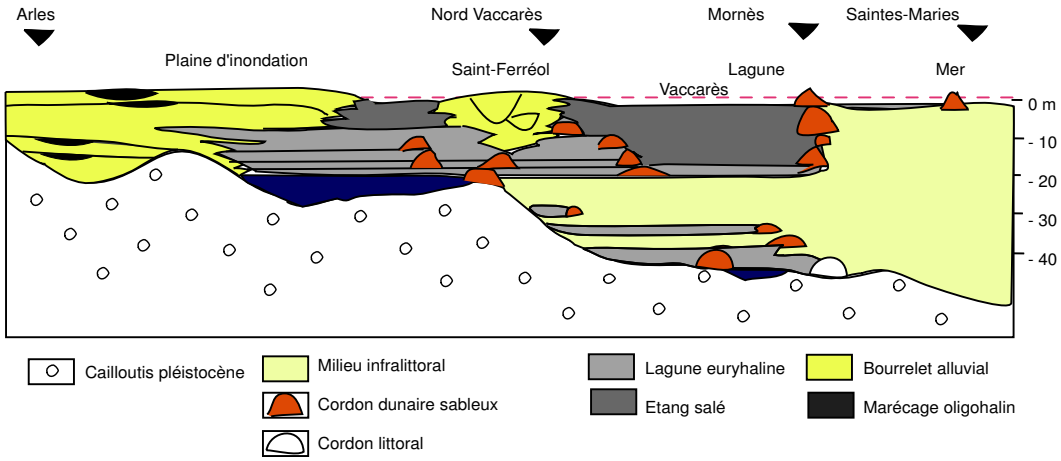

FIG. 1.3 – *Coupe Nord-Sud montrant la géomorphologie du delta du Rhône à l'époque romaine d'après Pons et al. (1979) et l'organisation des différentes unités sédimentaires du delta.*

- la Petite Camargue en rive droite du Petit Rhône ;
- la plaine de Tarascon.

L'altitude du delta atteint six mètres au Nord et diminue vers le Sud. La pente est très faible, voisine de 0,27 ‰ (Heurteaux, 1969) en Haute Camargue, tandis qu'elle varie autour de 0,07 ‰ en Basse Camargue, où les nombreuses dépressions sont souvent inférieures au 0 NGF autour de l'étang de Vaccarès (6 500 hectares). Les bourrelets alluviaux limitent au Nord cette partie d'étang et de marais, et constituent, avec les levées de berges actuelles, les reliefs du delta de Haute et Moyenne Camargue.

Il apparaît donc deux unités morphologiques distinctes. Haute et Moyenne Camargue semblent protégées des remontées du sel, tandis qu'en Basse Camargue, des dépôts de sels en surface du sol sont observables. La disposition des cultures camarguaises est liée à la géomorphologie du delta. En Haute et Moyenne Camargue, des rizières sont aménagées sur les bourrelets fluviatiles (30 000 hectares de cultures), tandis qu'en Basse Camargue, étangs (16 000 hectares), sols salés (19 000 hectares) et salines industrielles s'étendent (Marinos, 1969). Dans une zone de si faible altitude, les conséquences de la remontée du niveau marin peuvent s'avérer multiples, depuis la disparition des terres (Sabatier et Provansal, 2002) jusqu'à la salinisation des sols par avancée du biseau salin.

1.2 Climat, hydrogéologie et pédologie du delta

1.2.1 Le climat camarguais

Le climat méditerranéen classique (pluies et orages au printemps et à l'automne, été très sec et chaud) s'exprime de façon particulière en Camargue car l'absence de relief, ou d'obstacles aux vents en fait une des régions les plus sèches de France. Prise entre les vents de mer (Est et Sud-Est) et les vents descendant le couloir rhodanien (le Mistral du Nord-Ouest), la région ne compte que quatre-vingt jours de calme par an en moyenne. Les vents de mer apportent épisodiquement humidité et précipitations. Le mistral, froid et sec, souffle toute l'année, mais particulièrement d'octobre à avril, à une vitesse moyenne de 18 m/s, allant jusqu'à 35 m/s. Il représente 84 % des vents modérés

et 90 % des vents violents. Il provoque en outre une diminution des températures atmosphériques et de l'humidité de l'air. Ceci accroît l'évaporation et favorise les remontées par capillarité de la nappe superficielle. Les précipitations sont d'environ 600 mm par an, avec une forte variabilité mensuelle et interannuelle ; le déficit hydrique naturel en Moyenne Camargue se produit de mars à septembre, pouvant atteindre 200 mm par mois d'été (Chauvelon, 1996).

1.2.2 Influence des conditions climatiques sur le volume d'eau du Rhône introduit en Camargue

Les introductions d'eau du Rhône par pompage sont dépendantes du climat et de l'extension des surfaces rizicoles, la pluviosité influant directement sur les pompages dans le Rhône. Les années humides sont marquées par un déficit de l'évaporation et de l'infiltration alors qu'elles assurent un arrosage naturel important. En revanche, les années sèches ont l'effet inverse (Heurteaux, 1992). Dans les deux cas, le déficit hydrique des mois d'été reste important. Celui-ci, calculé par la différence entre les lames d'eau précipitée et évaporée sur les surfaces d'eau libre, est en moyenne de 0,64 mètres ; l'évaporation et les pluies représentent une lame d'eau variant respectivement entre 0,72 et 0,87 mètre et entre 0,04 et 0,37 mètre (Heurteaux, 1992). Les pluies déterminent surtout le débit des surverses et l'approvisionnement en eau des marais et étangs alimentés par les colatures rizicoles.

1.2.3 Hydrogéologie du delta

Griolet (1972) a mis en évidence deux aquifères en Camargue (figure 1.4), et suggère que leurs communications sont très limitées :

- le plancher hydrogéologique imperméable est constitué essentiellement des cailloutis villafranchiens, premier niveau aquifère, appelé la nappe profonde des cailloutis ;
- les sédiments holocènes forment le second aquifère, séparés du premier par un niveau tourbeux, appelé nappe superficielle.

La nappe profonde des cailloutis

Trois points importants permettent de caractériser cet aquifère profond. D'abord, des failles mettent en contact les cailloutis et les terrains alluvionnaires plus récents peu perméables, ce qui interromprait localement l'écoulement général de la nappe vers le Sud (Astier, 1970). Ensuite, la nappe profonde, dont les hypothèses concernant son alimentation sont encore à vérifier, est séparée de la nappe superficielle par un niveau tourbeux. Enfin, la salinité des eaux est très variable. Au Nord-Est, la nappe est lentement alimentée par des eaux rhodaniennes tandis qu'au Sud-Ouest, elle est alimentée faiblement mais rapidement à travers un niveau sableux en contact avec la surface. Les eaux d'alimentation se mélangent à des eaux salées à très salées qui ne sont pas de l'eau de mer actuelle. Paul (2004) montre que les eaux de la nappe profonde sont issues d'un mélange d'eau douce provenant de la Crau ou du Rhône, d'eau de mer pénétrant sous forme de biseau salé jusqu'au nord de l'étang de Vaccarès ainsi que d'eau de nappe fossile.

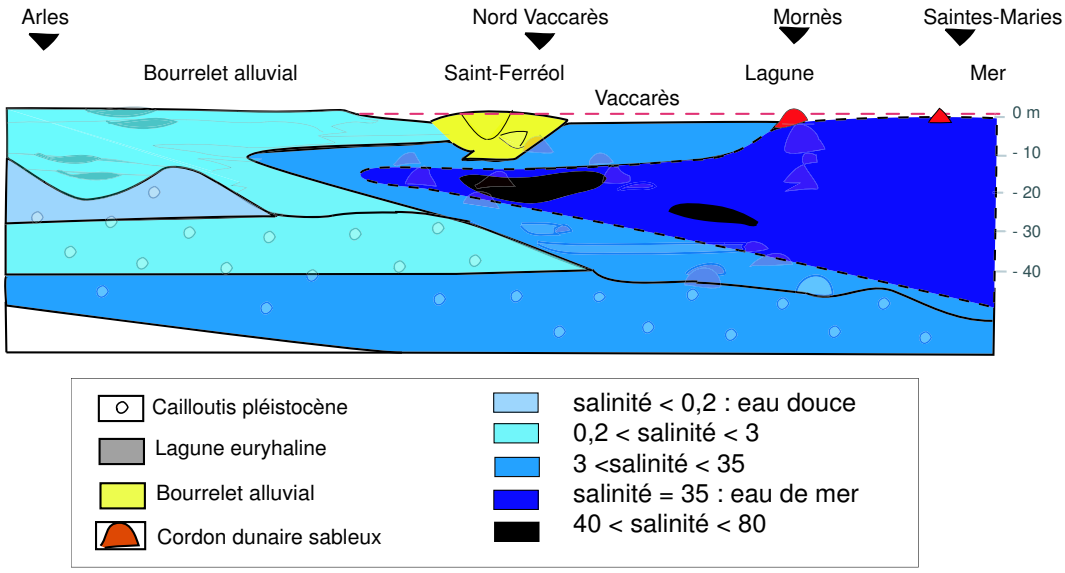

FIG. 1.4 – *Différents aquifères caractérisés par leur salinité surimposés sur la coupe Nord-Sud de la figure 1.3, modifié d'après Astier (1970).*

La nappe superficielle

Les sols qui constituent l'aquifère superficiel sont hétérogènes et de faible perméabilité. L'alimentation se fait par les précipitations, mais aussi par le ruissellement provenant des reliefs des Alpilles et de la Crau et les infiltrations du Rhône, ainsi que par l'irrigation. Les paléochenaux de remplissage sableux sont des zones de circulation préférentielle des eaux du Rhône. Cependant, les circulations hydrologiques latérales sont limitées par la faible porosité des sédiments holocènes (Astier, 1970). La nappe n'est pas une entité continue mais une somme de petits aquifères plus ou moins indépendants. Les zones basses, bassins d'évaporation indépendants très peu perméables sont constituées d'eaux salées tandis que dans les zones hautes des bourrelets, elles sont saumâtres à douces. Les eaux s'écoulent difficilement entre les deux zones (Ambrosy, 2003).

En général, la salinité de l'eau varie entre 0,1 et 200 ‰ ; l'eau évolue depuis un pôle d'eau douce du Rhône vers un pôle d'eau résiduelle d'évaporation, chloruré sodique. Les signatures isotopiques des eaux de la nappe superficielle camarguaise montrent le rôle prédominant des apports d'origine rhodanienne (Ambrosy, 2003). Le niveau piézométrique de la nappe est souvent très proche de la surface. Ceci, ajouté à une forte évaporation, conduit à la précipitation de sels dans la partie supérieure du sol. Paul (2004) distingue deux types de régimes ne présentant pas de connexions :

- au nord de l'étang de Vaccarès, le régime de la nappe est contrôlé par des apports massifs d'eau du Rhône (provenant de l'irrigation des cultures), la salinisation est faible (notamment sur les bourrelets alluviaux) à modérée ;
- au sud-est de l'étang, un régime à l'état naturel soumis à des apports météoriques et à de forts phénomènes d'évaporation ; une évaporation poussée et la lenteur des fluides (gradient de pente proche de 0) créent une nappe sursalée, et ainsi une salinisation progressive des sols, générant des paysages halomorphes.

Toutefois, Godin (1990) a montré que la salinité des eaux de Basse Camargue a tendance à diminuer tandis que celle des eaux de Haute Camargue (les zones agricoles) augmente. Les zones de pertes de la nappe superficielle ne sont pas connues. Il n'existe

pas d'indices permettant de montrer que la nappe superficielle alimente la nappe profonde. La seule perte semble donc être due à l'évaporation.

Enfin, depuis le milieu du XIXe siècle, le système camarguais est artificialisé. Les deux bras du Rhône furent endigués, comme le front de mer, puis un important réseau d'irrigation et de drainage fut mis en place. Ceci eut pour conséquence majeure de transformer l'étang de Vaccarès, encore marais temporaire traversable à pied en été dans les années soixante, en un étang permanent dont la profondeur atteint 2 mètres. Sa salinité est fonction des entrées d'eau douce et d'eau de mer au Sud pour les besoins de l'industrie saline. Les variations piézométriques du niveau des nappes superficielles voire profondes sont tributaires du niveau d'eau de l'étang de Vaccarès et du Rhône (Heurteaux, comm. pers.).

1.2.4 Pédologie du delta

Les sols de Camargue (Carte pédologique d'Arles, Bouteyre et Duclos (1994)) appartiennent à des groupes pédologiques caractérisés par leur origine fluviale (groupes issus des sédiments déposés par les paléochenaux) et leur altitude, qui conditionne la profondeur et l'apparition progressive de la salinité de la nappe superficielle. Ils s'échelonnent depuis les fluvisols calcaires, les fluvisols à horizon gleyique à caractère réductimorphique, les fluvisols à horizon gleyique à caractère réductimorphique et salique, les gleysols des dépressions palustres et enfin les gleysols saliques.

Ils sont essentiellement soumis à l'hydromorphie et la salinisation, régulées par l'activité humaine (agriculture, irrigation, industrie salinière) sous l'influence naturelle du fleuve et de la mer (vent, pluie, évaporation, crues, houle marine). La salinisation des sols implique la perte de ces sols pour l'agriculture car les céréales, le blé en particulier, ne supportent pas le sel. L'importance d'une culture irriguée par submersion comme le riz est toute trouvée dans un tel environnement.

1.3 Ecologie du riz

Le Riz est une graminée en C_3 [1], monocotylédone évoluée, annuelle et autogame. C'est la seule de toutes les céréales cultivées qui soit réservée exclusivement à l'alimentation humaine, constituant la principale source de calories pour la moitié de la population mondiale. Cette graminée a une extension géographique depuis 53° latitude nord à 40° latitude sud, de 0 à 2400 m d'altitude. 145 millions d'hectares sont des rizières, soit 11 % des terres arables, dont 90 sont en Asie du sud et du sud-est. La riziculture irriguée représente 50 % des surfaces agricoles, produisant 75 % de la production totale de riz.

Il existe 25 espèces du genre Oryza dont 2 sont cultivées (*Oryza sativa* en Asie et *Oryza glaberrima* en Afrique). Trois grands types morphologiques sont cultivés : Javanica, Indica et Japonica en Europe. Dans les pays méditerranéens, *Oryza sativa* type *japonica* est cultivé sur 1 500 000 ha, principalement dans les deltas, permettant ainsi la mise en valeur de terres hydromorphes salées. La croissance du riz dans l'eau est

1. Le CO_2 absorbé par les stomates est associé à une molécule à cinq carbones (C_5), le ribulose diphosphate ou RuDP. Grâce à une enzyme spécifique à cette réaction, la rubisco, la réaction aboutit à la formation de deux acides phosphoglycériques (APG), molécules à trois carbones (C_3), transformés ensuite en trioses. Un sixième des trioses formés seront principalement transformés en glucides tandis que les cinq sixièmes des trioses restant dans le chloroplaste sont utilisés pour régénérer la molécule RuDP. Toutes les réactions qui permettent cette régénération forment le cycle de Calvin.

possible grâce à des tubes aérifères, les aérenchymes, qui acheminent l'oxygène de l'air jusqu'aux racines. La lame d'eau de 5 à 10 cm, maintenue de façon presque permanente sur le sol, permet une meilleure disponibilité des éléments nutritifs et ainsi la croissance sur des sols médiocres. Généralement, il est possible d'obtenir de bons rendements sans ajouts d'engrais minéraux. En France, la température est le facteur limitant. 25 000 ha sont cultivées en Camargue et quelques autres dans l'Aude, l'Hérault et en Guyane.

1.4 Intérêt du silicium et du plomb pour étudier l'impact de l'activité humaine sur les sols rizicoles

Lors de la présentation du contexte camarguais, les conséquences de l'activité humaine sur le milieu ont été évoquées. La riziculture est la cause des entrées d'eau douce dans le delta, en accord avec les orientations socio-économiques camarguaises. La culture du riz a un impact important sur le milieu : utilisation des sols par une culture intensive nécessitant une moyenne de 23 000 m^3 d'eau par hectare (Chauvelon, 1996). Afin de compléter plus finement cette description, deux éléments chimiques paraissent importants à étudier.

Le silicium est fortement consommé par le riz. L'intérêt est ici de montrer l'impact de l'activité agricole sur le sol.

Le plomb, à l'opposé, est un métal toxique à faible concentration. Il est présent naturellement dans le sol mais il est aussi produit par les activités industrielle et de loisir, la chasse. L'hydromorphie du sol engendrée par la submersion du sol favorise la solubilisation des oxydes de fer et des métaux traces associés comme le plomb. Une fois en solution, celui-ci est susceptible de s'accumuler dans les plantes. L'étude du plomb permet de montrer l'impact des activités humaines et les conséquences de la submersion sur le sol.

1.4.1 La silice biogène dans le contexte rizicole camarguais

Contexte particulier de la riziculture en Camargue

La pratique de l'irrigation s'avère essentielle dans la lutte contre la salinisation des sols. La riziculture découle, en conséquence, d'une nécessité cruciale : irriguer pour exploiter les sols. La pratique d'une riziculture intensive est cependant délicate en Camargue. Non seulement la politique agricole n'aide pas au développement rizicole, mais les rendements sont très variables. Selon Jean-Claude Mouret (INRA UMR Innovation, Montpellier), les baisses de rendement générales ces dernières années en Camargue sont attribuées aux changements d'itinéraires techniques (variétés comprises), à la baisse de fertilité des sols et à la prolifération des adventices spécifiques. Les mêmes raisons sont invoquées par la F.A.O. au niveau mondial car le cas camarguais n'est pas isolé : les rendements en riz diminuent mondialement (F.A.O., 2004). De nombreux travaux commencent à être menés afin d'expliquer plus finement les raisons d'une telle variabilité, en particulier à l'échelle du solum.

La disponibilité du silicium issu de la silice biogène

La silice existe sous différentes formes cristallines, les plus fréquentes étant le quartz, la cristobalite, la tridymite et la silice amorphe. La source la plus simple de silice dans

les sols serait le quartz, mais il est peu soluble (tableau 1.1). La solubilité est très dépendante du pH de la solution (Langmuir, 1996). Bien qu'elle augmente légèrement à bas pH, c'est à pH supérieur à 9,5 que la solubilité s'accroît pour atteindre des concentrations de quelques mmol/L (figure 1.5).

La silice biogène des sols est constituée principalement de phytolithes, de diatomées ou d'éponges (Clarke, 2003). Dans la solution du sol, le silicium se trouve principalement sous la forme H_4SiO_{4aq} (Barber et Shone, 1966 ; Ding et al., 2005). Il est incorporé par les plantes et circule dans la sève grâce à la transpiration. Il précipite sous forme de phytolithes dans et entre les cellules des tissus végétaux vivants. A la mort de la plante, ceux-ci peuvent être recyclés, accumulés dans les sols ou exportés dans les eaux (Alexandre et al., 1996 ; Cary et al., 2005). Ce sont des particules d'opale A hydratée, SiO_2 $[H_2O]_n$. Leur diamètre varie entre 2 et 200 μm. Ils sont microporeux, leur surface BET variant entre 30 et 60 m^2/g, et contiennent de 1 à plus de 10 % d'eau (Bartoli, 1981). La rapidité de dissolution de la silice biogène est aussi dépendante d'autres fac-

TAB. 1.1 – *Solubilité de différentes formes de silice à 25°C à pH égal à 7.*

	Solubilité en mgSiO_2/L	Solubilité en mmol/L
Quartz	3 à 11	0,05 à 0,18
Cristobalite	27	0,45
Silice amorphe	100-140	1,7 à 2,3

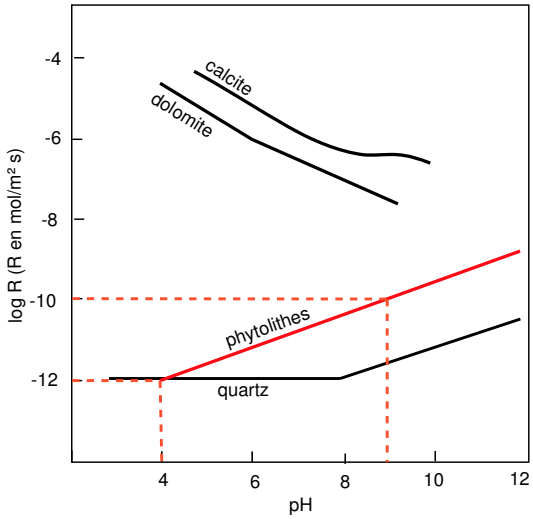

FIG. 1.5 – *Evolution de la vitesse de dissolution de minéraux d'après Lerman cité par Langmuir (1996) et des phytolithes (Fraysse, 2003) en fonction du pH.*

teurs physico-chimiques du milieu comme la température, de l'activité biologique et de la nature du sol (Langmuir, 1996). A basse température, les vitesses de dissolution de la silice biogène peuvent être modifiées par l'absorption sur les surfaces actives de métaux traces ou de matières organiques provoquant l'inhibition ou la catalyse (Langmuir, 1996).

Le rôle de la silice biogène dans les sols

En raison de sa biodisponibilité particulière, la silice biogène peut constituer une source privilégiée de silicium et influer sur la formation et le fonctionnement des sols (Lucas et al., 1993 ; Meunier et al., 1999 ; Clarke, 2003). Pour les plantes, le riz en particulier, la silice permet une meilleure croissance et une augmentation du rendement. Les phytolithes assurant la structure et la rigidité mécanique, leur présence entraîne un accroissement de la résistance à la verse des céréales, une meilleure disposition des feuilles pour une meilleure interception de la lumière, donc une photosynthèse plus efficace (Jones et Handreck, 1967 ; Epstein, 1999, 2001). Enfin, les plantes acquièrent une bonne résistance au stress salin, à la sécheresse et aux maladies. Bien que la silice soit un élément constitutif majeur des sols agricoles, elle n'est pas pour autant biodisponible, en particulier lorsqu'elle se trouve sous forme de quartz. Le riz étant une espèce accumulatrice de silicium (Ma, 2001), la disponibilité de cet élément dans le sol est un paramètre important, mais peu étudié, dans le contexte d'une agriculture intensive.

La quantité de silice biogène dans le sol d'une rizière, ainsi que les flux entrants et sortants du système sol-nappe-plante sont des paramètres nécessaires pour la caractérisation du cycle du silicium en rizière et de la pérennité du système.

1.4.2 Un élément trace métallique polluant : le plomb

La présence des métaux en traces dans l'environnement est naturelle (fond pédogéochimique) ou artificielle (conséquence d'activités humaines). Certains éléments métalliques (Pb, U, Sr, ...) possèdent plusieurs isotopes (radiogéniques) dont les proportions varient en fonction de la nature des sources de ces éléments. En particulier, le plomb est émis de façon variée et transitoire (carburants, sidérurgie, chasse, engrais agricoles).

Les origines du plomb dans le milieu

Les émissions atmosphériques issues de la combustion de carburants plombés par l'automobile et l'industrie sont la principale source de plomb. Une fois dans l'atmosphère, le plomb couvre de longues distances et est disséminé dans l'environnement terrestre. Des études ont eu lieu :

- dans les zones humides et les tourbières (Alfonso et al., 2001 ; Dyer et al., 2002 ; Lee et Tallis, 1973 ; Shotyk et al., 1996 ; Shotyk, 2002),
- dans les glaces (Murozumi et al., 1969 ; Boutron et al., 1994),
- dans les sols (Wong et al., 2002),
- dans les lacs (Petit, 1974 ; Petit et al., 1980),
- dans les sédiments marins profonds (Véron et al., 1987 ; Ferrand et al., 1999).

Une augmentation générale des concentrations en plomb dans la période récente est constatée, en particulier dans la colonne d'eau des eaux de surface et dans la partie supérieure des profils de sols.

Le plomb ne subit pas de fractionnement dans les conditions de pression et de température des sols, des eaux et de l'atmosphère (Flegal et Smith, 1995). Sa composition isotopique est fonction de la décroissance radioactive des parents à longue demi-vie (^{238}U - ^{206}Pb, ^{235}U - ^{207}Pb, ^{232}Th - ^{208}Pb) dont les concentrations dans les gisements dépendent des conditions initiales de formation et de l'âge du dépôt. Ainsi, chaque gisement de plomb a acquis une signature isotopique bien déterminée. En conséquence,

le plomb émis par les activités industrielles a fréquemment une signature différente de celle du plomb naturellement présent dans le milieu.

Par exemple, en Méditerranée, des études ont montré l'enrichissement en plomb des eaux de surface. Elles ont établi, en analysant la signature des sédiments du plateau continental (Ferrand, 1996) et des aérosols provenant de villes méditerranéennes (Alleman, 1997), les pôles, "anthropique", les carburants, et "naturel" (Sun, 1980).

Chasse à la grenaille de plomb en zone humide camarguaise

La Camargue, réserve naturelle protégée, est bordée au Nord-Est par la zone industrielle de Berre-Fos, qui est la principale source régionale d'apports de plomb par voie atmosphérique. Une seconde source locale, et beaucoup plus pourvoyeuse, est la chasse : Pain (1991) estime à 18 tonnes par an les entrées de plomb de chasse en Camargue, la densité maximale se situant à 200 plombs de chasse par mètre carré dans les marais[2]. En milieu naturel, une balle de plomb met de 30 à 200 ans pour être désagrégée et dissoute, mais 20 jours dans le gésier d'un animal[3]. Deux ans après leur dépôt sur le sol, plus de 97 % des plombs se trouvent encore dans les six premiers centimètres (Pain, 1991). Enfin, la dispersion des tirs est très faible dans les marais, car la chasse s'effectue au même endroit chaque jour, sur le passage des oiseaux gagnant, matin et soir, leur lieu d'alimentation nocturne et de repos diurne.

Le plomb de chasse se dissout dans les sédiments ou est absorbé par les oiseaux en quête de nourriture. Les grains de plomb entrent alors dans les cycles biogéochimiques. Pain et al. (1991) ont montré que l'exposition des oiseaux d'eau aux plombs de chasse, en termes de niveau d'ingestion et de disponiblité des plombs dans les marais camarguais, est plus forte que dans tous les autres sites mondiaux recensés. Cosson et al. (1987) ont mesuré de fortes concentrations de plomb dans les os, les reins et le foie des aigrettes et dans les os et les plumes des flamants roses de Camargue.

Transferts du plomb vers le riz

Le plomb est en général faiblement absorbé par les racines et très peu transféré dans les parties épigées. Liu et al. (2003) ont montré que des cultivars de riz de génotype différent ne prélevaient ni ne stockaient le plomb du sol (800 mg/kg) de la même façon. Par ailleurs, les concentrations en plomb dans la plante décroissent depuis les racines jusqu'aux grains, où seulement 33 % du plomb total de la plante se retrouve (dans le cas de riz usiné). En Malaisie, les concentrations en plomb dans les grains de riz de 15 sols ont été mesurées par absorption atomique et varient entre 0,44 et 0,52 mgPb/kg (Khanif et Johnathan, 2001), celles du sol variant entre 22 et 38 mgPb/kg. En Thaïlande, pour des sols de teneur variant entre 0,072 et 79,625 mgPb/kg avec une moyenne de 17,79 mgPb/kg, les grains de riz contiennent de 0,014 à 0,55 mgPb/kg (Pongsakul et al., 2001).

2. A l'échelle du territoire français, 250 millions de cartouches sont tirées par an, les trois quarts proviennent de la chasse et un quart du ball-trap, soit respectivement 6 000 et 2 000 tonnes de plomb par an (Miquel, 2001).

3. Quatre plomb ingérés conduisent à 99 % de mortalité dans les vingt jours.

1.5 Conclusion

Le delta du Rhône présente un hydrosystème très complexe. Depuis l'Holocène, sa construction résulte d'interactions entre dynamiques fluviatiles et marines, avec la mise en place de dépôts sédimentaires rhodaniens. D'anciens chenaux comblés du Rhône constituent les seuls reliefs de la plaine deltaïque. C'est sur ces reliefs, en particulier sur le Rhône de Saint-Ferréol, que les domaines agricoles se sont développés, car la nappe souterraine y était plus douce et plus profonde. Cette différence d'altitude, en moyenne proche de 1 m, est essentielle pour limiter les phénomènes de salinisation et d'hydromorphie auxquels sont soumis les sols. En particulier, la forte évaporation des eaux de nappe peu profonde, générée par de fortes températures estivales et surtout par le Mistral, vent majoritaire sec et froid, conduit à des déficits hydriques des mois d'été proches de 200 mm et à la salinisation des sols. Pour limiter ceci, les terres agricoles sont irriguées grâce à de fortes introductions d'eau du Rhône par pompage. La riziculture est ainsi une culture camarguaise importante depuis une trentaine d'années (40 % des surfaces cultivées). Les sols rizicoles sont ainsi soumis à de forts prélèvements par le riz cultivé fréquemment en rotation mais aussi à des apports par l'eau d'irrigation et par l'atmosphère. Deux éléments dont l'importance est variable pour la plante, la silice et le plomb sont utilisés pour tenter de montrer l'impact des pratiques agricoles sur le sol. Le premier est un élément quasi-essentiel du riz tandis que le second ne contribue pas au développement végétal, passivement accumulé dans la plante.

Chapitre 2

Matériel et méthodes

L'évolution du milieu est la conséquence de l'impact de perturbations agricoles importantes induites pendant trente années d'irrigation. Elle peut être cependant masquée par une dynamique à pas de temps annuel, voire de l'ordre du mois ou du jour. De surcroît, le milieu hérite des contraintes hydrologiques et sédimentaires exercées par le Rhône. Celles-ci créent une hétérogénéité spatiale à l'échelle métrique d'un solum ou à l'échelle hectométrique de la parcelle. Dans chaque cas, l'organisation sédimentaire est la conséquence de la dynamique fluviale, dont les épisodes les plus importants sont les crues et le comblement sédimentaire.

Il s'agit donc de choisir précisément les outils, les endroits et les pas de temps de mesure adaptés pour décrire au mieux un milieu qui est susceptible d'évoluer rapidement. C'est pourquoi une méthodologie à haute résolution est utilisée, fondée sur des mesures physico-chimiques horaires des eaux de nappe pour permettre de montrer précisément l'influence d'événements ponctuels ou cycliques sur le milieu.

2.1 Méthodes électriques

L'objectif concerne la réalisation d'une carte géoélectrique à l'aide d'une tomographie de résistivité électrique et de mesures de potentiel spontané. Ceci donnera une première approche de la lithologie et de la distribution de la salinité des eaux du milieu.

2.1.1 Tomographie de résistivité électrique

Les méthodes de résistivité électrique sont fondées sur la mesure, par des électrodes de potentiel, d'une différence de potentiel électrique créée dans le sol lors de l'injection en surface d'un courant électrique. Sur le site, l'ABEM-SAS-4000 est utilisé pour réaliser plusieurs sections avec un jeu de soixante-quatre électrodes métalliques en acier inoxydable. La configuration Wenner est choisie car elle offre le meilleur rapport signal/bruit. En utilisant la loi d'Ohm avec un facteur de correction qui tient compte de la distance respective des électrodes, une résistivité apparente du sous-sol pour chaque mesure est calculée. La profondeur d'investigation augmente avec la distance entre les électrodes d'injection du courant. Cette procédure est répétée sur un ensemble de permutations comprenant les soixante-quatre électrodes du dispositif de mesure. La durée d'acquisition sur un tel profil est d'environ une heure, sans compter le temps d'installation du dispositif. Une fois l'acquisition terminée, les données sont traitées à l'aide du logiciel RES2DINV (inversion des données et prise en compte des effets éventuels de topogra-

phie). Une image en "résistivité vraie" du sous-sol est alors obtenue, interprétable en termes de structures résistantes. La résistivité électrique est en général contrôlée par le contenu en eau du sol, la force ionique de l'eau et l'argilosité du matériau.

2.1.2 Potentiel spontané

La méthode électrique de potentiel spontané, PS, est fondée sur la mesure des potentiels électriques produits naturellement dans le sol. Le matériel utilisé est un millivoltmètre haute impédance d'entrée, un câble gainé et deux électrodes non polarisables $Pb/PbCl_2$, mises au point par Petiau (2000). Un inconvénient des mesures de potentiel spontané réside dans la faible intensité du signal : l'amplitude couramment observée sur le terrain est typiquement de l'ordre de 10 mV. Ainsi, un biais de quelques millivolts (oxydation des électrodes) peut être du même ordre de grandeur que les signaux électriques associés aux phénomènes électrocinétiques. Néanmoins, cette méthode est adaptée à la détermination de mouvements de la nappe à faible profondeur et à pas de temps court. La mesure est passive, sans perturbation du système par entrée d'air. La méthode de potentiel spontané est notamment utilisée en hydrogéologie (Naudet et al., 2003 ; Rizzo et al., 2004), pour l'étude des phénomènes d'oxydo-réduction (Naudet et al., 2004) et pour l'étude de prédiction sismique (Corwin et Morrison, 1977).

Les anomalies observées en surface peuvent découler de plusieurs phénomènes :

- l'électrofiltration, contrôlé par le mouvement relatif entre les charges de la surface du minéral et les charges libres de la couche diffuse (Revil et al., 1999), causé par l'écoulement d'un fluide dans un matériau poreux (Bogoslovsky et Ogilvy, 1973) ;
- l'oxydo-réduction ;
- l'électrochimie (Sata et Mooney, 1960) ;
- les réactions thermo-électriques dues à des flux de chaleur (Corwin et Hoover, 1979) ;

Les anomalies de potentiel spontané observées en surface peuvent être reliées aux circulations hydriques dans le sous-sol et à leur dynamique.

2.2 Méthodes d'analyse du sol

L'étude pédologique vise à présenter l'organisation spatiale des constituants dans le sol. Parallèlement, la comparaison entre les sols cultivés et le sol non cultivé montre l'impact de trente années d'irrigation sur la répartition des éléments chimiques dans le sol.

2.2.1 Granulométrie

L'analyse granulométrique permet de connaître la répartition pondérale des particules minérales de taille inférieure à 2 mm. Le tamisage humide se fait selon des limites de classes de la norme AFNOR [172] : inférieur à 50 μm, sables fins de 50 μm à 200 μm, sables grossiers de 200 à 2000 μm.

La fraction inférieure à 50 μm est analysée par diffractométrie, permettant de séparer les argiles inférieures à 2 μm, des limons fins de 2 à 20 μm et des limons grossiers de 20 à 50 μm. L'analyse de cette fraction s'est faite par diffractométrie à l'aide d'un granulomètre laser Mastersizer S (Malvern Instrument) au CEREGE. Une décarbonatation artificielle a été effectuée par attaque à HCl.

Les échantillons sont étuvés à 80 °C pendant vingt-quatre heures. Ils sont ensuite broyés avec précaution dans un mortier en porcelaine, afin de désagréger les mottes sans casser les restes de coquilles. Deux grammes parmi deux cent sont alors isolés, séparés manuellement de la fraction supérieure à 0,5 mm comprenant uniquement des débris de coquilles et de végétaux, pour analyse totale. Une autre fraction est destinée à l'analyse par diffraction des rayons X des échantillons bruts. Le reste est passé sur tamis. La dernière fraction inférieure à 2 μm est réservée pour l'analyse des argiles par diffraction des rayons X.

2.2.2 Diffraction des rayons X

L'analyse aux rayons X des échantillons d'argiles est fondée sur la connaissance des distances réticulaires (001), plan de développement des minéraux argileux. Pour l'analyse de ces dernières, il est nécessaire de renforcer les réflexions (001) en orientant les particules suivant ce même plan. Pour certains minéraux, les distances réticulaires (001) varient d'une manière caractéristique après certains traitements spécifiques. La détermination de ces minéraux argileux est fondée sur le comportement de la distance réticulaire (001) à ces traitements. L'échantillon brut de sol provenant du même échantillonnage que celui utilisé pour l'analyse granulométrique est à nouveau broyé finement dans un mortier en agate, passé 15 minutes aux ultrasons pour désagréger les mottes et analysé directement sous forme de poudre. Pour l'étude des argiles, l'échantillon issu du dernier passage sur tamis à 50 μm de l'analyse granulométrique précédente est soumis à une attaque à HCl 1 % et H_2O_2. Ceci permet respectivement de dissoudre la calcite et de détruire la matière organique. Il est mis à décanter dans des allonges pendant huit heures, au bout desquelles les dix centimètres supérieurs, représentant la fraction inférieure à 2 μm, sont prélevés. On ajoute $MgCl_2$ à la partie recueillie pour saturer les particules en ions Mg^{2+}. L'ensemble est centrifugé et rincé, puis étalé sur une lame de verre et séché à l'air libre.

Les échantillons d'argiles sont passés bruts (diagramme de référence), puis traités à l'hydrazine et au glycol. Les molécules d'hydrazine ont la propriété de pénétrer dans les interfoliaires des minéraux 2/1 hydratables, mais également entre les feuillets des minéraux 1/1 de la famille des kaolinites. Les kaolinites ordonnées sont déplacées à 10,4 Å (Weiss et al., 1963) mais pas les kaolinites désordonnées. Le traitement permet de différencier les kaolinites des chlorites à 7 Å : les kaolinites sont déplacées vers 10,4 Å (Wada et Yamada, 1969).

Le traitement au glycol a pour effet d'intercaler les molécules organiques entre les feuillets de certains minéraux 2/1 hydratables, notamment les feuillets 2/1 des smectites dont la raie est déplacée de 13-15 Å à 17 Å (Bradley, 1945).

Le diffractomètre utilisé au CEREGE est un Philips MPD 3710. La puissance de rayonnement utilisée est de 40 kV et 40 mA et la source Co-Kα (1,79 Å). Les paramètres suivants ont été fixés :

- acquisition pour des valeurs de 2 θ comprises entre 2,5 et 35, 45 ou 65° ;
- le pas d'analyse est de 0,05° ;
- le temps de comptage est de 2 secondes par pas ;
- le mode de comptage est en balayage.

Sur les diffractogrammes, quelques décalages entre les pics observés et les pics de référence peuvent apparaître, artefact liés à l'appareil et au mode de préparation de l'échantillon. En particulier, le séchage entraîne une rétraction et un décalage sous

les différents plans de référence du goniomètre. Les spectres peuvent néanmoins être réajustés ultérieurement les uns par rapport aux autres en les calant sur la raie du quartz qui reste invariante.

2.2.3 Protocoles d'extraction des phytolithes dans des échantillons de sol

L'extraction de la silice biogène est réalisée selon le protocole établi par Kelly (1990). Pour les échantillons de sols, 20 g de sol sec ont été traités : (1) le traitement débute par la dissolution des carbonates par ajout de 30 mL d'HCl dilué à 1 N ; (2) la matière organique est éliminée par ajout d'eau oxygénée à 30 % à 90°C jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction ; (3) la fraction supérieure à 50 μm est enlevée par tamisage. Les argiles sont séparées par décantation dans des allonges ; (4) la séparation densimétrique des phytolithes de la fraction restante est obtenue à l'aide de bromure de zinc de densité 2,3 ; (5) le surnageant est séché à 110°C pendant 24 heures, pesé et monté sur lame avec du baume du Canada. L'observation est faite sur un microscope Nikon Eclipse E400 POL, au grossissement 600.

2.2.4 Cations échangeables

Les minéraux argileux, phyllosilicates dont les feuillets présentent un excédent de charge négative, mis en contact avec une solution, réagissent rapidement pour s'équilibrer avec la solution avec des cations échangeables, H^+, Na^+, K^+, Ca^{2+} et Mg^{2+}. L'argile et sa garniture cationique sont considérées en équilibre avec la solution dans laquelle elles se trouvent. Par exemple, une réaction d'échange impliquant deux cations alcalins s'écrit :

$$\text{Argile-Na} + K^+{}_{aq} \rightleftharpoons \text{Argile-K} + Na^+{}_{aq}$$

En considérant qu'il n'y a pas de modification du comportement des feuillets lorsque la nature du cation change, la constante thermodynamique de la réaction d'échange s'écrit :

$$K_{ch} = (\ (\text{Argile-K}).\ [Na^+{}_{aq}]\ )\ /\ (\ (\text{Argile-Na}).\ [K^+{}_{aq}]\ )$$

avec les valeurs entre parenthèse désignant les fractions molaires des deux pôles dans la solution solide.

La détermination de Na^+, K^+, Ca^{2+} et Mg^{2+} échangeables (tableau 2.5) se fait par dosage au chlorure de cobaltihexammine (norme AFNOR NF 31-130). Le principe est un échange entre les cations retenus par l'échantillon de sol et les ions cobaltihexammine, puis au dosage des cations échangés. Ceci se fait à un pH proche de celui des conditions du sol.

2.2.5 Protocole de dissolution sélective des oxydes de fer

L'objectif est de caractériser qualitativement la réactivité des oxydes de fer dans le sol. Leur présence étant l'indice de conditions physico-chimiques particulières, l'analyse permettra également de déterminer les conditions d'évolution du milieu.

Les méthodes chimiques d'extraction ont été développées pour dissoudre les oxydes de fer du sol et pour quantifier les fractions dissoutes. Les réactifs utilisés sont le citrate-bicarbonate (CB) et le citrate-bicarbonate-dithionite (CBD) (Deb, 1950 ; Mehra et Jackson, 1960 ; Jeanroy et al., 1991 ; Trolard et al., 1995).

Le Citrate (complexant organique) - Bicarbonate est utilisé comme un réactif d'extraction sélective à part entière (Soulier et al., 1994). Trolard et al. (1996) ont montré qu'il ne dissout pas les oxydes de fer cristallisés tels l'hématite et la gœthite, qu'il dissout très partiellement les " gels " ferriques produits lors de la synthèse de lépidocrocite et de la ferrihydrite, et enfin, en quelques heures, les rouilles vertes dont la fougérite.

Dans le réactif Citrate-Bicarbonate-Dithionite, le dithionite permet la mise en solution des composés de Fe III par réduction de Fe(III) en Fe^{2+}. Celui-ci perdant rapidement ses propriétés réductrices, il est nécessaire d'ajouter un ligand à fort pouvoir complexant comme le citrate pour empêcher la reprécipitation du fer dissous. La solution est tamponnée à un pH optimal (entre 7 et 8) grâce au bicarbonate. Ainsi, toutes les formes du fer, cristallisées, amorphes, complexées ou adsorbées, sont réduites et se retrouvent dans la solution extraite. Seul le fer des réseaux des silicates est laissé intact (Mitchell et al., 1971).

La différence, pour une même durée d'extraction, entre les quantités d'éléments extraits par les deux réactifs CBD et CB permet de voir la contribution de l'agent réducteur, et donc la part des éléments associés au fer au sein des oxydes de fer réductibles par le dithionite (Trolard et al., 1995).

Le protocole expérimental est le suivant. Echantillons et réactifs sont introduits par un sas dans la boîte à gants Jacomex/CEA sous atmosphère d'azote. Le réactif CB est préparé avant le début de l'expérience par le mélange de 9,82 g de bicarbonate de sodium $NaHCO_3$ (M=84 g/mol) et de 78,43 g de citrate de tri-sodium $Na_3C_6H_5O_7$, $2H_2O$ (M = 294,1 g/mol) dans un litre d'eau ultra-pure. Pour obtenir le CBD, 1 g de poudre de dithionite de sodium $Na_2S_2O_4$ (M=174,1 g/mol) est ajouté à 0,5 g d'échantillon de sol préparé sous boîte à gant, puis la solution CB est ajoutée.

Chaque échantillon est tamisé à 2 mm, deux aliquotes de 0,5 g sont pesés. Les flacons utilisés sont en propyéthylène basse densité, pour éviter une adsorption des éléments en traces, et notamment le plomb, sur les parois internes. Pour chaque échantillon, un flacon étanche est rempli avec 50 mL de CB, l'autre avec 50 mL de CBD. L'étude en cinétique se fera sur les durées de réaction : 1, 3, 6, 24, 48, 116 et 336 heures.

Au début de l'expérience, les échantillons sont dispersés grossièrement dans les solutions d'extraction, puis placés sur un agitateur en mouvement pendant toute la durée de l'expérience pour une bonne homogénéisation de la réaction entre le réactif et l'échantillon solide.

A l'heure prévue, les solutions d'extractions sont récupérées avec une seringue, filtrées à 0,2 μm sous azote puis mises dans des flacons préalablement préparés, pour analyse par ICP-AES au laboratoire commun d'analyse du CEREGE, avec quelques gouttes de HCl suprapur pour une bonne conservation des échantillons. Les teneurs en Fe, Si, Al, Mg, Mn, Ni, Cu, Zn, Pb sont mesurées.

La préparation des flacons qui recueillent la solution filtrée consiste en trois rinçages à l'eau ultrapure, un lavage à HNO_3 40 % à chaud pendant 24 h, puis à HNO_3 1 pour mille à chaud pendant douze heures, avant le rinçage final.

Les échantillons de sol sont prélevés à la tarière, placés immédiatement au frais à l'abri de l'air et de la lumière puis, une fois au laboratoire, introduits dans la boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'azote et dégazés pendant 12 heures avant le début de l'expérience. Le tout vise à conserver les conditions réductrices.

2.3 Méthodes d'analyse de la solution du sol

L'eau de nappe est analysée dans le but de montrer, à différents endroits géographiques ou à différentes profondeurs dans le profil de sol, l'évolution physico-chimique du milieu selon les perturbations induites naturellement ou par l'activité agricole.

2.3.1 Les mesures physico-chimiques en continu et *in situ* : la sonde multiparamétrique

La sonde multiparamétrique "eco-memory" de Meerestechnik Electronik™ se compose d'un cylindre en acier inoxydable de 80 cm de long et de 10 cm de diamètre. Les capteurs sont installés à l'extrémité inférieure. La sonde est placée dans un tube en PVC dont la partie inférieure est ouverte pour permettre la circulation des eaux du sol (figure 2.1). L'ensemble est étanche vis-à-vis de l'atmosphère. Un tissu inerte recouvre cette cellule de mesure afin d'éviter le colmatage des capteurs. Un dispositif de prélèvement des eaux est relié à la cellule de mesure et permet de contrôler ponctuellement les données enregistrées par la sonde à l'aide d'un multimètre de terrain WTW. Une interface avec un ordinateur portable permet de programmer la sonde et de récupérer périodiquement les données enregistrées.

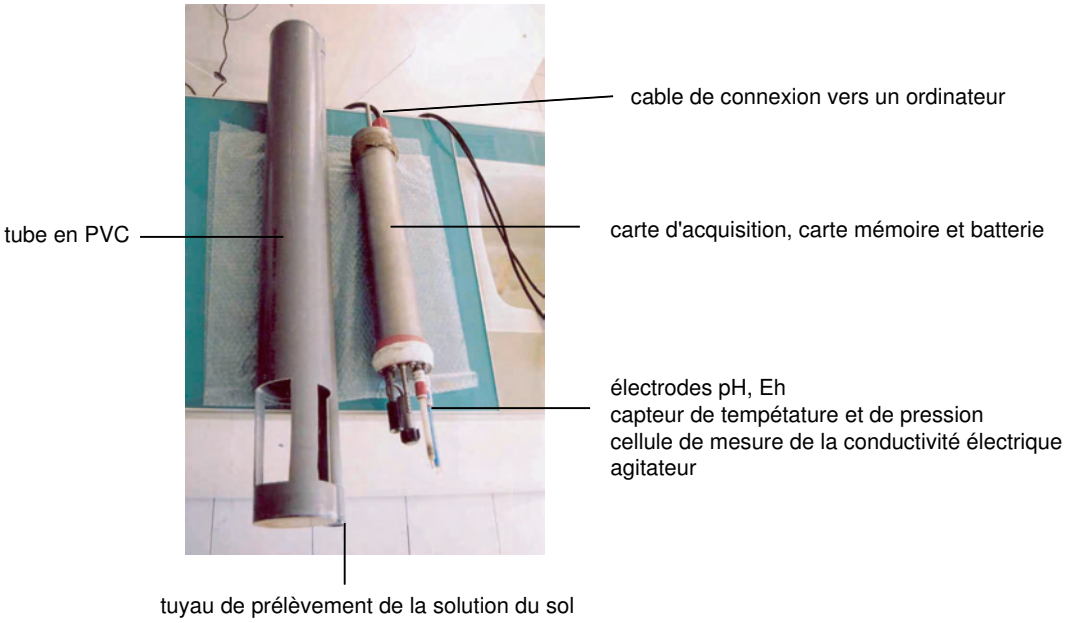

FIG. 2.1 – *Sonde multiparamétrique et dispositif d'installation dans la zone saturée du sol.*

Les capteurs équipant la sonde sont :

- une électrode pH combinée (avec système de référence gélifié XEROLYT) de Ingold™, de précision 0,1 et de sensibilité 0,002 unité pH ;
- une électrode d'oxydo-réduction combinée platine avec un système de référence XEROLYT de Ingold™ et une électrode de référence Ag/AgCl, dont la précision donnée est de 20 mV pour une sensibilité de 0,1 mV ; les valeurs des potentiels rédox sont ramenées à l'électrode normale à hydrogène (dont le potentiel a été défini par convention comme égal à 0) et corrigées de la température (T en °C)

grâce à la formule :

$Eh_{ENH,T=25} = Eh_{mesAg/AgCl}$ + 206,71 - 0,7588*(T-25) en mV

- la cellule de conductivité électrique est composée de sept électrodes en titane disposées symétriquement, dont la précision du capteur est de 0,05 mS/cm ;
- le capteur de température est une résistance en platine protégée par un tube perforé en acier inoxydable ; l'exactitude est de 0,05°C et la résolution de 0,001°C.

Tous les capteurs sont régulièrement contrôlés et calibrés. Un agitateur homogénéise les solutions avant chaque mesure dans la cellule de mesure.

2.3.2 Echantillonnage et analyses chimiques de la solution du sol

Des prélèvements hebdomadaires des eaux libres du sol sont effectués dans la cellule de mesure. Le dispositif est inspiré de Eleuterius (1980) modifié par Maître (1991) et permet de prélever et de conserver les eaux à l'abri de la lumière et de l'air.
Sur le terrain, les mesures des éléments les moins stables sont réalisées immédiatement par colorimétrie à l'aide d'un spectrophotomètre portable Hach : Fe II par complexation au DPKBH (Pehkonen et al. (1992) modifié par Jaffrezic (1997)), ammonium (méthode de l'indophénol bleu), nitrites (méthode diazotation / acide chromotropique) et sulfures totaux (méthode au bleu de méthylène). Des aliquotes sont prélevées dans des flacons en polyéthylène basse-densité préalablement nettoyés, pour des analyses ultérieures. Les anions sont dosés par chromatographie ionique. Les alcalinités carbonatées et non-carbonatées sont mesurées manuellement avec H_2SO_4, suivie d'une titration retour avec NaOH après dégazage du CO_2 par N_2 pendant 15 à 20 minutes. Une aliquote est acidifiée sur le terrain avec HNO_3 suprapur pour le dosage de la silice par colorimétrie à 815 nm après complexation avec du molybdate d'ammonium et pour doser les cations majeurs et les métaux par ICP-AES ou absorption atomique.

2.4 Méthodes d'analyse de la concentration et de la composition isotopique du plomb dans le sol et la solution du sol

2.4.1 Principe de l'analyse

Les concentrations en plomb et les compositions isotopiques (plantes, eau, sol) ont été mesurées par TIMS (Thermal Ionisation Mass Spectrometry) au CEREGE. L'analyse par spectrométrie de masse consiste à produire puis accélérer des ions afin de les séparer en fonction de leur masse puis de les capter dans des collecteurs d'ions appelés "cages de Faraday". Ceci permet ainsi la mesure d'abondances isotopiques. Le filament sur lequel est déposé l'échantillon est chauffé sous vide provoquant ainsi l'évaporation des atomes de l'échantillon. De plus, ces atomes sont ionisés sous l'effet de la chaleur. Les ions positifs ainsi formés peuvent alors être focalisés et accélérés grâce à des plaques maintenues portées à des tensions électriques élevées.

Les ions de l'échantillons sont dirigés sous la forme d'un faisceau unique. Celui-ci traverse ensuite un champ magnétique produit par un électro-aimant. Ce champ pro-

voque la séparation des différents isotopes et les ions décrivent un arc de cercle dont le rayon r est fonction de la masse selon la formule :

$$r = \frac{1}{B} \cdot \sqrt{\frac{mVo}{q}}$$

B est le champ magnétique, q, m respectivement la charge et la masse de la particule et r le rayon de sa trajectoire, Vo est la tension accélératrice, constante.

A la sortie du champ, les ions déviés et séparés sont dirigés vers des collecteurs d'ions ou cages de Faraday. L'appareil comporte plusieurs collecteurs d'ions pour détecter chaque isotope. Les cages produisent un micro-courant proportionnel au nombre d'ions qu'elles reçoivent. Pour l'analyse de faibles concentrations, le Finnigan MAT 262 est équipé d'un compteur d'ions.

Les résultats sont exprimés sous forme de rapports isotopiques. La composition isotopique de l'échantillon est obtenue après 6 ensembles de 15 mesures pour chaque rapport. Les résultats sont donnés sous la forme moyenne ± écart-type.

2.4.2 La dilution isotopique

La dilution isotopique (Moore et al., 1974) permet de mesurer la teneur en plomb d'un échantillon par spectrométrie de masse. Cette méthode est fondée sur la détermination de la composition isotopique d'un mélange échantillon + spike. Le spike est une solution contenant une concentration connue d'un élément dont l'un des isotopes a été fortement enrichi. Le rapport spike/échantiilon est mesuré. Connaissant la composition isotopique et la concentration du spike, on pourra déterminer la concentration de l'élément dans l'échantillon. Pour le plomb, le spike est enrichi en ^{208}Pb (isotope le plus abondant) et la mesure de la quantité de plomb de l'échantillon (éch) est une fonction du rapport ^{208}Pb/^{206}Pb dans le mélange spike - échantillon :

$$(^{208}\mathrm{Pb}/^{206}\mathrm{Pb})_{mes} = (^{208}\mathrm{Pb})_{ech} + (^{208}\mathrm{Pb})_{spike} / (^{206}\mathrm{Pb})_{ech} + (^{206}\mathrm{Pb})_{spike}$$

2.4.3 Préparation des échantillons pour l'analyse par spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS)

Pour éviter toute contamination, les manipulations se font en salle blanche sous flux d'air purifié (Manhes et al., 1978) au CEREGE.

Les échantillons de sol (0,02 g) sont attaqués à l'acide concentré (30 gouttes de HNO_3 15 N, 15 gouttes de HCl 12 N, 5 gouttes de HF), à chaud pendant 24 heures. Les échantillons d'eau sont évaporés pour une préconcentration (100 mL en moyenne) puis subissent la même attaque acide à chaud. Les échantillons de riz (0,03 gramme de graine, feuille, tige, racine) sont attaqués à HNO_3.

L'analyse des échantillons se fait par préconcentration et séparation sur une résine échangeuse d'ions (BIORAD AG1X8), lavée à l'eau ultrapure/HCl (6 N) puis conditionnée avec HBr 0,5 N. Le plomb retenu sur la résine sous forme de bromure est élué avec 500 μL de HCl (6 N). L'échantillon réduit dans une microgoutte de H_3PO_4 0,05 N est déposé sur un filament simple de Rhénium pur préalablement dégazé sous vide à 4 A pendant 30 min. La microgoutte est mélangée à du silica-gel pour former un verre par chauffage sur le filament. Les ions du plomb sont ensuite émis par chauffage et accélérés dans la source du spectromètre de masse sous vide (10^{-8} atm) (Manhes et al., 1978).

2.5 Localisation des prélèvements

Les parcelles A, C, D, E, F et friche (figure 2.2) font l'objet d'une étude pédologique.

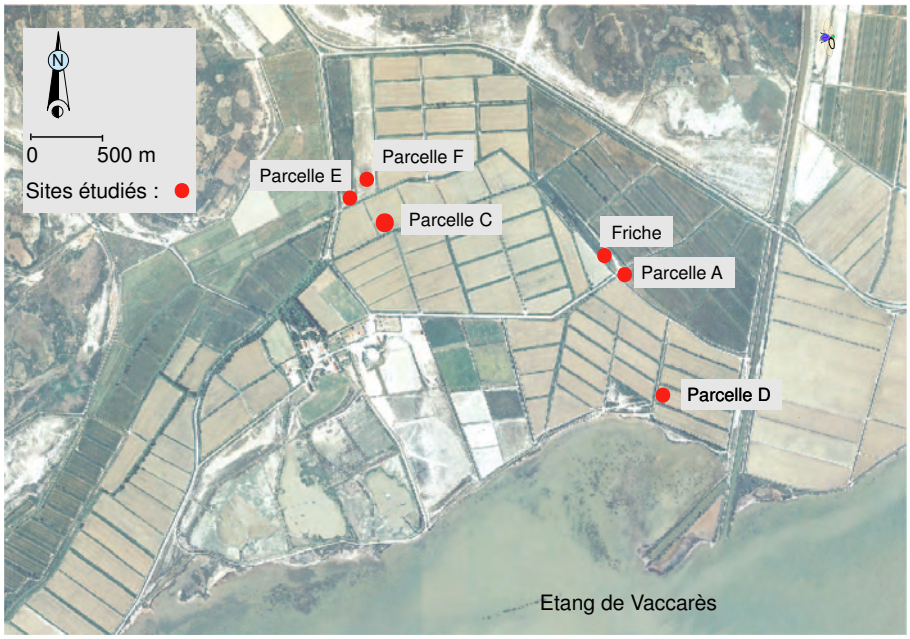

FIG. 2.2 – *Localisation des sites de prélèvements sur le domaine par surimposition sur la photographie fournie par Orthographie IGN 1998, PFAR, CRIGE - PACA.*

La friche et la rizière C sont étudiées plus en avant et sont instrumentées pour le suivi des dynamiques temporelles de la qualité des eaux au cours de deux saisons culturales.

La friche est un site particulier car le sol n'a jamais été cultivé. Depuis le début de l'irrigation des parcelles avoisinantes, une végétation de roseaux s'y développe (cf chapitre 1).

La rizière C a été choisie car elle fait l'objet d'un suivi agronomique détaillé depuis plusieurs années par Jean-Claude Mouret et Roy Hammond (INRA - UMR Innovation, Montpelier). Elle a de très bons rendements agronomiques. Au bord de la parcelle se trouve une station météorologique Agroclim de l'INRA d'Avignon, fournissant des données horaires.

2.6 Résumé

Les méthodes géoélectriques permettent de déterminer les limites géographiques et géomorphologiques du paléochenal sur lequel les sols de rizières s'étendent. L'étude pédologique vise à déterminer l'impact des activités agricoles sur l'évolution du sol. Afin de montrer la mobilité des éléments en fonction de diverses perturbations, l'étude géochimique de la partie III est fondée sur des enregistrements de divers paramètres en continu et *in situ*. Ceux-ci seront acquis sans causer de perturbation du milieu autre que celle suivant l'installation du dispositif étanche dans le sol. Les mesures des teneurs des éléments les plus réactifs de la solution du sol seront faites sur des échantillons maintenus à l'abri de l'oxygène de l'air et de la lumière (Fe^{2+}, sulfures totaux, ammonium). Ces deux méthodes d'acquisition ont été testées et validées dans différents milieux, et l'appareillage est fiable.

Concernant l'analyse des rapports isotopiques et des concentrations en plomb des eaux, des sols et des plantes, les échantillons sont prélevés avec précaution dans le milieu naturel. Le protocole en salle blanche propre sous flux d'air purifié limite toute pollution accidentelle lors des traitements chimiques.

Deuxième partie

Etude hydro-pédologique d'un écosystème rizicole. Dynamiques à longs et courts termes.

Chapitre 1

Etude géoélectrique

Le site étudié a fait l'objet d'observations générales et précises (Astier, 1970 ; Bouteyre et Duclos, 1994), mais une réelle étude hydrogéologique manque afin de pouvoir caractériser finement les circulations d'eau dans le système. L'emplacement réel du lit externe du paléochenal n'est pas connu. De telles précisions sont importantes car les domaines rizicoles de Camargue s'établissent en grande majorité sur les bourrelets alluviaux des paléochenaux du Rhône. La faisabilité de la culture du riz en un tel contexte résulte de la profondeur plus importante de la nappe superficielle (jusqu'à un mètre) alliée à une salinité moindre des eaux de nappe par rapport aux alentours. Cette salinité moindre est la conséquence de l'apport massif d'eau d'irrigation. Le devenir de l'eau douce est étroitement lié à la morphologie du sous-sol. Ce contraste de salinité est suffisamment fort pour permettre :

- de cerner les limites physiques du paléochenal du Rhône de Saint-Ferréol (berges et profondeur) afin de comprendre la localisation des phénomènes de salinisation ;
- de tester la méthode de potentiel spontané et vérifier la possibilité de définir une circulation préférentielle des eaux superficielles ;

La campagne de terrain de géophysique est effectuée en collaboration avec André Revil (CNRS, CEREGE, équipe Hydrogéophysique et Milieux poreux). Les résultats acquis et leur interprétation ont fait l'objet d'un article (Revil et al., 2005).

1.1 Géomorphologie du site et données pré-existantes

Le site se trouve dans un grand domaine rizicole en bordure nord-ouest de l'étang de Vaccarès. Ce domaine s'étend sur les reliefs constitués par les dépôts fluviatiles du paléochenal de Saint-Ferréol (L'Homer et al., 1981) (figure 1.3 page 22). Son activité a débuté vers 5500 BP, fortement ralentie au XIe siècle pour cesser pendant le XIVeme siècle (Rossiaud, 1994), après l'abandon du curage d'une roubine qui permettait l'alimentation en eau des habitations riveraines.

Les données disponibles sur l'organisation des unités sédimentaires et des nappes sur le site étudié proviennent de l'étude coordonnée par Astier (1970). Un transect électrique et des analyses granulométriques avaient été réalisés sur le site (figure 1.1) et sur le sondage profond S6 :

- le substratum formé par la formation des cailloutis passe localement de 30 à 40 mètres de profondeur et a une résistivité de 3 à 4 Ωm ;
- au-dessus des cailloutis, des alluvions en zone saumâtre de résistivité variant entre 0,75 et 1,8 Ωm ;

– en surface (-10 à 0 mètre), une zone de résistivité variant entre 18 et 40 Ωm.

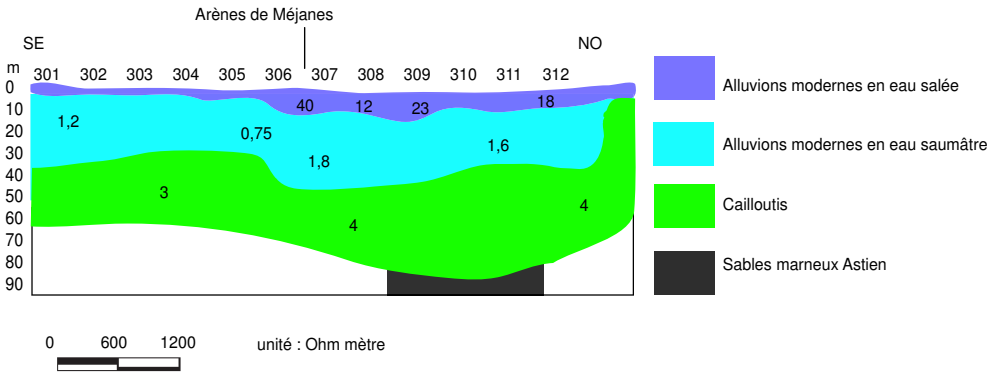

FIG. 1.1 – *Profil électrique réalisé en 1969, d'après Astier (1970).*

Des forages à la tarière ont également été effectués selon un profil traversant le domaine permettant d'établir l'organisation des sédiments d'origine diverse (lagunaire, palustre, fluviale) jusqu'à 5 mètres de profondeur. De 5 à 1,5-2 mètres de profondeur, les sédiments sont d'origine fluviatile. Les sédiments en surface sont palustres et/ou lagunaires.

1.2 Caractérisation géographique et hydrologique du paléochenal

Plus de neuf cent mesures de potentiel spontané et quatre mille de résistivité électrique ont été réalisées selon les tracés de la carte de la figure 1.2. Les tomographies de résistivité sont représentés en fonction de la profondeur, 25 ou 50 mètres, la bordure supérieure correspond à la surface du sol. Entre 40 et 50 mètres de profondeur, le socle des cailloutis apparaît, avec une résistivité comprise entre 2 et 6 Ωm (profil E-F de la figure 1.2). Il est surmonté par une zone de résistivité très faible, inférieure à 5 Ω m, présente parfois jusqu'en surface. Entre 0 et 15 m de profondeur, une zone de résistivité variant entre 5 et 40 Ωm, contrastant fortement avec la zone précédente, se développe sur une largeur de cinq cent mètres. La transition posée à 5 Ωm correspond à une limite sédimentaire nette : les faibles valeurs de résistivité correspondent à des sédiments lagunaires à dominance argileuse tandis que les fortes valeurs correspondent à des sédiments fluviatiles sableux à limoneux (Astier, 1970). Cette limite correspond donc au lit du paléochenal. Les forts contrastes de résistivité dans les vingt premiers mètres sont attribuables à une variation de la salinité : le paléochenal est un aquifère d'eau douce tandis que l'encaissant contient des eaux salées. D'après les mesures, la résistivité des eaux de nappe dans l'ensemble du paléochenal se situe entre 3 et 10 Ωm soit entre 1 et 3 mS/cm (Revil et al., 2005).
La carte des potentiels spontanés (figure 1.4) est tracée en se basant sur la loi de Kirchoff : la circulation du champ électrique le long d'une boucle fermée est nulle en dehors du volume de polarisation. Les points les plus proches de l'étang de Vaccarès sont choisis comme référence, l'anomalie de potentiel spontané est considérée égale à zéro. L'anomalie du site se situe entre 18 mV et -32 mV.

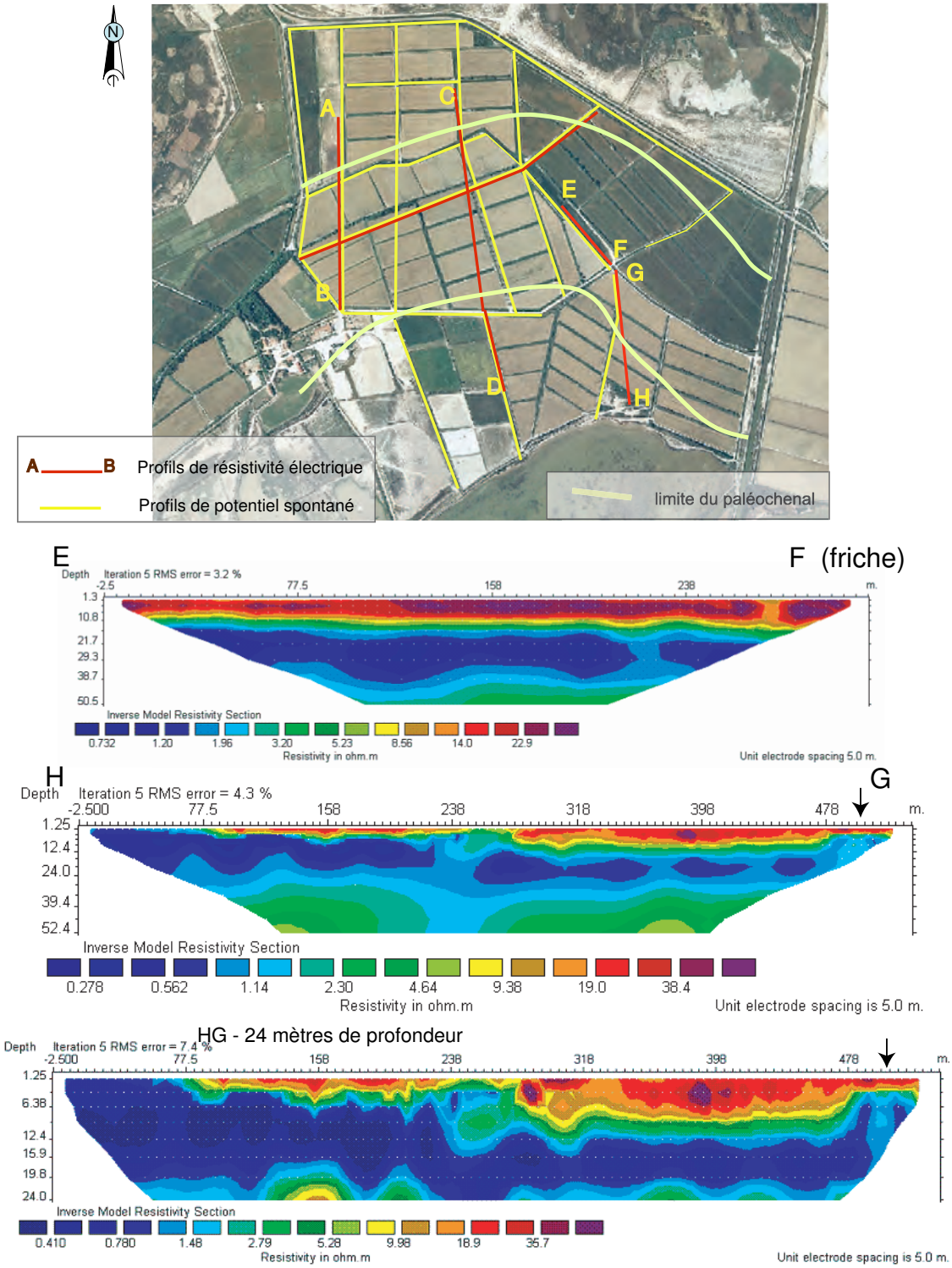

FIG. 1.2 – *Profils de résistivité électrique et de potentiel spontané réalisés sur le domaine. Photographie fournie par Orthographie IGN 1998, PFAR, CRIGE - PACA.*

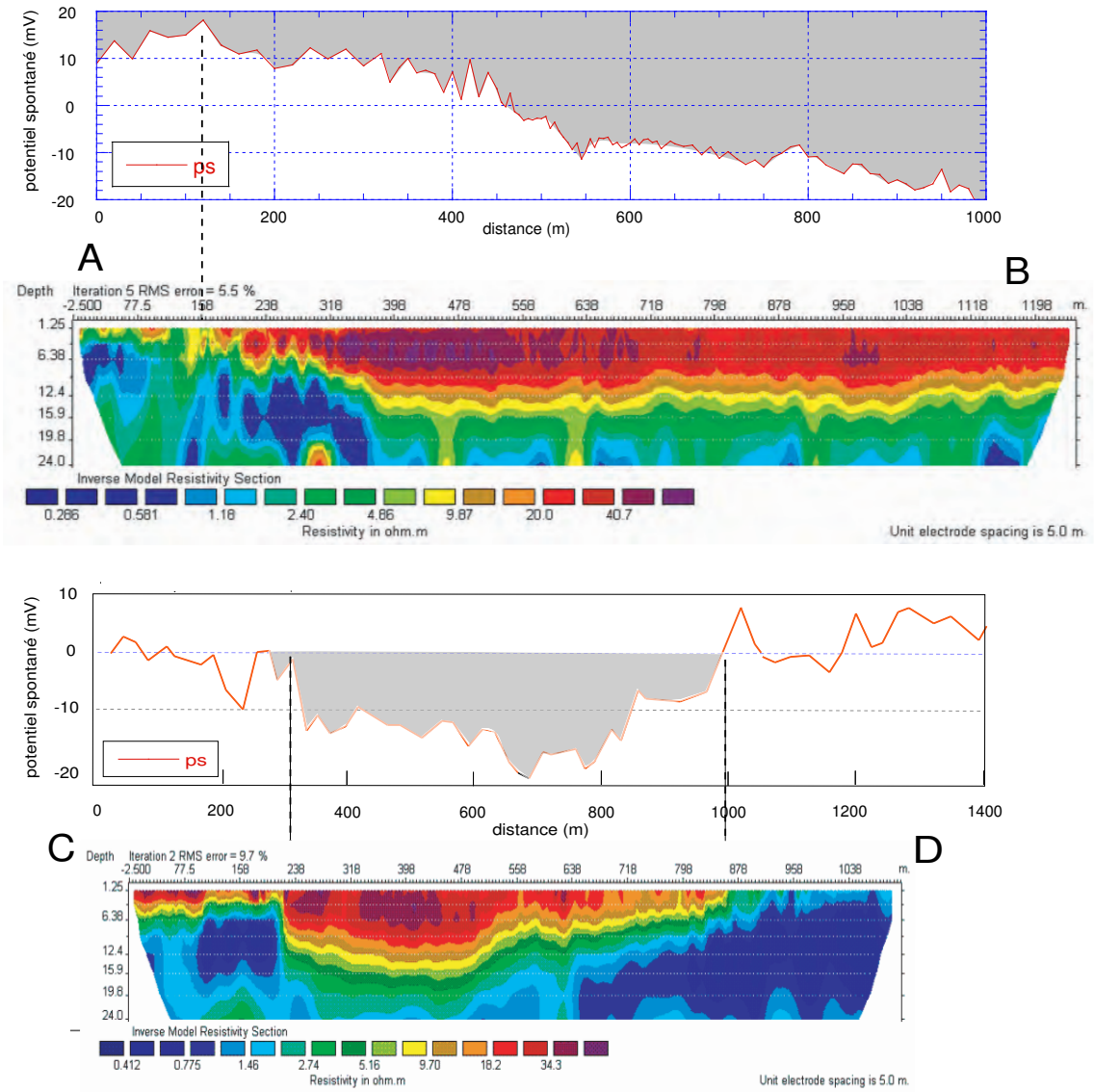

FIG. 1.3 – *Profils de résistivité électrique et de potentiel spontané réalisés sur le domaine.*

Le tracé du paléochenal sur la carte des anomalies négatives de potentiel spontané mesurées en surface (figures 1.2 et 1.3) correspond exactement à celui obtenu en résistivité électrique.

Dans des conditions isothermales, le potentiel spontané dépend de trois contributions (potentiel de flux, potentiel de diffusion associé au gradient de salinité et potentiel d'oxydo-réduction). Dans le paléochenal, les deux dernières peuvent être négligées : le potentiel de diffusion associé à la salinité est très faible (eau très peu conductrice) tandis que le potentiel d'oxydo-réduction est identique dans et hors du paléochenal. L'anomalie négative est ainsi expliquée par l'effet électrocinétique causé par l'écoulement de l'eau souterraine dans un milieu de forte transmissivité (Revil et al., 2005).

Astier (1970), ne disposant pas de cette méthode géoélectrique, n'avait pas pu montrer un écoulement de l'eau dans le chenal et concluait à l'absence d'écoulement.

Le couplage électrocinétique est important dans le chenal, dont le comblement est essentiellement sableux et où les eaux sont relativement peu minéralisées. Il est nul dans l'encaissant où les eaux sont très salées. L'organisation des anomalies sur la carte fait

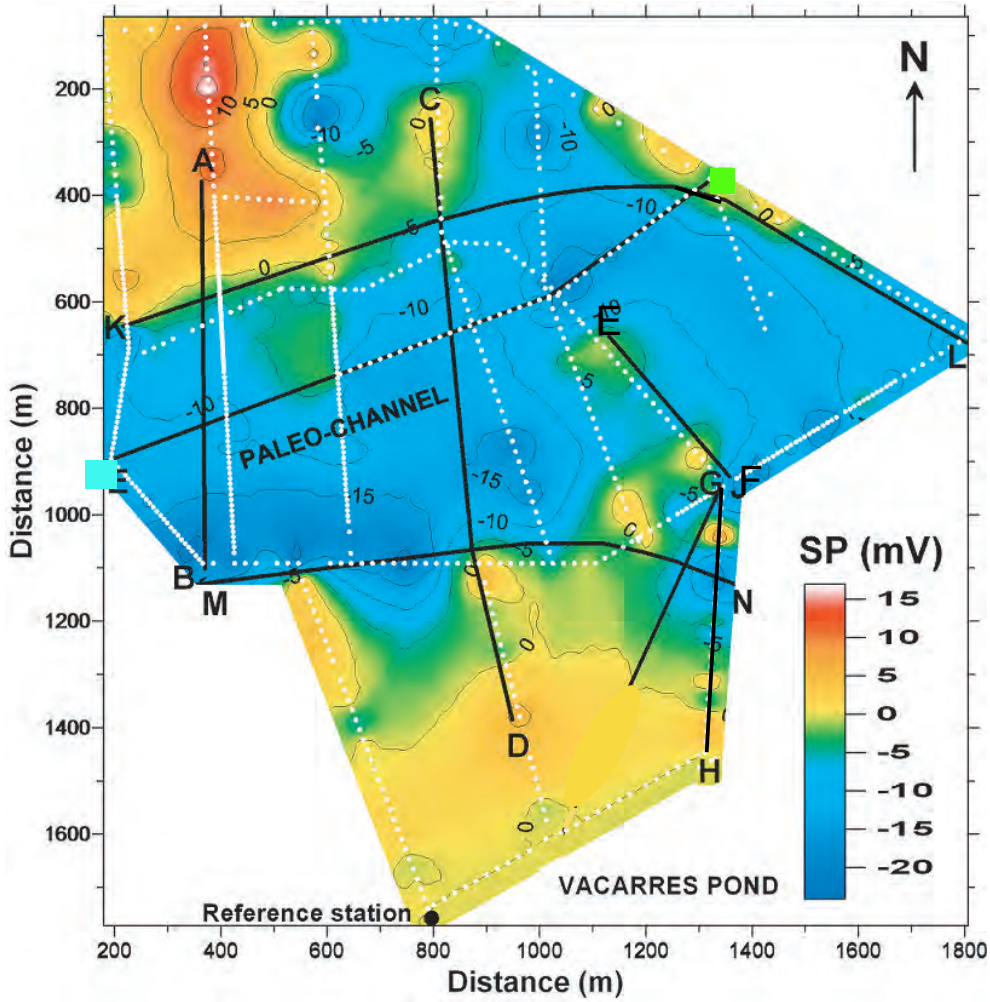

FIG. 1.4 – *Carte des mesures de potentiel spontané d'après Revil et al. (2005). Les profils sont faits selon les tracés de la carte de la figure 1.2.*

apparaître le paléochenal. Deux zones à l'intérieur même du chenal ont une anomalie de potentiel spontané proche de 0, à proximité des points I et G (figure 1.4) où l'aquifère salé affleure, indiqué par la flèche sur le profil HG de la figure 1.2. Cette zone constitue la friche où les eaux sont plus concentrées en éléments, en particulier en chlorure et sodium (cf chapitre 1 page 103 de la partie III). Les eaux de nappe à cet endroit pourraient donc être sous l'influence des eaux salées de l'encaissant. S'agit-il réellement des eaux de l'aquifère salé ou s'agit-il d'un mélange entre les deux nappes suite à une intrusion d'eau salée dans le milieu d'eau douce ? Trois réponses tendent à montrer qu'il s'agit réellement des eaux de l'encaissant soumises parfois à des phénomènes de dilution par des eaux douces d'irrigation.

Première réponse, le profil de résistivité HG montre que l'aquifère salé peu résistif affleure à cet endroit à travers une épaisseur de sédiments fluviatiles inférieure à 5 mètres, ainsi que la modélisation en trois dimensions le fait apparaître. Cette zone serait non érodée suite à la direction franchement Sud-Nord que prend vraisemblablement le fleuve à la sortie du méandre.

Seconde réponse, la comparaison entre la chimie des eaux de nappe de la friche et de l'étang de Vaccarès indique que les eaux sont très proches, en particulier concernant les teneurs en chlorure et sodium. Ceci est étudié plus en détail dans le chapitre 1.4

page 111 de la partie suivante.

Troisième réponse, la circulation d'eau douce en hiver 2003 entraîne une diminution forte de la salinité des eaux de la nappe de la friche (cf chapitre 1 de la partie suivante), indiquant des mélanges entre eaux différentes.

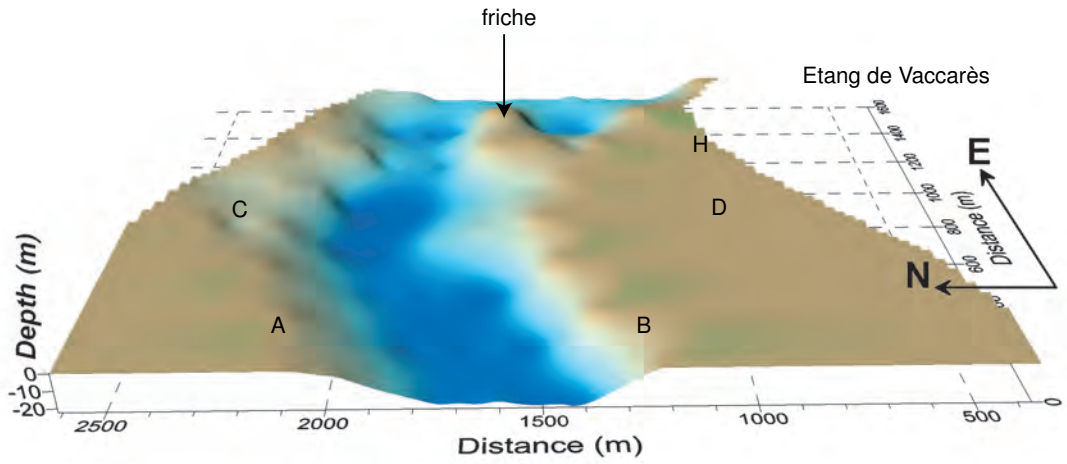

FIG. 1.5 – *Vue en 3 dimensions du paléochenal. Modélisation à l'aide du logiciel Surfer. La zone critique de la friche est indiquée par la flèche, les lettres indiquent les extrémités des profils de résistivité électrique.*

1.3 Synthèse

Le paléochenal est une entité sédimentaire, dont les bordures externes physiques (berges et fond du lit) créent des limites franches avec l'encaissant. C'est, de plus, une zone préférentielle de circulation des eaux, en raison de son comblement sableux.

Les parcelles C et E s'y trouvent. Les différences granulométriques et topographiques observées de la surface à deux mètres de profondeur ne sont que la conséquence d'une évolution palustre ou lagunaire postérieure au comblement fluvial. Les eaux de la nappe à 1,1 et 1,6 mètre de profondeur, dans la rizière C et dans la friche, circulent dans le même aquifère. La direction de l'écoulement n'est pas encore exactement connue par manque de mesures. Second aquifère, l'encaissant du chenal se caractérise par une forte et constante conductivité de la surface jusqu'à 40 mètres de profondeur, indiquant la présence de nappes salées. Dans la friche, la présence d'eau plus minéralisée que dans la parcelle est attribuée à l'affleurement local de l'aquifère salé dans une zone préservée de l'érosion par le fleuve.

Les résultats permettent d'expliquer pourquoi certaines zones subissent des phénomènes de salinisation et pourquoi d'autres sont préservées. Les parcelles situées en bordure nord du paléochenal sont concernées par l'apparition de taches de sel (figure 1.6). Des prélèvements de taches blanches en surface du sol dans la parcelle E adjacente, en juin 2003, ont été analysés aux Rayons X ; les sels en surface sont de la halite (cf figure 2.12 page 66). Dans cette zone, les berges du paléochenal sont fortement concaves et l'aquifère salé affleure. Plus au Nord, les images satellites, les observations sur le terrain et les mesures de potentiel spontané permettent d'affirmer qu'un bras secondaire se développe. Ceci explique pourquoi le sol n'y est pas affecté de salinisation. Il a, de

plus, un potentiel agronomique comparable à celui de la parcelle C (X. Guillot, comm. pers).

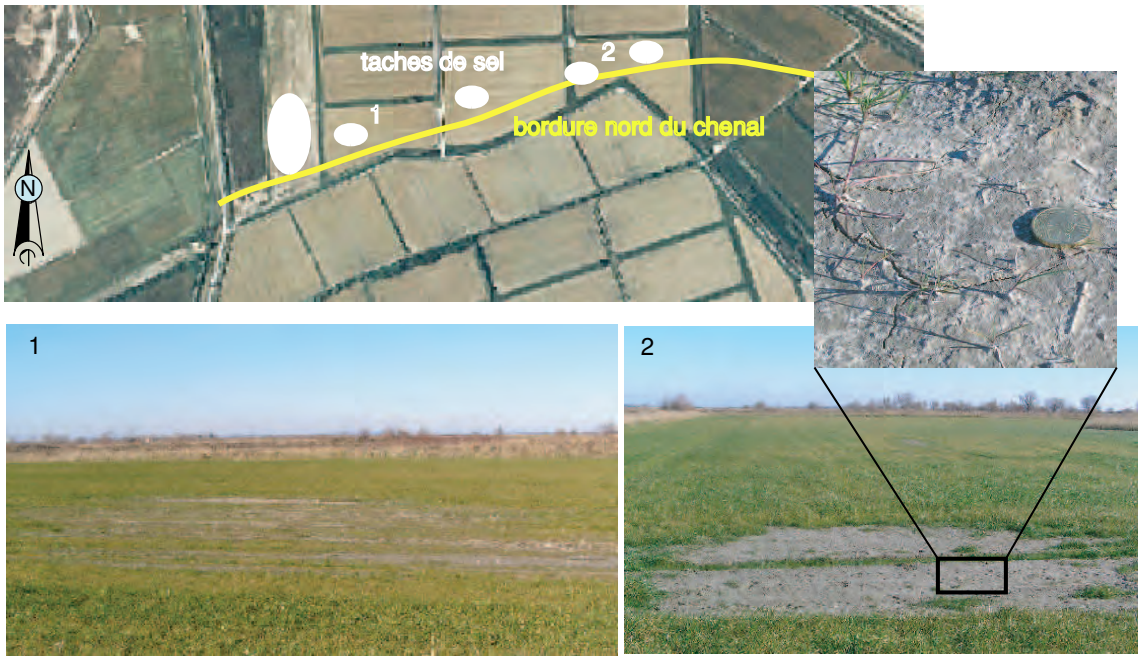

FIG. 1.6 – *Localisation et aspect des taches de salinisation en surface du sol en janvier 2005 dans des parcelles en bordure nord du paléochenal. Les parcelles sont cultivées en blé d'hiver.*

1.4 Conclusion

Deux méthodes géoélectriques, la résistivité électrique et le potentiel spontané, ont été utilisées simultanément afin de caractériser la morphologie d'un paléochenal. La largeur du chenal est de 500 m, comme le Rhône actuel à Arles, sa profondeur maximale est de 15 m. L'encaissant dans lequel le fleuve a divagué est un milieu peu résistif, d'eaux fortement minéralisées. Lorsque les sols sont situés dans l'encaissant, des taches de sel apparaissent. Parmi les sites étudiés, la friche, les parcelles D et F s'y trouvent. En revanche, l'aquifère constitué par le chenal est résistif et contient une nappe peu saumâtre. Les rizières C et E sont situées dans les limites du chenal. Les mesures de potentiel spontané indiquent que le paléochenal est un chemin d'écoulement préférentiel des eaux de nappe.

Pour localiser les aquifères salins, les méthodes géoélectriques et leur complémentarité aux forages sont très adaptées. Elles sont d'un grand intérêt pour les agriculteurs dont les sols sont soumis à la salinisation. Des carottages sédimentaires, des mesures de porosité et de perméabilité pour calibrer le modèle géophysique en terme de minéralisation de l'eau et de vitesse d'écoulement dans le chenal seraient à envisager.

Chapitre 2

Etude pédologique

Le contexte géomorphologique et hydrogéologique étant maintenant connu, le présent chapitre s'attache à décrire et interpréter les analyses pédologiques effectuées dans les deux premiers mètres de sol. L'étude porte sur un écosystème cultivé dont la zone de battement de la nappe superficielle se trouve entre 1 et 2 mètres de profondeur. L'irrigation des parcelles pour les besoins de la culture du riz induit la présence d'une seconde nappe d'eau, la lame de submersion, séparée de la précédente par une semelle de labour destinée à limiter les infiltrations verticales et à servir de support aux engins mécaniques. Ce domaine fait l'objet d'un suivi agronomique approfondi depuis plus d'une quinzaine années par Jean-Claude Mouret et Roy Hammond (INRA - UMR Innovation, Montpellier) et dispose d'une station météorologique du réseau Agroclim de l'INRA d'Avignon, fournissant des données horaires.

Deux parcelles bien distinctes au regard de leur usage agricole mais situées toutes deux dans le paléochenal seront particulièrement étudiées : la friche sous roseaux n'ayant jamais été cultivée, et la parcelle C cultivée en rotation blé/riz durant la période d'étude.

2.1 Description des solums

Les sols se situent en majorité à 1 m NGF au-dessus du niveau marin et se développent depuis l'époque récente à partir de sédiments fluviatiles. Ils appartiennent à différentes unités pédologiques décrites dans la carte pédologique d'Arles au 1/100 000 de Bouteyre et Duclos (1994) (figure 2.1), toutes provenant de dépôts du Rhône de Saint-Ferréol :

- l'unité 13, à laquelle la friche, les parcelles A et E appartiennent, rassemble "les sols hydromorphes salés à gley peu profond, limono-argileux et argileux", de la partie centrale des dépressions ;
- les parties latérales des levées de berges et des bourrelets, où les parcelles C et F se situent, sont des "sols hydromorphes en voie de désalinisation limono-sableux et limoneux" de l'unité 7 ;
- les sols de l'unité 8 (parcelle D) sont "alluviaux hydromorphes plus ou moins salés en profondeur, limoneux et limono-argileux" ;
- les parties basses des bourrelets alluviaux du Rhône appartiennent à l'unité 16 et comprennent des sols salins à hydromorphie peu profonde, limono-argileux d'alluvions fluvio-palustres ;
- l'unité 18 est caractérisée par les sols transformés par la riziculture, limono-sableux et limoneux, alluviaux à caractères hydromorphes en profondeur.

Le caractère salé apparaît pour des unités de sols qui ne se situent pas dans le paléochenal, correspondant bien aux résultats de l'étude géoélectrique. La distribution des unités pédologiques en surface, caractérisée par les auteurs par la profondeur de la zone de battement de la nappe et sa salinité, est aussi à mettre en relation avec l'activité du fleuve. Les dépôts de l'unité 18 ont recouvert ceux de l'unité 7, levées de berge de la partie concave du méandre. Ces derniers recouvrent l'unité 8, retrouvée jusque dans la zone actuelle des marais ou ancienne plaine d'inondation distale, située au nord et à l'ouest de la carte. Les descriptions de profils réalisés par Bouteyre et Duclos (1994) concordent avec les observations présentées ci-après. Dans les parcelles, des prélèvements à la tarière ont été effectués pour une description pédologique.

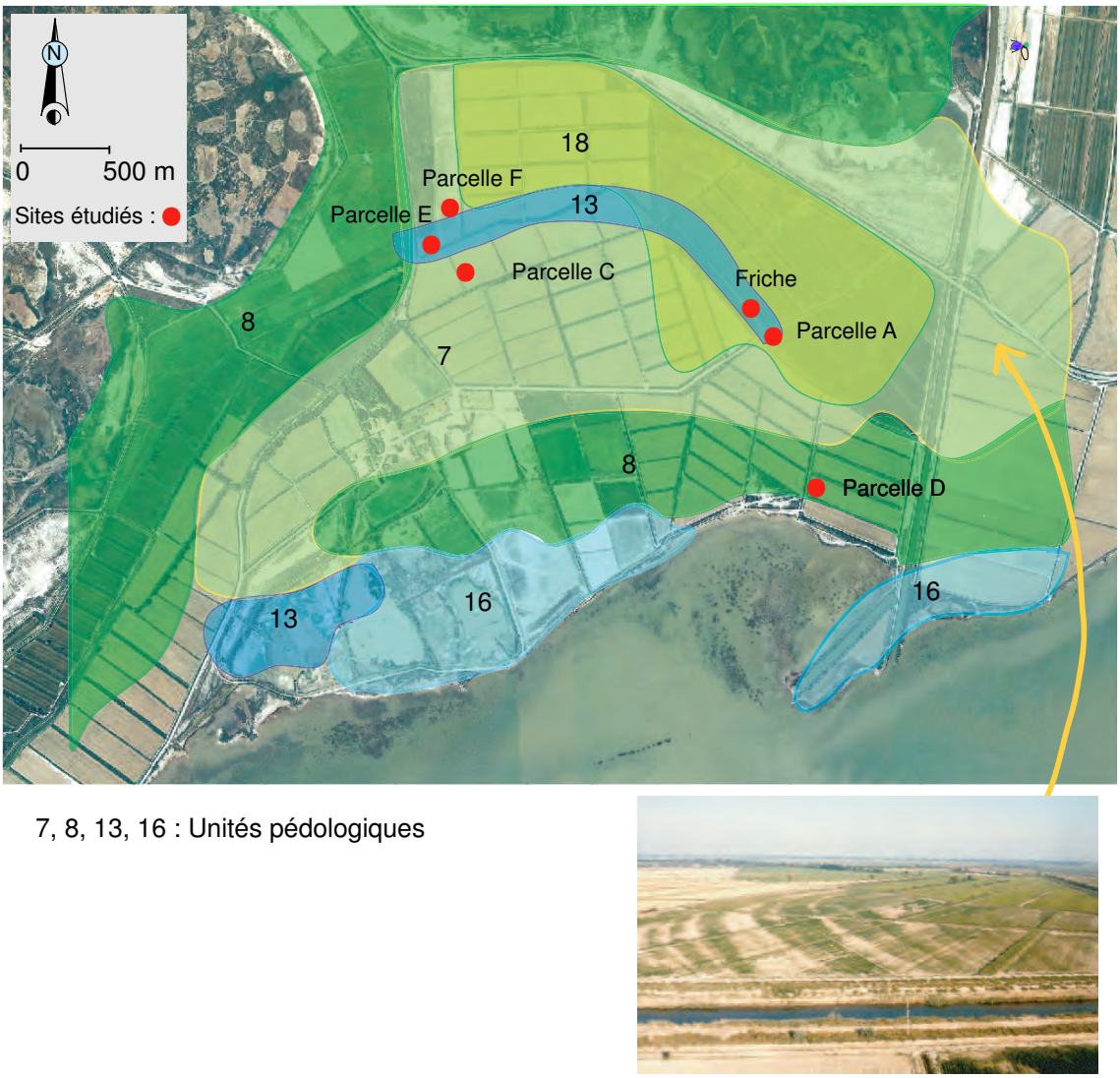

FIG. 2.1 – *Les sols du site d'étude, d'après la carte pédologique d'Arles au 1/100 000 de Bouteyre et Duclos (1994). La photo en bas à droite date de 1985 (P. Guillot, comm. pers.) et montre une culture de fenouil affectée de salinisation selon les dépôts fluviatiles : les zones plus argileuses sont végétalisées mais pas les zones les plus sableuses.*

La friche

La zone appelée friche se trouve un mètre en contrebas d'un chemin passant sur les berges des rizières. Le sol est un gleysol[1] à propriétés saliques[2] non modifié par la riziculture (Bouteyre et Duclos, 1994). En surface se développent presque uniquement des phragmites. Ceci ne se produit que depuis le début de la pratique de l'irrigation. Auparavant, la seule végétation présente était la sansouïre (P. Guillot, comm. pers.).

Ces sols se situent dans le lône du paléo-Rhône, c'est-à-dire le dernier lit du fleuve en cours de colmatage. Cette zone basse est soumise à une sédimentation par décantation de particules fines, et n'excède pas un mètre de profondeur au site du Carrelet, au sud de la zone étudiée. A partir du XIeme siècle, cette voie n'est plus navigable entre l'embouchure et Arles. Le fonctionnement du Rhône de Saint-Ferréol est artificiellement maintenu et conditionné par des constructions hydrauliques. Une roubine dans le lône est curée jusqu'en 1440 pour alimenter en eau les propriétés proches du lit (Rossiaud, 1994). La pédogenèse affectant les sédiments se déroule donc depuis 600 ans.

Les nombreux forages à la tarière effectuées de 2002 à 2004 ont montré que la limite de la zone saturée varie saisonnièrement dans la friche depuis la surface jusqu'à un mètre de profondeur et ne correspond pas à une limite granulométrique ou texturale. La seule limite granulométrique franche est située à 90 cm de profondeur, avec le passage de sédiments argileux à des sédiments sableux. La description suivante ne donne pas d'informations sur la structure car elle s'est faite sur des échantillons prélevés à la tarière. L'effervescence à HCl se produit à toutes les profondeurs.

0 - 20 cm : Ao. Texture argileuse. Humide et humifère, débris et résidus décomposés ou en cours de décomposition. Taches sombres. Rhizomes de phragmites abondants. Activité biologique importante.

20 - 40 cm : Ap. Texture argileuse. Bleuté (3 GY 4/1), à taches rouille (5 YR 5/6). Taches sombres. Humide et humifère. Cohésion forte. Peu de pores. Racines de phragmites et radicelles.

40 - 90 cm : Bg. Texture argileuse. Gris verdâtre (5 GY 4/1) et marbrures rouille dispersées et étendues (5 YR 5/6). Noyé, à caractère réductimorphique. Taches sombres. Racines. Limite franche.

90 - 150 cm : C. Texture sableuse. Noyé, à caractère réductimorphique. Gris (5 GY 4/1), larges plages rouille zonées (5 YR 5/6) dispersées et zones bleuâtres.

La parcelle C

Ce sol appartient à la zone haute du bourrelet alluvial du Rhône de Saint-Ferréol. Le sol de rizière est un Anthrosol hydragrique[3]. Après quelques mois de période non irriguée, l'horizon de surface est constitué de peds dont un tiers de la surface est recouvert de larges taches rouille (figure 2.2). Les 40 premiers centimètres en haut de solum constituent un horizon anthropédogénique, résultant de trente années de riziculture presque ininterrompue. Ceux-ci sont soumis à une fertilisation plus ou moins poussée, à

1. Sol ayant des propriétés gleyiques dans les 100 premiers centimètres du sol, c'est-à-dire saturé pendant une période permettant l'établissement de conditions réductrices, avec un modèle de couleurs gleyiques - taches rouille et bleu-vert ou neutre.

2. Les propriétés saliques caractérisent un enrichissement secondaire en sels facilement solubles (plus solubles que le gypse), avec une conductivité électrique de l'extrait de saturation supérieure à 15 dS/cm à 25°C à certains moments de l'année (F.A.O., 1999).

3. Un horizon hydragrique est un horizon subsuperficiel associé à une culture inondée.

des apports par les eaux d'irrigation et à une culture inondée (avec mise en boue de la couche cultivée). La parcelle C a été successivement : de 1928 à 1960 une prairie (ovins, bovins), de 1960 à 1975 une vigne, de 1976 à 1977 en blé dur, de 1978 à 1980 en riz, de 1981 à 1984 en fenouil, de 1985 à 2001 en riz, en 2002 en blé dur et de 2003 à 2004 en riz. La description suivante a été effectuée en février 2002, sous engrais verts après une saison de blé. Certains détails de structures proviennent d'une fosse réalisée dans la même parcelle par J.-C. Mouret (publié par l'AFES (2000)) et sont indiqués en italique dans la description. L'effervescence à HCl se produit à toutes les profondeurs. Le milieu est donc carbonaté.

FIG. 2.2 – *Peds de l'horizon de surface labouré de la parcelle C recouverts de taches rouilles, février 2004 et échantillon à tache rouille zonée prélevé à 100 cm de profondeur, août 2004.*

0 - 40 cm : horizon anthropédogénique

- **0 - 25 cm :** horizon Ap légèrement humifère. Texture limono-sableuse. Gris (5 Y 4/1) avec de nombreuses racines gainées de rouille. Cutanes rouille (5 YR 5/6) sur les faces des peds et sur les parois des pores. Taches sombres. Peu compact et très poreux. Structure en agrégats polyédriques subangulaires ou arrondis. Débris en cours de décomposition. Activité biologique marquée par les racines. A la base de l'horizon, amas organiques. Limite culturale nette due au travail du sol.
- **25 - 40 cm :** semelle de labour Ap. Texture limono-sableuse. Gris (5 Y 4/1) à taches rouille (5 YR 5/6) à caractère oximorphique. Très compact et tassé à taux d'infiltration très faible. Prismes centimétriques avec revêtements rouille (5 YR 5/6). Nombreuses racines. Dans les prismes, nombreuses taches rouille de quelques millimètres. Gaines rouilles autour de conduits racinaires. Peu de pores. Limite nette et horizontale.

40 - 77 cm : Texture limono-argileuse à nombreux débris coquilliers. Gris olive (5 Y 5/2). *Structures prismatiques nettes (20 cm)* contenant de nombreuses taches rouille centimétriques. *Faces structurales à revêtements grisâtres (5 Y 5/1) d'épaisseur millimétrique.* Limite nette par différence de texture et de couleur. Compact.

77 - 105 cm : Texture limoneuse. Humide. Gris (5 GY 5/1) avec taches rouille zonées (5 YR 5/6), parfois le long d'anciens conduits racinaires. Autour des taches rouilles, zones gris clair. Horizon compact.

105 - 150 cm : C. Texture limono-sableuse. Noyé, à caractère réductimorphique. Gris verdâtre (5 GY 4/1), larges plages rouille zonées dispersées en quantité décrois-

sante avec la profondeur. Résidus racinaires. Non compact et poreux.

Les sols de cette unité pédologique ont une densité apparente de 1,4 en surface et 1,5 en profondeur, avec une perméabilité de 1,8 cm/h en surface et de 0,6 cm/h de 75 à 100 cm à 1,2 cm/h de 100 à 120 cm (Bouteyre et Duclos, 1994). La semelle de labour de vingt ans de l'unité 18, a une densité apparente de 1,6 et une vitesse de filtration pratiquement nulle (Bouteyre et Duclos, 1994). La nappe remonte à 120 cm après 1 heure, à 90 cm après 3 heures.

Les caractères réductimorphiques et oxymorphiques se surimposant au profil, décrits dans la friche, sont identiques à ceux de la rizière dès l'apparition de la zone saturée. La zone saturée à partir de 1,2 m de profondeur correspond à une limite granulométrique importante, avec le passage d'un horizon limono-argileux à un horizon sableux plus profond. De nombreuses taches rouille sur tout le solum indiquent que les différents horizons connaissent des périodes d'oxydation. Pendant les six mois continus d'irrigation, le sol montre des propriétés gleyiques en surface, sur les quinze-vingt premiers centimètres, et en profondeur, de façon permanente, à l'apparition de la zone saturée du sol. Les nombreux prélèvements à la tarière indiquent un niveau piézométrique de nappe situé à quatre-vingt centimètres de profondeur. L'espace intermédiaire entre la zone saturée au-dessus de la semelle de labour en surface et la zone noyée par la nappe en profondeur est légèrement humide, non collant lors du prélèvement et présente en 1998 des structures prismatiques à revêtements argileux (Mouret, comm. pers.). De larges taches rouille de plus d'un centimètre de diamètre sont abondamment disséminées sur toute la surface des échantillons qui proviennent de cette zone non saturée. L'eau de surface transite vers la nappe à travers cette zone, le long des surfaces des prismes structuraux et à travers les macropores.

Le fond des canaux de drainage est constitué par les dépôts sableux qui apparaissent dans la parcelle à partir de 120 cm de profondeur. La présence sus-jacente de matériaux de faible perméabilité indique que les circulations hydriques se font majoritairement de façon latérale depuis les fossés de drainage installés le long des parcelles.

La parcelle E

Les parcelles E et celles qui se trouvent au Nord Ouest ne sont plus cultivées depuis une dizaine d'années. La salinisation du sol y est plus forte qu'ailleurs car la nappe superficielle est salée. Elles sont donc soumises aux fluctuations de la nappe salée, et non pas à celle du paléochenal.

La fosse a été réalisée à dix mètres du canal de drainage, dans le chenal. La description suivante a été effectuée en août 2004 sur le profil d'une fosse, illustrée par les figures 2.3 et 2.4. Une végétation halophile de salicornes et phragmites se développe en surface (figure 2.3). Les différentes structures n'ont pas été déterminées. L'effervescence à HCl se produit à toutes les profondeurs.

0 - 40 cm : horizon anthropédogénique

- **0 - 20 cm :** Ap. Texture limono-argileuse. Légèrement humifère par endroits. Nombreuses racines créant des ensembles centimétriques très poreux et disséminés dans une matrice très compacte. Rares taches rouille (2,5 Y). Larges taches blanches (figure 2.3, c).
- **30 - 40 cm :** Ap. Texture limono-argileuse. Semelle de labour. Gris clair à petites et rares taches rouille (5 YR 5/6) à caractère oximorphique. Très compact

à taux d'infiltration très faible. Peu de pores. Pas de limite nette, mais une diminution de la compaction avec la profondeur.

40 - 77 cm : Texture limono-argileuse. Gris clair à caractère oximorphique. Morceaux de bois (figure 2.3, e) et débris coquilliers. Taches et enrobements rouille autour des parois racinaires (figure 2.4, f et g) de plus en plus nombreuses avec la profondeur (figure 2.4, photographie h). Débris de coquilles de milieu aquatique.

77 - 95 cm : Texture limono-argileuse. Humide. Gris sombre (N/4) avec taches rouille zonées (5 YR 5/6). Horizon peu compact. Petites coquilles de milieu aquatique. Limite franche de texture.

95 - 150 cm : Texture sableuse. Noyé, à caractère réductimorphique. Gris sombre (N/4), larges et nombreuses plages rouille (5 YR 5/6) zonées dispersées, disparaissant avec la profondeur (figure 2.4, i). Très poreux.

Les nombreuses taches rouille de redistribution du fer s'alignent horizontalement, à différentes profondeurs entre 50 et 80 centimètres. Cet alignement est la conséquence de l'activité verticale de la nappe qui cause l'apparition d'un front d'oxydo-réduction entre zone saturée et zone non saturée. Le niveau saturé d'eau se trouve à 80 cm de profondeur à l'ouverture de la fosse. Une heure après, le niveau d'eau atteint 74 centimètres.

2.2 Etude granulométrique

L'étude granulométrique vise à déterminer l'organisation des dépôts sédimentaires en fonction de la profondeur. En milieu carbonaté, l'intérêt d'une analyse sur échantillons bruts puis décarbonatés permet de montrer dans quelle fraction granulométrique les carbonates se distribuent.

Chaque échantillon de sol prélevé pour l'analyse est très homogène, avec une distribution également homogène des nombreuses taches rouille. La figure 2.5 présente les analyses granulométriques en fonction de la profondeur pour les échantillons de solum des parcelles C, F, A et D non décarbonatés. Ceci permet de prendre en compte les particules carbonatées et donne une indication sur la taille des particules, non pas sur leur nature. La parcelle F est plus riche en particules de taille inférieure à 20 μm que les autres parcelles rizicoles (figure 2.5). La sédimentation n'y est pas identique à celle des autres parcelles car cette zone n'appartient pas au paléochenal. La répartition des particules de taille comprise entre 50 μm à 200 μm en fonction de la profondeur est différente de celle de la rizière C située à 300 mètres au Sud : dans les cinquante premiers centimètres de surface, leur quantité est inférieure à 20 % en F et proche de 40 % en C. Entre 70 et 95 cm, cette proportion atteint 50 % en E mais à peine 10 % en C. Il apparaît que les différents dépôts se retrouvent dans chaque parcelle mais à des profondeurs différentes. La présence de carbonates ou de précipitations carbonatées enrobant des particules dépend néanmoins des conditions actuelles de formation. L'analyse granulométrique après dissolution artificielle de $CaCO_3$ au laboratoire permet de connaître la nature des particules et la répartition granulométrique des carbonates dans le sol. Les carbonates sont compris dans la fraction des argiles, des limons grossiers, et secondairement dans les fractions sables fins et limons fins (figure 2.6). La fraction argileuse atteint 20 % dans la rizière après décarbonatation, tandis qu'elle n'est que d'environ 5 % dans les échantillons bruts. Une grande proportion de particules fines est donc enrobée d'une gaine carbonatée. Dans la parcelle C, le profil granulométrique met

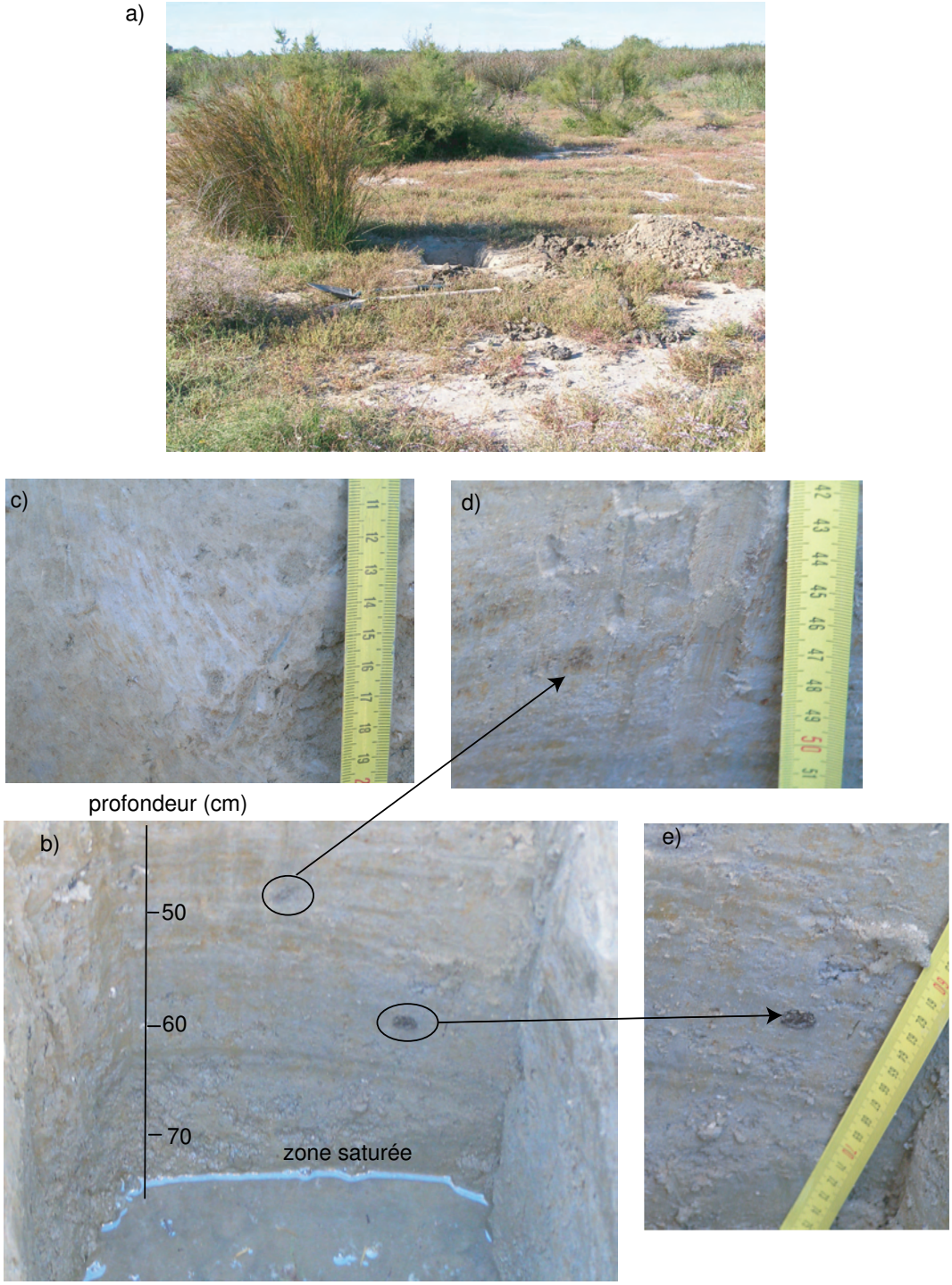

FIG. 2.3 – *a) végétation et fosse dans la parcelle E non cultivée, août 2004, b) nappe une heure après ouverture c) taches blanches à 10 cm sous la surface, d) nombreuses et larges taches rouille à 50 cm de profondeur , e) morceau de bois à 65 cm de profondeur.*

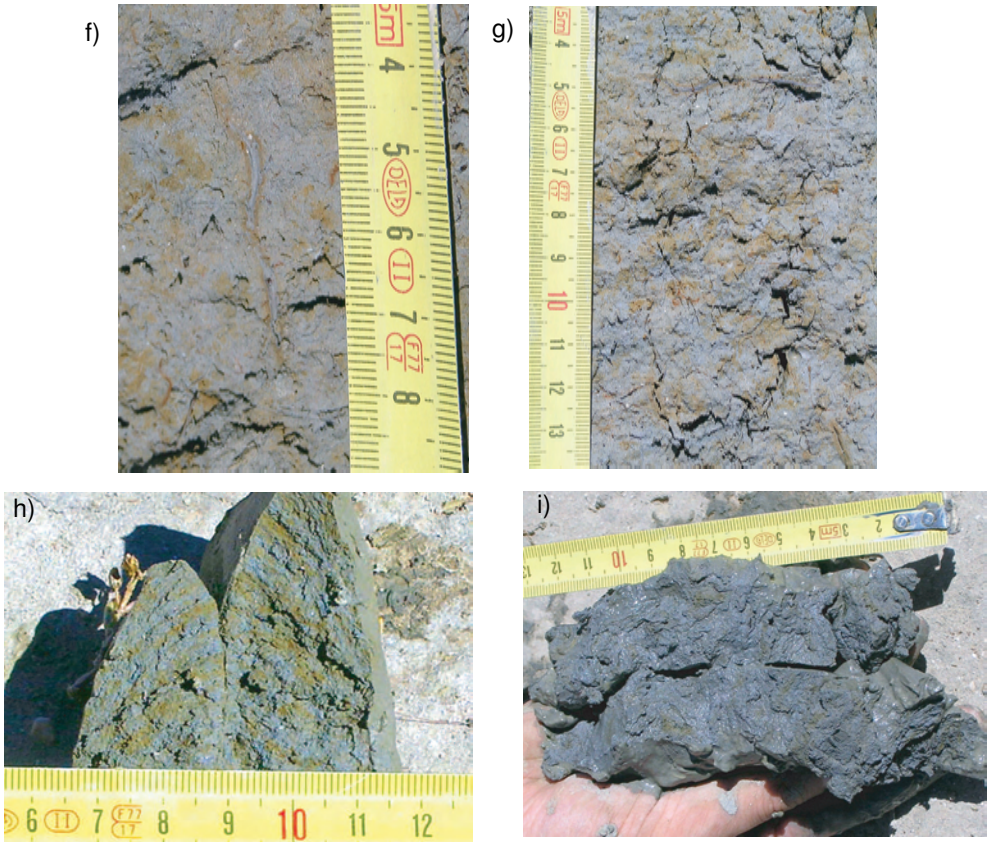

FIG. 2.4 – *Fosse dans la parcelle E non cultivée : f) conduit racinaire enrobé à 60 cm de profondeur haut à 5 cm, g) échantillon à 70 cm de profondeur, h) taches rouille de la zone humide à 60 cm de profondeur prélevé à la tarière, i) prélèvement dans la zone saturée à 150 cm de profondeur, rares taches rouille dans sédiment noyé.*

en évidence trois zones granulométriques (figure 2.6) :

- un pôle de surface intermédiaire noté 1 de 0 à 55 cm où les sables fins sont majoritaires ;
- un pôle de moyenne profondeur noté 2, de 60 à 110 cm, où les limons fins prédominent à 30 % , avec une zone à plus de 20 % d'argiles et 5 % de sables fins de 60 à 80 cm de profondeur ;
- un pôle plus profond sableux noté 3 à partir de 120 cm, où les sables fins sont abondants, plus de 40 %, avec des restes de coquilles et des fragments de bois millimétriques.

La friche est plus riche en argiles et limons fins non carbonatés que la parcelle C (figure 2.7). De 5 à 35 cm de profondeur dans la friche, la quantité d'argiles atteint 50 % et décroît progressivement jusqu'à atteindre 10 à 20 % dans l'horizon sableux à 150 cm. L'horizon sableux apparaissant à 120 cm dans la parcelle C est commun à toutes les parcelles, mais est présent à des profondeurs variables. Il apparaît à 150 cm de profondeur dans la friche et à plus de 90 cm de profondeur en A et D. Cette zone sableuse témoigne de la dernière poussée hydrodynamique du fleuve.

Dans la rizière, les proportions de limons fins sont toujours supérieures de 5 % à celles des argiles (figure 2.7), sauf entre 35 et 50 cm de profondeur (semelle de labour). Le découpage en trois zones granulométriques se retrouve dans la répartition des argiles

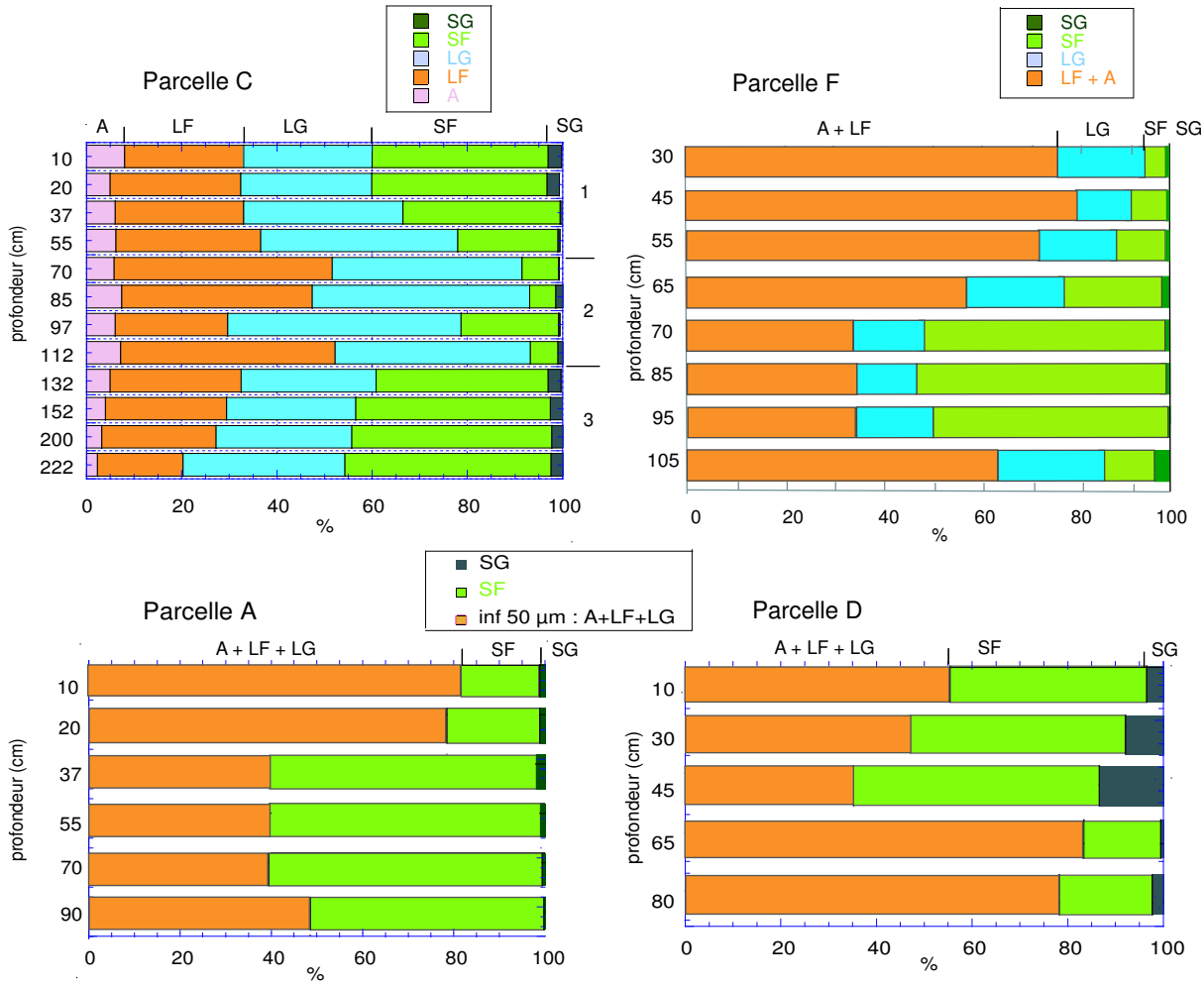

FIG. 2.5 – *Analyse granulométrique sans traitement dans les parcelles C, A, D et F.*

en fonction de la profondeur : de 0 à 50 cm de profondeur, la proportion d'argiles est constante, 22 %, elle est comprise entre 35 % et 20 % entre 60 et 110 cm, puis décroît vers des teneurs de 10 %.

La distribution argileuse dans la friche et dans la rizière est fonction de l'organisation des dépôts, mais aussi de l'utilisation différentielle des sols. Une sédimentation fine a d'abord eu lieu en contexte lagunaire ou palustre après l'avulsion du bras de Saint-Ferréol. La mise en culture des sols pourrait avoir modifié l'environnement originel. L'irrigation depuis trente années dans la parcelle C entraînerait la migration de particules fines en profondeur. La présence d'une zone plus limono-argileuse et peu poreuse vers 60-80 cm favoriserait l'accumulation de particules et la création d'un horizon d'accumulation d'argiles. Dans les rizières en général, la création d'un horizon B d'accumulation est observée Zhang et Gong (2003). Sa présence est fortement dépendante de l'organisation des dépôts ainsi que de l'activité verticale de la nappe. La figure 2.8 montre la teneur en argiles dans des sols chinois (Zhang et Gong, 2003) en fonction de la profondeur. Le profil A3 (200 ans de riziculture à deux récoltes par an) avec une nappe d'eau à 80 cm de profondeur, est similaire à celui de la rizière, bien que la teneur en argiles soit deux fois supérieure à celle de la parcelle camarguaise.

Remarque Les bords des canaux de drainage ont tendance à s'effondrer lorsqu'ils sont

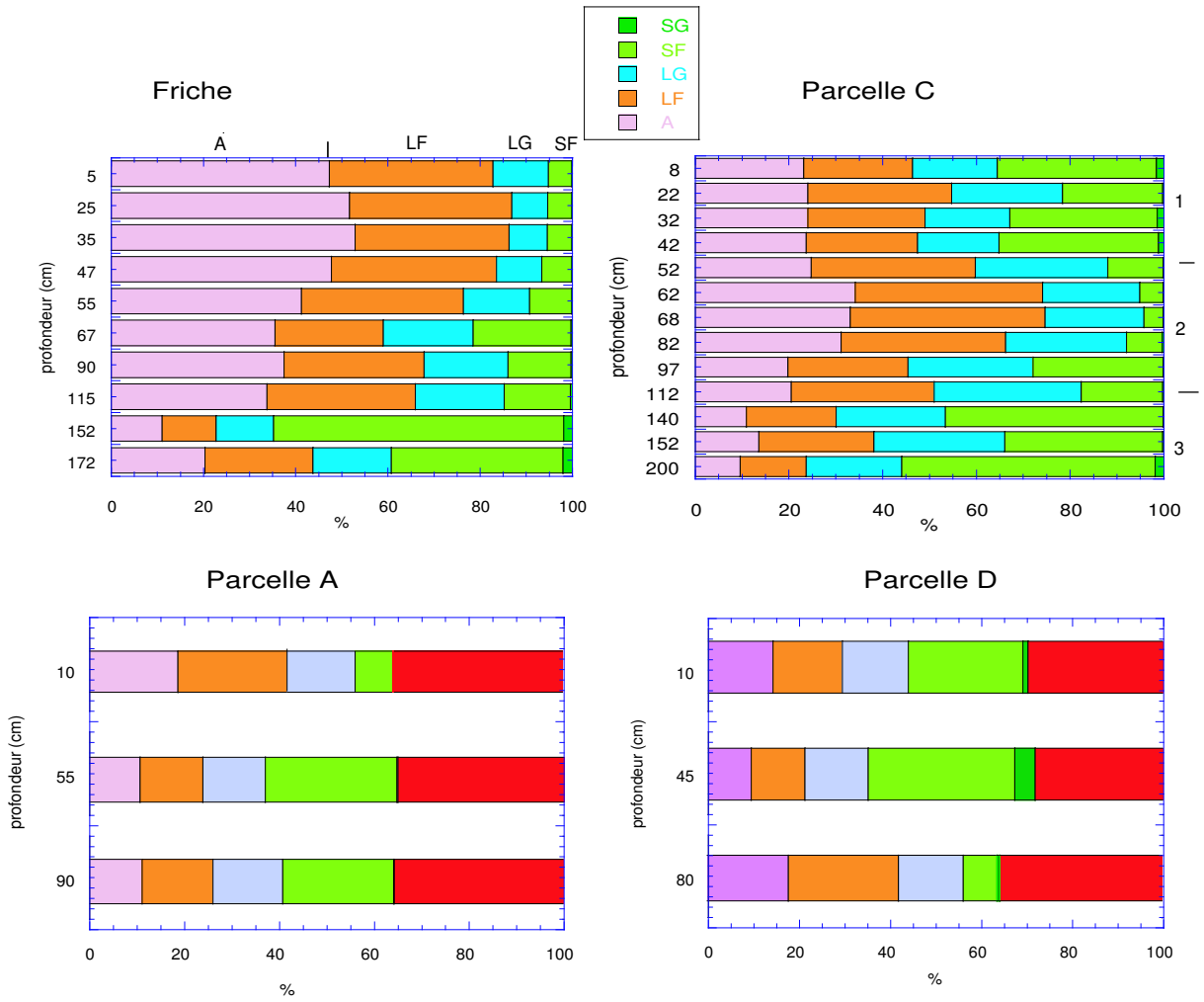

FIG. 2.6 – *Analyse granulométrique après décarbonatation dans la friche, les parcelles C, A et D.*

creusés jusqu'au niveau sableux, l'eau du canal érodant facilement l'horizon sableux peu compact.

2.3 Etude hydrologique

Des mesures du niveau piézométrique de la nappe de la rizière C dans un trou creusé à la tarière montrent que la nappe superficielle est verticalement captive. La profondeur du niveau piézométrique mesuré est toujours inférieure à la profondeur de la zone saturée. En période irriguée, la pression s'exerçant sur la nappe superficielle par la nappe perchée d'irrigation est plus forte, augmentant ainsi la différence entre la profondeur du niveau piézométrique de la nappe et celui de la zone saturée. Par ailleurs, le niveau de 20 à 50 cm d'épaisseur au-dessus duquel le sol n'est jamais saturé correspond à un niveau riche en argiles et limons fins, et très pauvre en sables fins. Celui-ci constitue une barrière lithologique peu perméable, c'est le toit de la nappe verticalement captive. La présence d'air captif y génère des conditions oxydantes qui favorisent la précipitation du fer et du manganèse dissous lors de l'infiltration de l'eau (Ponnamperuma, 1972). Ce toit conditionnera donc l'amplitude verticale des battements de la nappe. La nappe

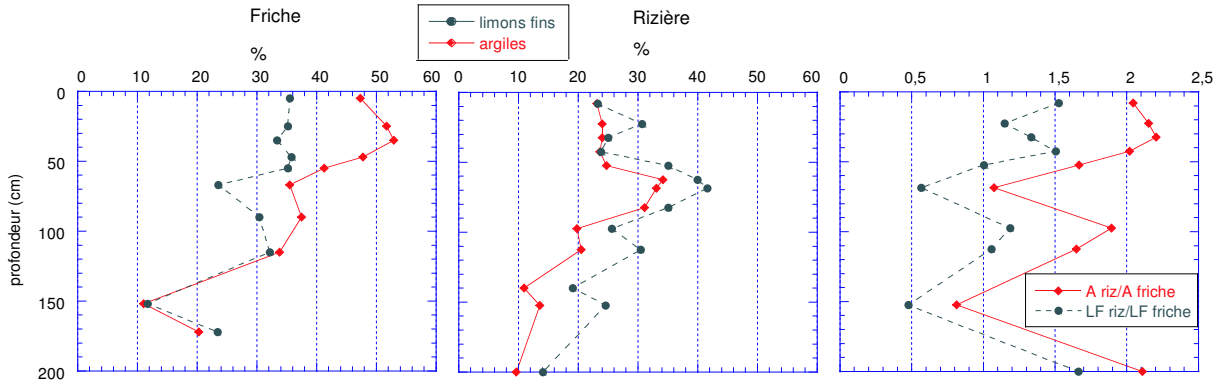

FIG. 2.7 – *Analyse granulométrique après décarbonatation dans la friche et la parcelle C et rapport des teneurs en limons fins et en argiles dans la rizière et dans la friche (teneur en limons fins ou en argiles dans la rizière / teneur en limons fins ou en argiles dans la friche).*

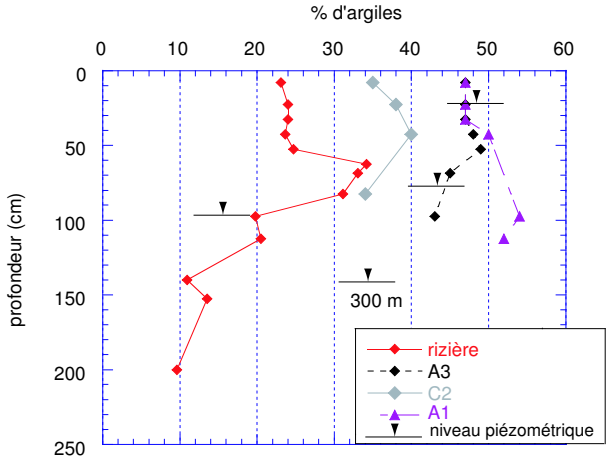

FIG. 2.8 – *Comparaison des teneurs en argiles (%) de sols en riziculture en Chine, d'après Zhang et Gong (2003). La profondeur de la nappe est indiquée pour chaque sol.*

n'est pas latéralement captive puisqu'elle affleure dans les canaux de drainage.

Le comportement hydrologique de la nappe de la friche est différent de celui de la parcelle C. Le niveau piézométrique de la nappe de la friche varie entre la surface et 1 m de profondeur. Celui de la parcelle C varie entre 0,8 et 1,7 m de profondeur en période non irriguée et reste stable à 0,8 m en période irriguée. En supposant que les nappes sont à l'équilibre hydrostatique, et sachant que l'altitude de la friche est inférieure d'environ un mètre à celle de la rizière C, la nappe captive dans la rizière C affleure donc dans la friche.

2.4 Etude minéralogique

Les spectres présentés ont été obtenus sur les échantillons bruts et la fraction inférieure à 2 μm à partir de lames orientées. Les spectres obtenus pour quelques échantillons bruts et argiles sont présentés dans la figure 2.9. L'ensemble des échantillons bruts de la friche et de la rizière est présenté en annexe A.

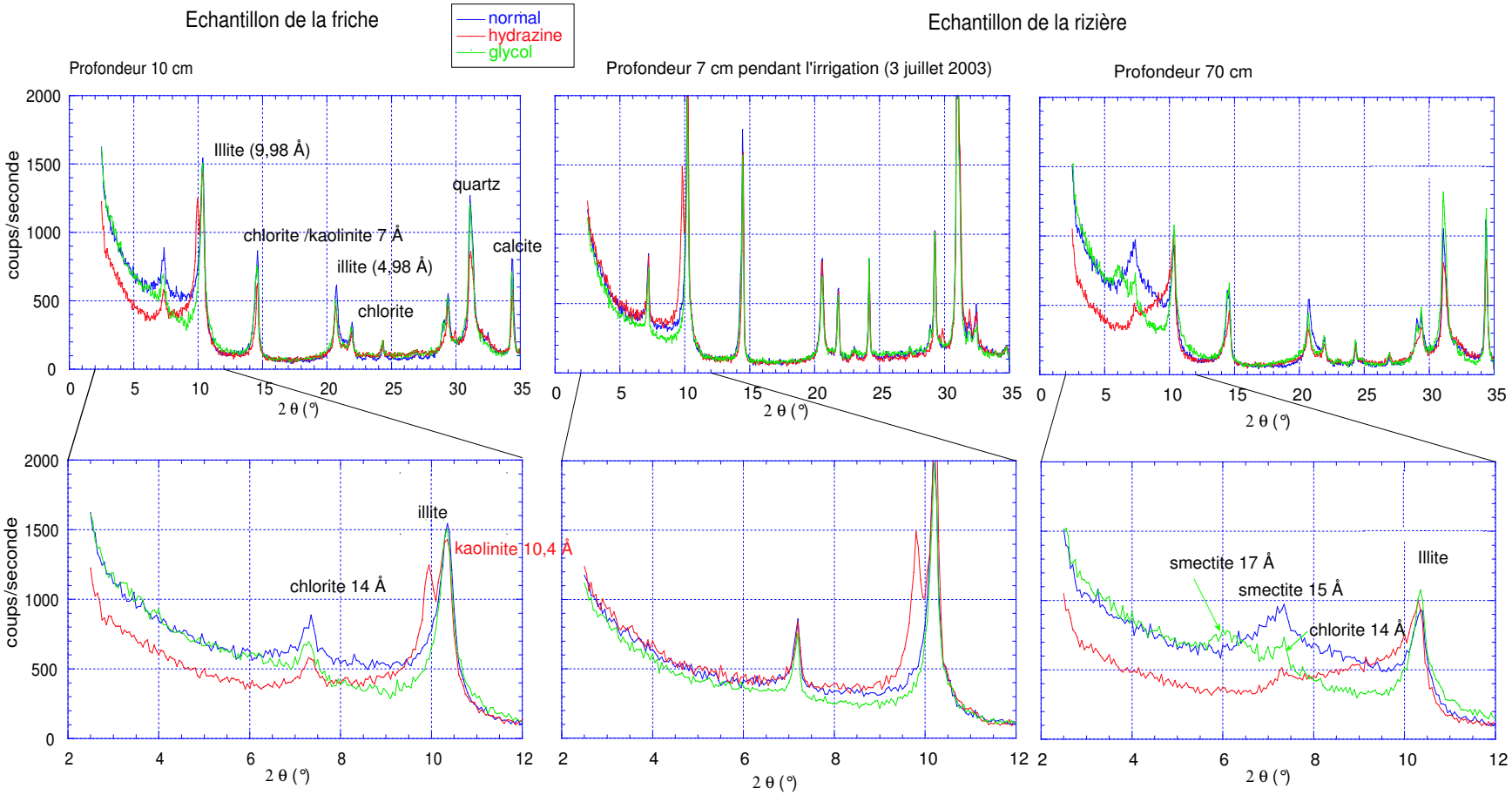

FIG. 2.9 – *Diffractogrammes des rayons X obtenus pour des échantillons d'argiles de la friche et de la rizière C.*

Sur tous les diffractogrammes bruts, les minéraux présents sont :

le quartz : les raies (100 et 101) à 3,34 Å et 4,26 Å sont bien visibles.

la calcite : raie à 3,03 Å (104) bien visible. Le minéral est présent dans tous les échantillons bruts. La raie ne se déplace pas vers les grands angles indiquant qu'il n'existe pas de calcite magnésienne en proportion mesurable (figure 2.10).

la dolomite : petite raie visible à 2,88 Å (figure 2.10).

les micas : les raies à 9,98 et 4,98 Å sont invariantes selon le traitement effectué et sont identiques à celles des illites.

la goethite : la raie 100 à 4,183 Å est visible lorsqu'elle est présente, pas toujours sous forme de pic mais plutôt en dôme (figure 2.11).

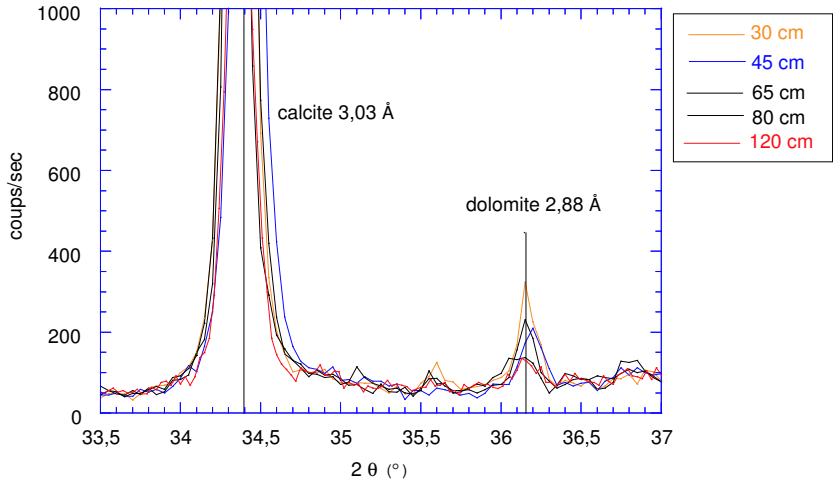

FIG. 2.10 – *Calcite et dolomite dans les échantillons bruts de la rizière C.*

Les nombreuses taches rouille observées le long des solums décrits dans la section précédente ont été microprélevées et analysées aux rayons X. L'analyse révèle qu'il s'agit de goethite (figure 2.11).

Sur les diffractogrammes des argiles, les phases présentes sont :

la chlorite : raies à 7 Å (002) et 14 Å (001). La chlorite peut résulter de la transformation de l'illite sous l'action des acides organiques (oxalique, citrique) mais est très généralement héritée ; elle n'est pas transformée par les traitements.

l'illite (argile 2/1) : les raies à 9,98 et 4,98 Å sont invariantes selon le traitement effectué.

la kaolinite (argile 1/1) : raies (001 et 002) à 7,1 et 3,57 Å. La raie 001 se déplace lors du traitement à l'hydrazine vers les plus petits angles (10,4 Å).

les interstratifiés smectite/illite : entre 13 et 15 Å, une phase mal cristallisée est repérée. Ce bombement est déplacé par le glycol vers les plus petits angles (17 Å) et transformé en un pic large, mettant en évidence la présence de smectites, seules ou en interstratifiés. Elles peuvent provenir de la dégradation d'illite (K^+ étant remplacé par, Ca^{2+} et Mg^{2+}).

les smectites : la raie 001 (15 Å) est décalée par l'éthylène glycol à 17,7 Å.

Dans le tableau 2.1, les proportions respectives des différentes classes d'argiles sont semi-quantitatives. Dans le tableau 2.2, juste une indication sur la présence ou l'absence des phases dans les différentes parcelles est donnée afin de mettre en évidence des similarités entre parcelles rizicoles. Les illites puis les chlorites sont les phases argileuses

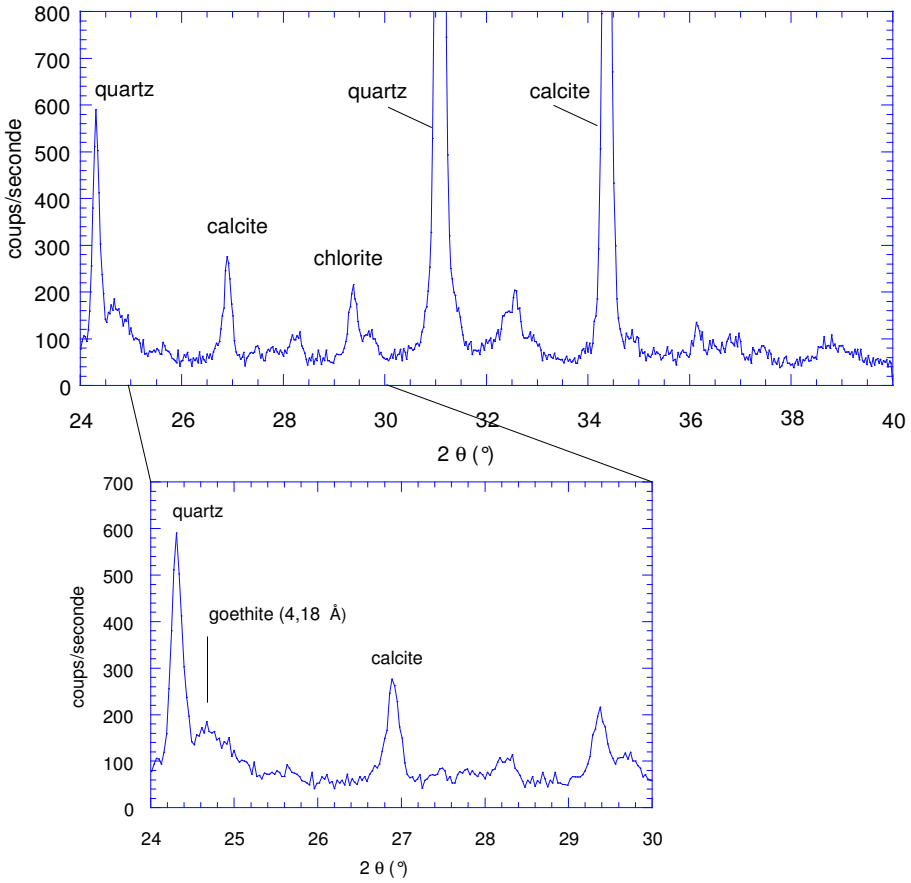

FIG. 2.11 – *Diffractogramme des rayons X obtenu pour des microprélèvements de taches rouilles à 60-77 cm de profondeur dans la rizière (parcelle C) cultivée durant la période d'irrigation.*

majeures dans les sols respectivement à plus 50 % et entre 14 et 35 %. Elles sont en teneurs plus importantes dans la rizière par rapport à la friche en raison des apports par l'eau d'irrigation : les eaux du Rhône sont essentiellement riches en illite et chlorite (Pont et al., 2002).

Chlorite et illite sont présentes à toutes les profondeurs étudiées dans les rizières (tableau 2.2). La kaolinite est peu abondante dans les sols de rizière et est alternativement présente en surface (friche, rizière C et A) et absente (rizière D). Les smectites sont trouvées en surface dans la friche mais sont absentes dans les trente à cinquante premiers centimètres de sol des rizières. Les interstratifiés sont présents à 20 % en surface dans la friche. Ils sont absents ou faiblement présents dans la rizière. Or, ces deux phases sont présentes dans l'eau d'irrigation. L'absence ou la très faible présence de smectites et d'interstratifiés en surface dans la rizière seraient donc la conséquence de l'altération du sol par le riz et les conditions physico-chimiques induites par la submersion.

Enfin, dans la parcelle E, l'analyse aux Rayons X de prélèvements de taches blanches en surface du sol le 20/06/03 montre la présence de halite (figure 2.12). Si l'on suppose que les sols sont constitués des mêmes dépôts, alors les différences minéralogiques entre la friche et les rizières s'interprètent comme étant les conséquences de la pratique de l'irrigation et de l'altération du sol. Afin de préciser ceci, les analyses chimiques totales, comprenant les terres-rares, sont présentées.

TAB. 2.1 – *Proportions semi-quantitatives respectives des argiles présentes dans les sols de la friche et de la rizière (parcelle C) en fonction de la profondeur, obtenues à l'aide du logiciel Decomprx.*

%	friche 10 cm	friche 30 cm	friche 50 cm	rizière 7 cm	rizière 70 cm	rizière 100 cm
Smectite pure	9	0	10	1	10	35
Illite	46	56	50	60	41	36
Interstratifiés ill/smec	21	0	0	0	10	0
Chlorite	14	32	30	28	30	20
Kaolinite	9	12	10	11	9	9

TAB. 2.2 – *Présence (+), absence (o) ou très faible proportion (-) des argiles dans les sols des parcelles en fonction de la profondeur.*

parcelle A	28 cm	38 cm	53 cm	70 cm	90 cm
Smectite pure	o	o	-	-	-
Illite	+	+	+	+	+
Interstratifiés ill/smec	-	-	-	-	-
Chlorite	+	+	+	+	+
Kaolinite	+	o	o	o	+
parcelle C	10 cm	22 cm	50 cm	85 cm	100 cm
Smectite pure	-	o	o	-	+
Illite	+	+	+	+	+
Interstratifiés ill/smec	o	-	o	-	-
Chlorite	+	+	+	+	+
Kaolinite	+	+	o	-	-
parcelle D	10 cm	30 cm	50 cm	60 cm	90 cm
Smectite pure	o	o	+	-	+
Illite	+	+	+	+	+
Interstratifiés ill/smec	-	o	-	-	-
Chlorite	+	+	+	+	+
Kaolinite	o	-	+	+	+

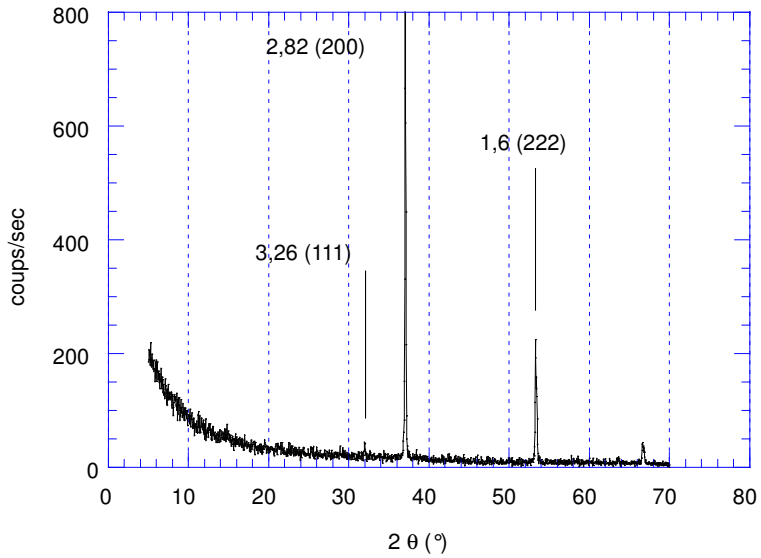

FIG. 2.12 – *Raies de la halite obtenues sur un diffractogramme des rayons X pour un microprélèvement de taches blanches en surface du sol de la parcelle E le 20/06/03.*

2.5 Analyses chimiques totales

Les analyses des éléments majeurs et traces de la fraction inférieure à 2 mm ont été effectuées au Service d'analyses des Roches et des Minéraux du CNRS (CRPG, Vandœuvre-les-Nancy). Après mesure de la perte au feu, suivie d'une fusion au métaborate de lithium et d'une mise en solution acide, les analyses de majeurs sont faites par ICP-AES et les traces par ICP-MS. Les résultats sont présentés dans la figure 2.13.

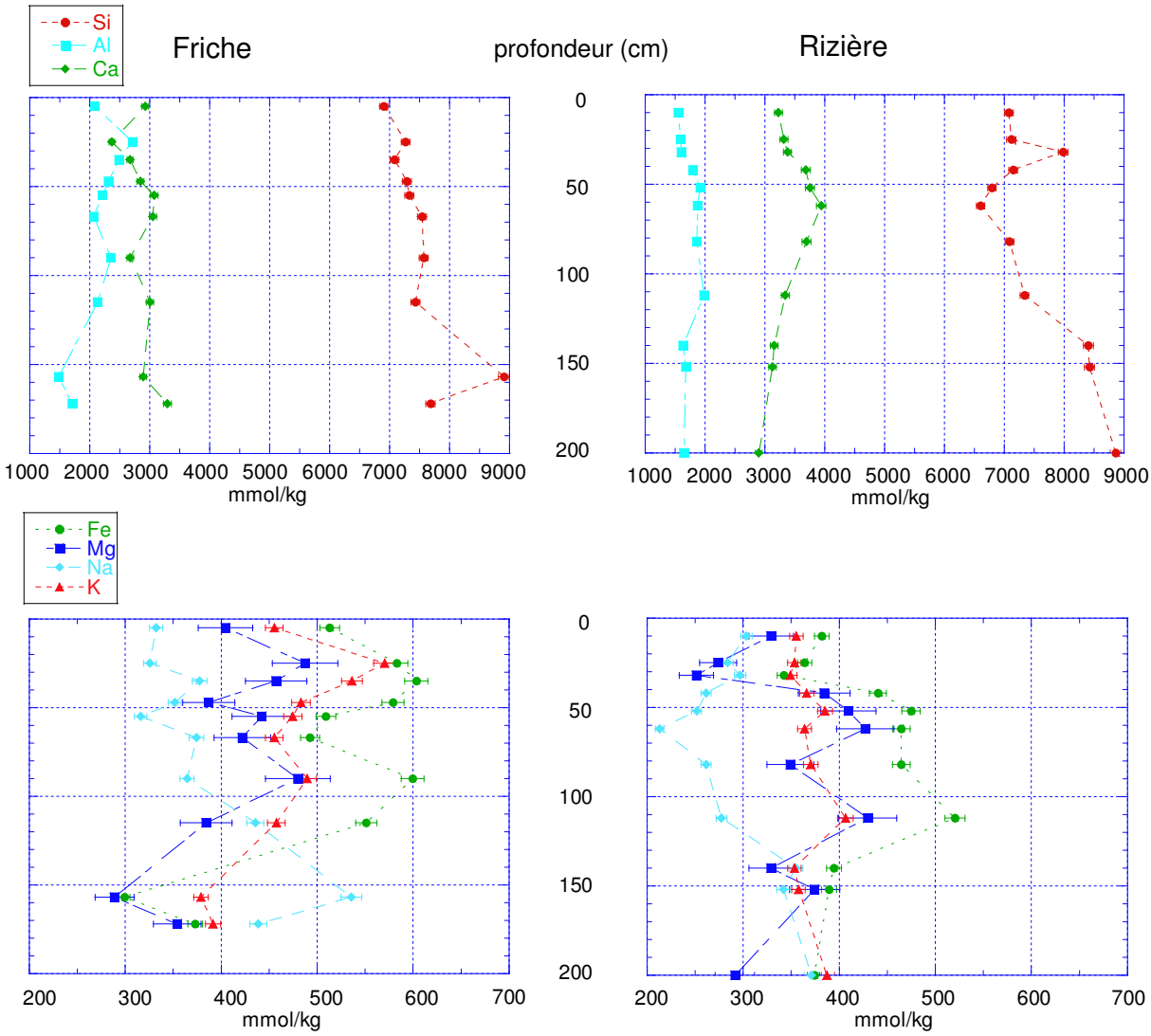

FIG. 2.13 – *Concentrations des éléments majeurs et mineurs en fonction de la profondeur dans la friche et la rizière (parcelle C). Les incertitudes analytiques sur la mesure sont parfois inclues dans le point.*

Les éléments majeurs Si, Ca, Al

L'élément le plus abondant est le silicium, dont les concentrations dans la friche, en fonction de la profondeur, sont constantes et voisines de 7000 mmol/kg, avec un enrichissement à partir de 150 cm. Dans la rizière, le profil est plus enrichi dans les trente premiers centimètres de surface et à partir de 150 cm de profondeur (8000 mmol/kg à 30 cm et 9000 mmol/kg à 150 cm) par rapport à une zone intermédiaire (6500 -

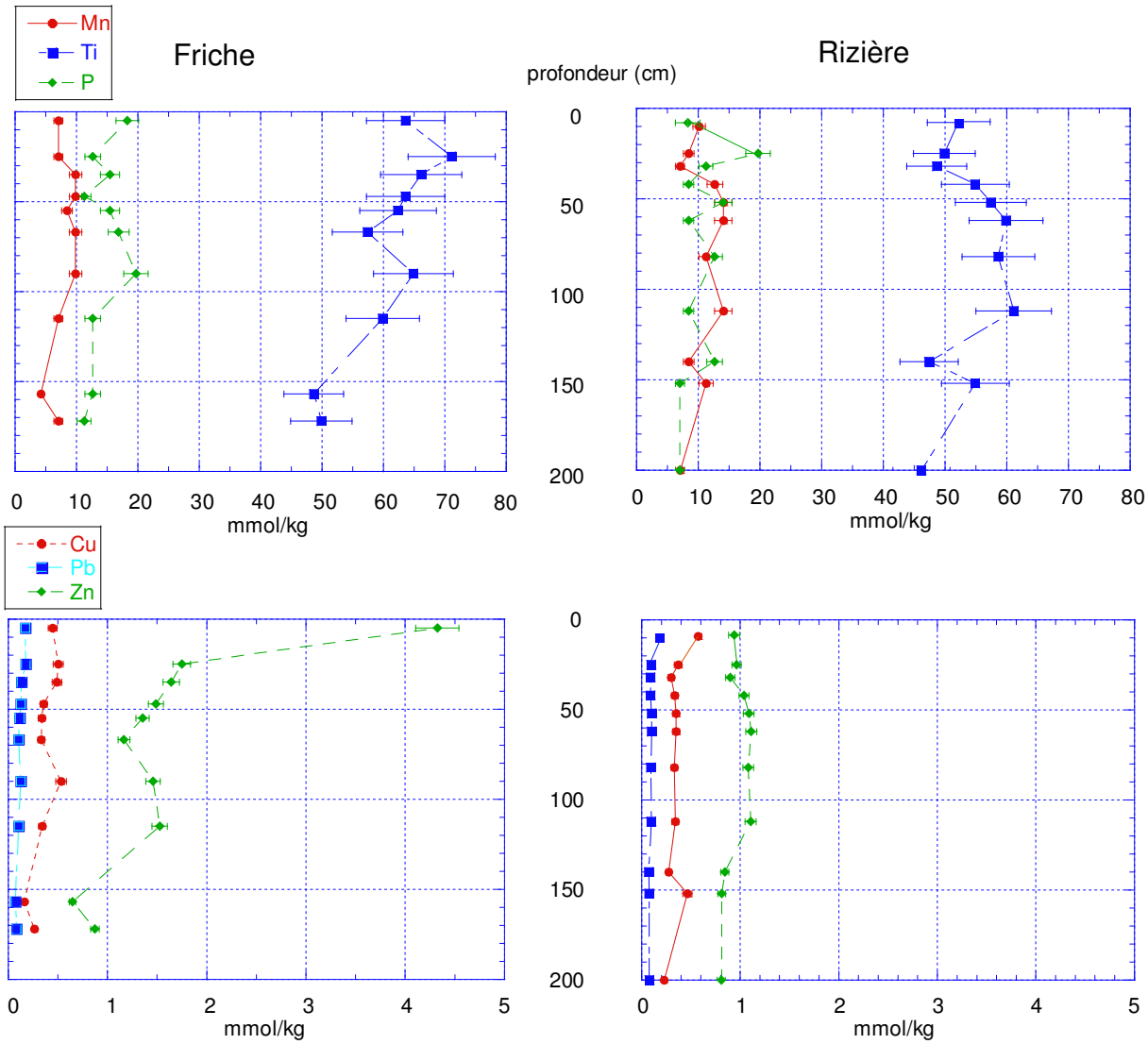

FIG. 2.14 – *Concentrations des éléments mineurs et traces en fonction de la profondeur dans la friche et la rizière (parcelle C). Les incertitudes analytiques sur la mesure sont parfois inclues dans le point.*

7000 mmol/kg de 60 à 120 cm). L'augmentation en profondeur dans les deux sites est à mettre en relation avec la forte teneur en sables fins de ce niveau. En surface dans la rizière, une accumulation de silice s'observe à 30 cm, zone où se trouve le sommet de la semelle de labour. De 30 à 70 cm de profondeur, la teneur en silicium décroît de 1500 mmol/kg et correspond au changement granulométrique important déjà mis en évidence autour de la semelle de labour, avec la forte décroissance des teneurs en sables fins.

Pour le calcium, deuxième élément par ordre d'abondance, les quantités sont inférieures à 3000 mmol/kg dans la friche. Elles varient entre 3100 et 3700 mmol/kg dans la rizière. Cette différence peut être causée par l'apport de calcium par les eaux d'irrigation dans la rizière.

Pour l'aluminium, les concentrations sont peu variables en fonction de la profondeur : 1800 à 2200 mmol/kg dans la friche et 1800 à 2000 mmol/kg dans la rizière. Un bombement des teneurs est remarquable entre 50 et 120 cm de profondeur dans la rizière.

L'horizon sous-jacent à la semelle de labour entre 60 et 140 cm comporte une relative accumulation d'aluminium mais une forte perte de silice. Ceci est à relier avec l'analyse granulométrique qui montre que cette zone est plus riche en argiles et surtout plus pauvre en sables fins par rapport au reste du solum.

Les éléments mineurs Fe, K, Mg, Na, Ti, P et Mn

Dans la friche, les concentrations en fer sont importantes entre 20 et 50 centimètres et entre 90 et 120 centimètres de profondeur (600 mmol/kg).
Dans la rizière, elles sont basses dans les trente premiers centimètres et en profondeur (à partir de 140 cm, 400 mmol/kg) mais élevées entre 40 et 120 cm (450 mmol/kg). Les zones les moins concentrées correspondent aux zones hydromorphes en conditions réductrices : l'horizon hydragrique submergé en surface et la zone de sol saturée par la nappe en profondeur. Le fer s'y trouve majoritairement sous forme dissoute et est exporté.
Potassium et magnésium dans la friche ont des concentrations proches et leurs profils ont la même allure que le profil de concentrations du fer. L'incertitude sur la mesure du magnésium est de 10 %. Les concentrations les plus élevées se trouvent à 25 cm de profondeur pour K et Mg et les plus faibles à 150 cm. Dans la rizière, les allures des profils de K et Mg sont proches de celui du fer, permettant à nouveau de distinguer les zones où ces éléments facilement solubilisés sont exportés par les eaux de nappe.
Le profil du sodium dans la friche a la même allure que les profils de Mg et K. Dans la rizière, le profil des teneurs est similaire à celui du silicium.
Enfin, Ti, P et Mn (figure 2.14) sont présents en faibles quantités. Les concentrations en manganèse sont légèrement plus importantes dans la rizière que dans la friche. Dans la rizière, les profils du titane et du manganèse sont identiques à ceux du fer, du magnésium, avec une augmentation des concentrations entre 40 et 120 centimètres. Cette zone intermédiaire plus riche en titane par rapport à la surface et en profondeur est enrichie, notamment en fer et en manganèse. Ceci est montré par les rapports des teneurs Fe/Ti et Mn/Ti (figure 2.15) qui montrent des valeurs fortes dans cet intervalle.
De 0 à 30 cm de profondeur, au-dessus de la semelle de labour, Fe/Ti décroît dans la rizière mais augmente dans la friche en fonction de la profondeur. C'est exactement l'opposé avec Si/Ti : le rapport est très supérieur dans la rizière, signifiant plus une augmentation de la teneur en Si qu'une décroissance de Ti. Les rapports sont similaires et faibles de 40 à 120 cm de profondeur dans les deux sols, traduisant la faible teneur en sables fins. Ils sont plus élevés en profondeur à cause de l'abondance des sables fins. Les variations du rapport Si/Ti sont donc liées aux variations granulométriques. Pour Pb/Ti, le rapport, identique dans la friche et dans la rizière, décroît en fonction de la profondeur. Mis à part les vingt premiers centimètres de surface dans la friche et dans la rizière, il ne semble pas y avoir d'accumulation de plomb dans les deux sols. L'analyse des variations des teneurs de quelques éléments par rapport au titane ne permettent donc pas réellement de montrer une accumulation ou un appauvrissement du sol, mais seulement d'illustrer les variations granulométriques. Le titane n'est pas un élément conservatif dans ce milieu.

L'accumulation d'éléments sous la semelle de labour a été décrite par Ponnamperuma (1972), qui distinguait un horizon enrichi en fer B_{ir} surmontant un horizon enrichi en manganèse B_{mn} dans les rizières bien développées. Dans le cas de la parcelle C, le rapport Mn/Fe augmente entre 40 et 70 cm tandis qu'il décroît entre 80 et 140 cm (tableau 2.3). Après trente années d'irrigation, une zone plus riche en manganèse se

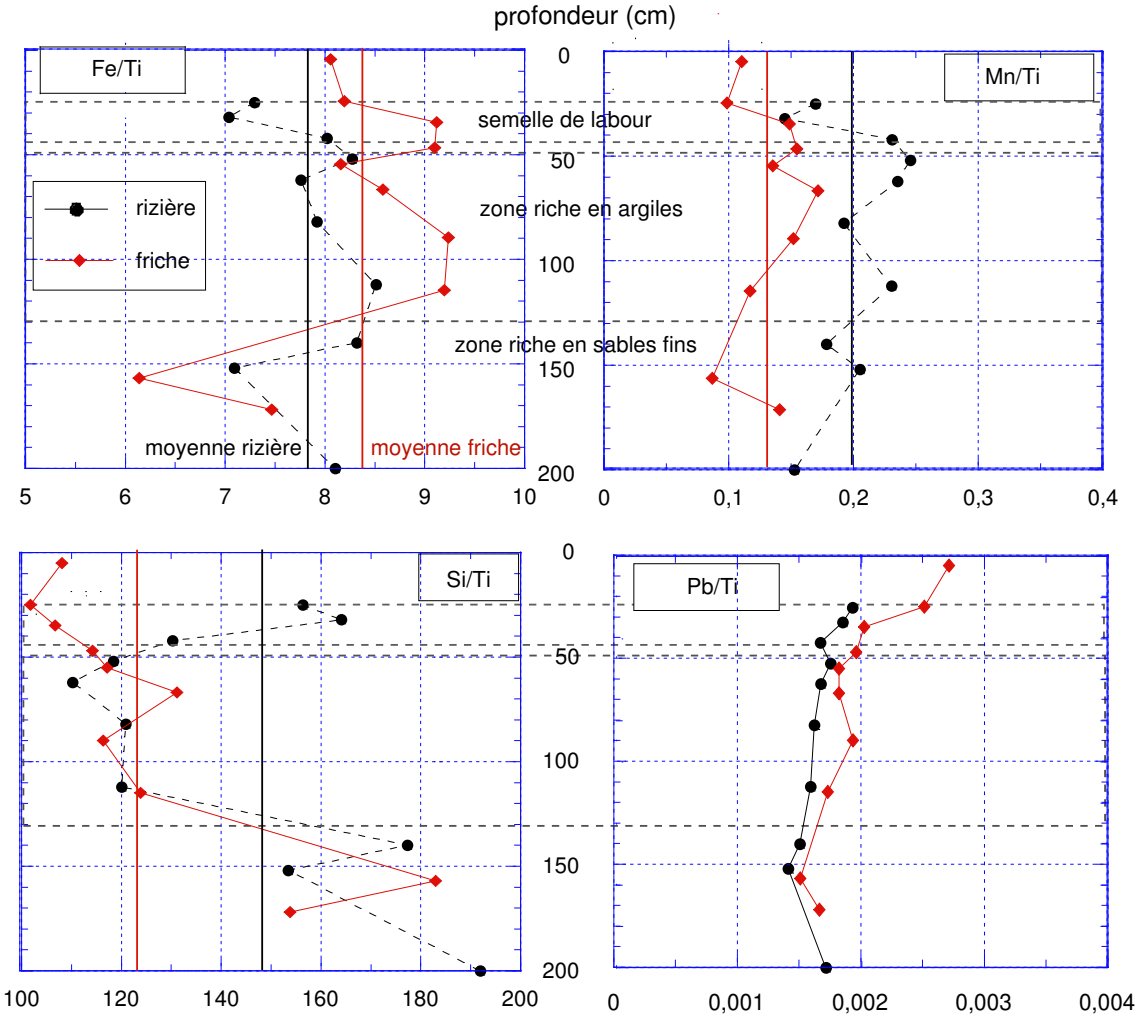

FIG. 2.15 – *Rapports des teneurs Si/Ti, Fe/Ti, Mn/Ti et Pb/Ti en fonction de la profondeur dans la rizière C et dans la friche et report des observations granulométriques.*

développe au-dessus d'une zone plus riche en fer. Les éléments chimiques s'organisent progressivement dans le solum en fonction des conditions d'oxydo-réduction.

Les métaux traces Cu, Pb et Zn

Le même bombement caractéristique des concentrations en cuivre entre 30 et 120 cm de profondeur se remarque dans la rizière. Pour le plomb, les concentrations évoluent peu dans les deux sites. Au contraire, les concentrations en zinc varient de façon plus marquée dans la friche par rapport à la rizière, avec une forte teneur en surface.

Les terres-rares

Les analyses ont été effectuées au Service d'Analyses des Roches et des Minéraux du CRPG-CNRS. Les concentrations dans la friche et dans la rizière, en fonction de la

TAB. 2.3 – *Rapport Mn/Fe sur le solide dans le sol de la rizière en fonction de la profondeur (cm).*

prof	10	25	32	42	52	62	82	112	140	152	200
Mn/Fe	0,026	0,023	0,020	0,029	0,030	0,030	0,024	0,027	0,021	0,029	0,019

profondeur, sont identiques dans les deux sols, prouvant leur même origine (figures 2.16 a et b). Cependant, une légère différence apparaît entre 25 et 40 cm de profondeur, où les concentrations dans la friche sont supérieures à celles de la rizière (figure 2.16 a).

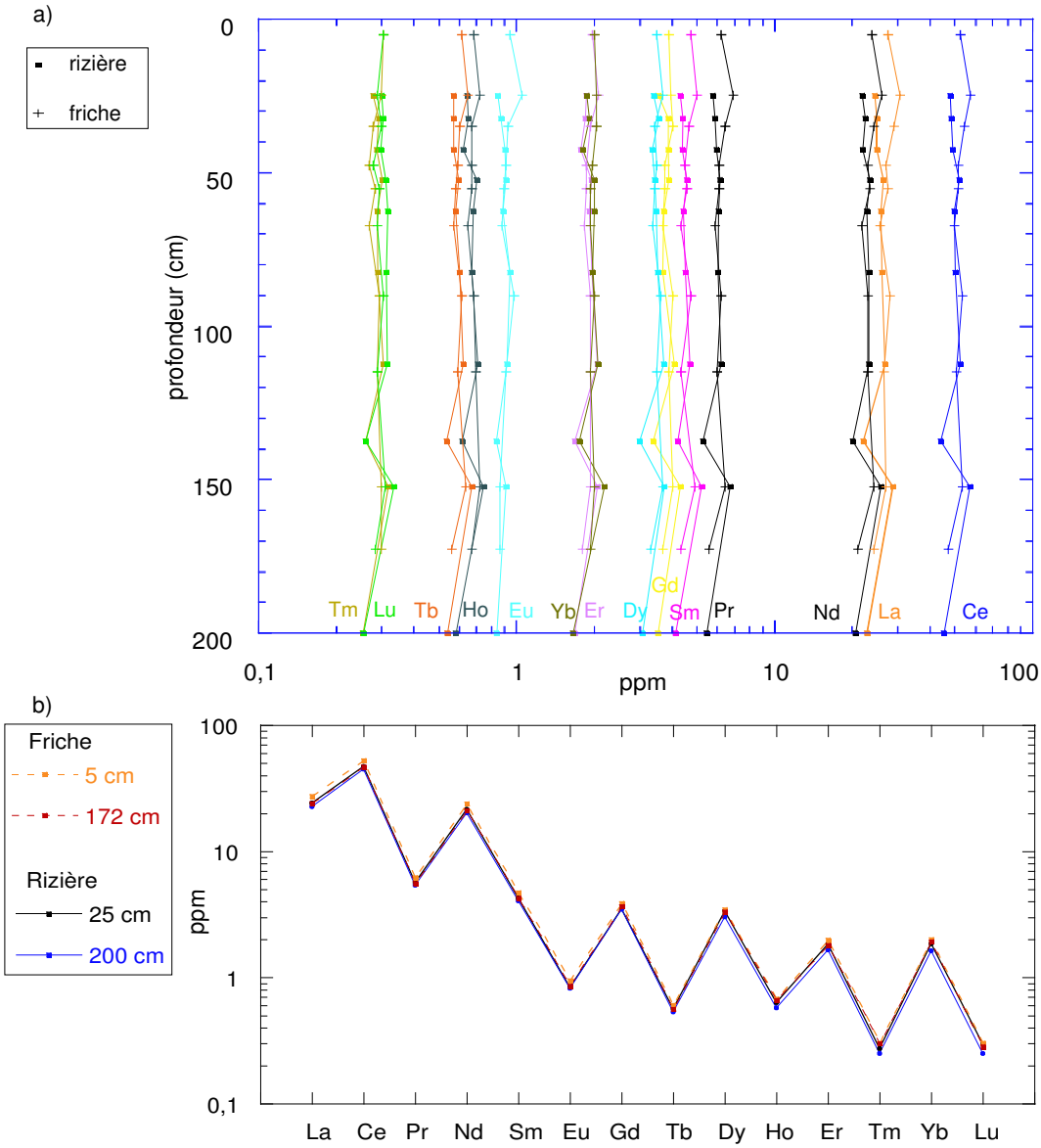

FIG. 2.16 – *a) concentrations des terres rares en fonction de la profondeur dans la friche et la rizière (parcelle C). b) Variation des concentrations pour les deux profondeurs extrêmes dans la friche (5 et 172 cm) et dans la rizière (25 et 200 cm).*

Le sol de surface de la rizière s'appauvrit en terres-rares. Ceci est un impact des pratiques agricoles sur le sol. Par ailleurs, les teneurs à 140 cm de profondeur dans la rizière subissent un fléchissement par rapport au reste du solum. Elle correspond à l'apparition de l'horizon sableux, induisant une diminution de la teneur en argiles et limons fins, ainsi qu'à une décroissance de la teneur en fer, magnésium, manganèse, cuivre et titane. Malgré l'absence de mesure à 140 cm, la mesure à 170 cm des teneurs en terres-rares dans la friche correspond à la baisse des teneurs en aluminium, calcium, magnésium, fer, potassium, manganèse, titane, cuivre, zinc ainsi qu'à l'augmentation de la teneur en silicium. La présence de dépôts sableux en profondeur, communs à tous

TAB. 2.4 – *Teneur en matières organiques des sols de rizière et du sol de la friche. Les données des profils 108 et 109, respectivement de l'unité 7 et 18 proviennent de Bouteyre et Duclos (1994).*

	prof. (cm)	0-20	45-60	80-100
parcelle A	MO (%)	1,67	0,72	0,65
	prof. (cm)	0-16	60-77	95-100
parcelle C	MO (%)	2,67	0,74	0,58
	prof. (cm)	0-20	40-56	75-100
parcelle D	MO (%)	2,18	0,54	0,71
	prof. (cm)	0-20	20-40	40-60
friche	MO (%)	5,59	2,61	1,69
	prof. (cm)	0-20	20-50	50-75
108, u. 7	MO (%)	1,6	1	nd
	prof. (cm)	0-20	20-35	35-65
109, u. 18	MO (%)	2,6	2	0,9

les sols étudiés, est à l'origine de la faible teneur de tous les éléments analysés, sauf Si et Na.

2.6 Teneurs en matières organiques des sols

Les teneurs en matières organiques décroissent en fonction de la profondeur dans les quatre sols et sont similaires à celles mesurées dans les sols des mêmes unités pédologiques par Bouteyre et Duclos (1994) (tableau 2.4). De 0 à 20 cm, elles sont fortes dans la friche, 5,59 %, tandis qu'elles sont plus de deux fois inférieures dans les rizières, en moyenne à 2,17 %.

2.7 Cations échangeables

Les valeurs de Na^+, K^+, Ca^{2+} et Mg^{2+} échangeables n'indiquent qu'un état du sol au moment du prélèvement (février 2002) et ne traduisent pas un état pérenne.

Il apparaît de grandes différences dans l'abondance des cations échangeables entre les profils de sols, et en particulier entre les rizières et la friche (tableau 2.5).
Dans la friche, 35 à 42 % du sodium se trouvent sous forme échangeable. Dans la rizière C, les valeurs sont très faibles (0,6 à 1 %). La parcelle A, située à proximité de la friche, a un taux 10 fois supérieur à ceux des parcelles C et D à 10 cm, et 2 fois supérieur plus en profondeur. Il est inférieur de 10 fois à celui de la friche en surface, et plus de 20 fois inférieur en profondeur. La différence entre les sols provient du lessivage du sodium par l'eau d'irrigation. Le sol de surface de la rizière est suffisamment lessivé en ions Na^+ pour ne pas gêner le développement du riz.

Les valeurs de K^+ échangeable dans la friche (1,2 cmol+/kg) sont dix fois supérieures à celles de la parcelle C, sauf pour l'horizon de surface de la parcelle C (0,33 cmol+/kg en C). Les valeurs critiques de K^+ échangeable dans le sol pour une bonne croissance du riz se situent de façon variable selon la texture et la minéralogie des argiles entre 0,1 et 0,4 cmol+/kg (Dobermann et Fairhurst, 2000) ; le sol de la rizière ne nécessiterait pas

TAB. 2.5 – *Quantités de cations échangeables des sols de la friche et des rizières C, A et D en fonction de la profondeur, d'après des échantillons prélevés en février 2002, exprimés en cmol+/kg et en pourcentages par rapport à la quantité totale de l'élément dans le sol.*

cmol+/kg/%	prof. (cm)	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Friche	10 cm	11,09 / 35,4	1,24 / 3,2	8,57 / 1,4	6,47 / 7,8
	30 cm	13,89 / 42,6	1,23 / 2,3	5,5 / 1,1	5,66 / 5,8
	50 cm	12,14 / 38,2	1,06 / 2	4,9 / 1	5,22 / 5,5
Parcelle C	10 cm	0,19 / 0,6	0,33 / 0,9	10,42 / 1,6	0,6 / 0,9
	70 cm	0,24 / 1	0,19 / 0,5	8,23 / 1,2	2,43 / 3
	100 cm	0,26 / 0,8	0,18 / 0,5	5,28 / 0,8	2,98 / 3,9
Parcelle A	10 cm	0,32 / 1,21	0,53 / 1,42	9,75 / 1,35	1,02 / 1,30
	50 cm	0,17 / 0,55	0,17 / 0,52	5,46 / 0,79	0,58 / 0,83
	90 cm	0,13 / 0,43	0,2 / 0,59	5,73 / 0,78	0,67 / 0,94
Parcelle D	10 cm	0,34 / 0,11	0,73 / 0,27	1,52 / 9,05	0,89 / 0,59
	50 cm	0,4 / 0,15	0,36 / 0,15	0,85 / 4,74	0,69 / 0,45
	80 cm	0,92 / 0,24	0,66 / 0,26	0,98 / 6,97	1,92 / 1,52

d'apports en potassium. Cet élément proviendrait essentiellement des illites présentes en grandes quantités, l'ouverture des feuillets permettant le passage de la forme fixée à la forme échangeable, et des engrais potassiques.

Pour les sols de rizière, Ca^{2+} est l'ion le plus abondant sur le complexe d'échange, notamment en surface (10,4 cmol+/kg en C), tandis qu'il est plus faible dans la friche (de 5 à 8,5 cmol+/kg). Cette différence pourrait traduire l'apport d'ions calcium par l'eau d'irrigation et les engrais. Un sol déficient en calcium pour la culture du riz aurait une Ca^{2+}échangeable inférieure à 1 cmol+/kg (Dobermann et Fairhurst, 2000).

Les valeurs de Mg^{2+} échangeable dans la friche sont relativement constantes (5,2 à 6,4 cmol+/kg) et du même ordre de grandeur que celles de Ca^{2+} échangeable. Dans les parcelles C et D, Mg^{2+} échangeable en surface est très faible (0,6 cmol+/kg), tandis qu'il est constant plus en profondeur, représentant 3 à 4 % de la quantité totale de magnésium dans le sol. Cette observation peut être mise en parallèle avec les analyses totales, montrant une proportion inférieure de magnésium en surface par rapport au reste du profil. Les faibles valeurs en surface sont à relier avec la consommation importante de magnésium par le riz. Une concentration inférieure à 1 cmol+/kg est insuffisante pour une bonne croissance du riz (Dobermann et Fairhurst, 2000). Le prélèvement de magnésium par le grain est de l'ordre de 3 à 5 kg Mg/tonne. Un rendement de 6 t/ha prélève 21 kg Mg/ha, dont 60% restent dans la paille à maturité. Pour une pousse optimale, le rapport Ca:Mg doit être de 3-4:1 pour les formes échangeables ; il est de 10:0,6 dans la rizière. L'apport de magnésium serait donc à envisager dans les rizières.

2.8 Conclusions générales sur le site de l'étude

Hormis la parcelle F, l'ensemble des sites étudiés appartient à l'unité géomorphologique du paléochenal. La nappe superficielle est constituée d'eau peu minéralisée. En revanche, la nappe de l'encaissant est fortement minéralisée. Les sols étudiés sont jeunes et se forment à partir des mêmes matériaux sédimentaires depuis 600 ans. Une

pédogenèse particulière semble apparaître dans les parcelles cultivées en riz et irriguées depuis 30 ans. En particulier dans la rizière C, l'organisation pédologique verticale ne se retrouve pas dans la friche. Seule la partie la plus profonde à partir de 120 cm est commune aux deux sols. Le sol cultivé en surface de 0 à 40 cm de profondeur au-dessus de la semelle de labour ainsi que l'horizon de 40 à 120 cm sont propres à la rizière. Les différents impacts des activités agricoles affectant le sol sont notés ci-après à partir de la figure 2.17.

Dans les solums des parcelles cultivées (figure 2.17), les teneurs en éléments sont supérieures dans la friche par rapport à la rizière C sauf pour le calcium, le manganèse ainsi que pour le silicium dans les premiers trente centimètres du sol.

Impact de la riziculture sur le sol

De 0 à 40 cm de profondeur dans la rizière, le sol est appauvri en éléments par rapport au reste du profil, avec des teneurs en argiles constantes. Les pratiques agricoles, en particulier la monoculture intensive du riz, engendrent une forte consommation d'éléments nutritifs dans le sol par le riz, les algues et les microorganismes. La semelle de labour constitue une barrière séparant un horizon de surface labouré et cultivé, ou Anthrosol hydragrique, du sol sous-jacent. L'absence ou la très faible teneur de smectites et d'interstratifiés illite/smectites au-dessus de la semelle de labour alors qu'ils sont présents dans la friche et apportés par l'eau d'irrigation dans la rizière, traduit probablement leur altération. La très faible proportion de magnésium échangeable observée dans la zone cultivée du sol, où se développent les racines du riz, pourrait annoncer la survenue de carences magnésiennes.

La partie intermédiaire du solum comprise entre 40 et 120 cm de profondeur pourrait être un horizon B d'accumulation créé après trente années de riziculture. Elle est plus riche en argiles, en carbonates et en oxydes de fer et de manganèse par rapport au reste du profil, mais est appauvrie en silice et sodium.

Une seconde barrière lithologique, riche en argile et peu perméable apparaît entre 60 et 80 centimètres de profondeur et constitue le toit de la nappe en période d'excédent hydrique. La forte teneur en argiles, carbonates et oxydes cause en partie un enrichissement en éléments chimiques constitutifs de ces phases, calcium, aluminium, fer, manganèse, magnésium, potassium, titane. Dans la zone de battement de la nappe de la rizière, l'accumulation d'oxydes de fer et de manganèse et d'éléments métalliques traces soumis à précipitation ou dissolution contribue au développement d'une zone d'oxydo-réduction.

A partir de 120 cm de profondeur dans la zone saturée du sol, des dépôts sableux ont des teneurs faibles en éléments par rapport au reste du profil, sauf en silice. La circulation des eaux dans la rizière s'y fait essentiellement de manière latérale. Les éléments sont drainés et transportés hors du milieu. Ceci est montré plus en détail dans la partie III.

La parcelle C, en raison de la proximité immédiate de la station météo, de son suivi depuis une dizaine d'années et de ses bonnes qualités agronomiques, est choisie comme site d'étude. Elle sera nommée "rizière étudiée" dans les chapitres suivants.

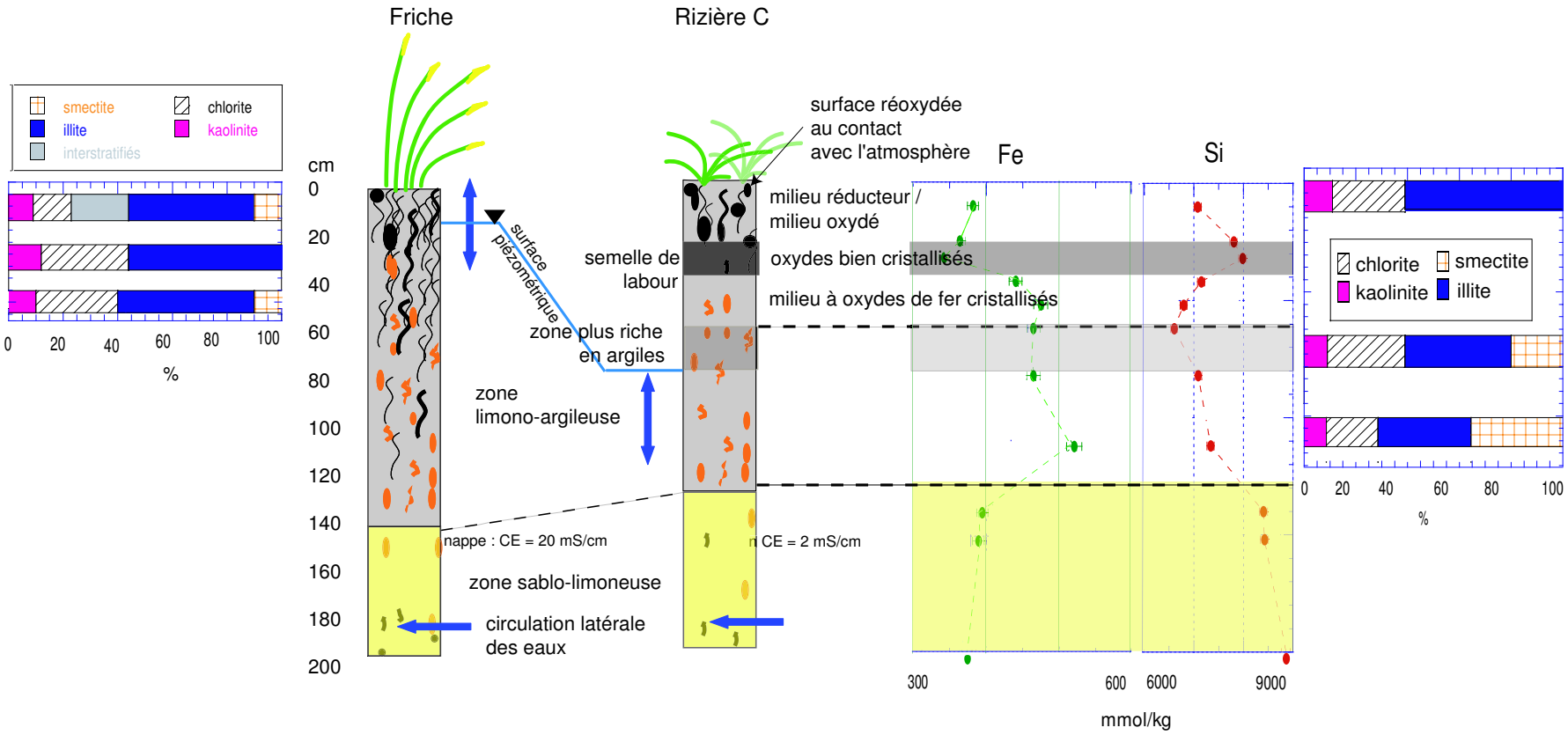

FIG. 2.17 – *Caractéristiques pédologiques principales des profils de la friche et de la parcelle C.*

Chapitre 3

Silicium, fer et plomb dans le système nappe-sol-plante

Silicium, fer et plomb sont trois éléments d'importance dans l'écosystème rizicole, car ils permettent de traduire, à différents niveaux, l'impact des activités agricoles sur le sol.

la silice est un élément nutritif quasi-essentiel du riz, plante accumulatrice, et est exportée hors de la parcelle lors de la récolte ;

les oxydes de fer sont des minéraux soumis à la solubilisation ou l'immobilisation et sont des phases porteuses de métaux traces ;

le plomb est un élément trace métallique toxique mais également un excellent traceur de l'activité humaine; il est particulièrement sensible aux phénomènes d'oxydo-réduction.

3.1 Bilans de silice biogène dans une friche et une rizière

Bien que le silicium soit un élément quasi-essentiel du riz, le stock de silice biogène facilement biodisponible d'un sol de rizière est inconnu à ce jour. Le stock actuel résulte de trente années de riziculture continue, qui entraîne une exportation massive de silice hors des parcelles. L'extraction de la silice biogène se fait à partir d'échantillons prélevés :

- en février 2002 dans la friche, à 5, 15, 25, 35, 47, 55, 90 et 115 cm de profondeur ;
- dans la rizière cultivée C en 2002 après une année de culture de blé à 15, 22, 32 et 42 cm ;
- dans la rizière cultivée C en septembre 2003 après un cycle de riz, à 5, 22, 37, 52, 63 et 86 cm.

3.1.1 Les particules de silice biogène dans les sols

Les phytolithes des sols de la friche et de la rizière, en surface et à un mètre de profondeur, sont présentés dans la figure 3.1. Il s'agit pour l'essentiel de phytolithes de Poaceae, provenant de riz et de phragmites. En surface comme en profondeur, certaines particules sont peu altérées (spicules d'éponges, test de diatomées) mais la majorité l'est particulièrement. Ces dernières sont criblées de nombreux puits de dissolution, qui sont parfois si étendus que la particule devient difficilement reconnaissable. Seuls

les spicules d'éponges montrent des surfaces lisses. Des thécamœbiens sont également présents. La proportion de particules altérées augmente avec la profondeur. La présence de particules altérées et non altérées en profondeur résulte du transfert des particules de la surface vers la profondeur, verticalement ou par les canaux de drainage, par la sédimentation originelle des phytolithes lors du comblement du chenal et par l'état de saturation relativement aux formes de silice les préservant ou non de la dissolution (Bartoli, 1981).

3.1.2 Le cycle de la silice biogène dans le système nappe-sol-plante

Les diverses proportions de particules de silice biogène (phytolithes, diatomées, éponges) obtenues par comptage après correction sont très faibles dans la friche et dans la rizière en 2002 et 2003 (tableaux 3.1, 3.2 et 3.3). La proportion de silice biogène est soumise à une incertitude difficile à déterminer car elle est fondée sur l'estimation des volumes des particules comptées. Cependant, l'homogénéité des résultats dans la rizière montre que si erreur il y a, elle est systématique.

La friche

La friche est un milieu inondé naturellement ou artificiellement au moins six mois sur douze, le niveau piézométrique de la nappe oscillant entre 10 cm au-dessus de la surface du sol et environ 50 cm de profondeur. La végétation est principalement constituée de phragmites, Poaceae vivace à forte productivité, dont la pousse annuelle retombe au sol chaque hiver.

Dans la friche, les teneurs en silice biogène sont en moyenne de 0,08 % (tableau 3.1). D'une façon générale, ces faibles teneurs s'expliquent par le fait que la végétation de phragmites, accumulatrice de silicium, ne se développe que depuis 30 ans et qu'elle a succédé à une végétation rare et disséminée de sansouïre (P. Guillot, comm. pers.). Ce changement de végétation a été permis par l'évolution des conditions physico-chimiques du milieu sous l'influence de l'entrée massive d'eau douce d'irrigation : les eaux de nappe sont passées d'un pH supérieur à 8 à un pH proche de 7 et la conductivité électrique était au moins égale à celle mesurée dans la nappe sur les berges de l'étang de Vaccarès, 27 mS/cm. En conséquence, les conditions passées de salinité forte et de pH supérieur à 8 engendrant une forte solubilité de la silice biogène (Knignt et Kinrade, 2001 ; Icenhower et Dove, 2000) et une cinétique plus rapide (Fraysse, 2003), le stock de phytolithes produit par la sansouïre a probablement été dissous. Les conditions présentes permettent la constitution du stock de phytolithes.

De façon plus précise, les faibles valeurs de silice biogène sont aussi la conséquence d'autres phénomènes, qui sont décrits en fonction de la profondeur.
Entre 0 et 50 cm de profondeur, les concentrations en silice biogène sont comprises entre 0,05 et 0,14 % (tableau 3.1). Ces teneurs sont faibles bien que la richesse en argiles et en matières organiques crée un milieu favorable à la conservation des phytolithes (Bartoli, 1981). L'explication vient du fait que cette zone est la zone principale de développement des racines qui prélèvent le silicium nécessaire en dissolvant les phases altérables du sol, les phytolithes. Ceux-ci sont déposés dans le sol pendant l'hiver à la chute des feuilles puis sont affectés de dissolution (figure 3.1), ce qui explique leurs faibles teneurs dans le sol. Il apparaît ici un fonctionnement en flux tendu (Desplanques, 2004). Toutefois, toutes les particules ne sont pas totalement dissoutes, probablement

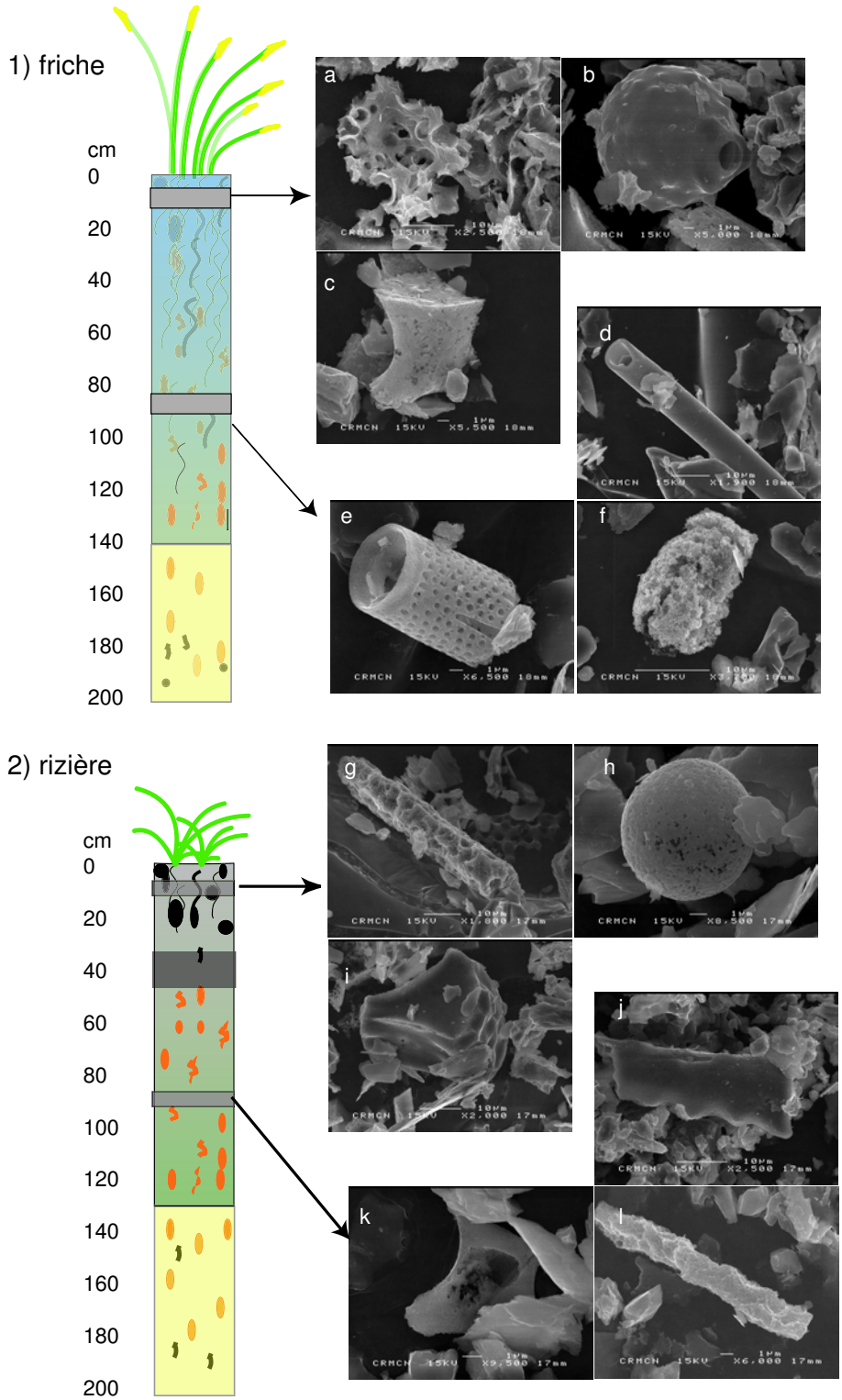

FIG. 3.1 – *1) Particules de silice biogène dans le profil de la friche, photographies de V. Desplanques. a) phytolithe altéré non identifiable , b) thécamœbien non altéré, c) phytolithe de Poaceae, d) spicule d'éponge non altéré, e) test de diatomée non altéré, f) phytolithe très altéré non identifiable. 2) Particules de silice biogène dans le profil de la rizière. g) cellule allongée lisse très altéré de Poaceae, h) particule siliceuse, i) cellule bulliforme peu altérée, j) phytolithe polylobé peu altéré de Poaceae, k) phytolithe non identifié avec puits de dissolution, l) cellule allongée de Poaceae très altérée.*

TAB. 3.1 – *Proportions respectives de silice biogène dans le sol de la friche par rapport à la quantité totale de sol (%). Résultats des comptages de silice biogène, d'éponges et de charbons par rapport au total de particules comptées dans le sol de la friche en fonction de la profondeur, d'après Desplanques (2004). Pourcentage d'argiles (cf chapitre 2 page 56).*

	5 cm	15 cm	25 cm	35 cm	47 cm	55 cm	90 cm	115 cm
Silice biogène (%)	0,14	0,08	0,05	0,10	0,10	0,04	0,08	0,08
Silice biogène	65	52	45	61	42	31	36	33
Eponges	0	0	0	0	15	7	6	26
Charbons	11	23	35	18	27	40	20	26
Argiles	35,7	39	39	40	35	28	28	24,7

parce que la productivité des phragmites, et par extension la quantité de phytolithes produite, est suffisamment importante pour compenser les pertes par dissolution. Un stock de phytolithes serait donc en train de se constituer.
Plus profondément, de 50 à 110 cm de profondeur, la teneur en phytolithes varie entre 0,04 et 0,08 %. Cette zone est la zone de battements de la nappe, où les circulations latérales d'eau sont non négligeables (cf chapitre 1 de la partie III) et la teneur en argiles moindre qu'en surface. En conséquence, la présence de phytolithes à cette profondeur est probablement due à la translocation des particules depuis la surface voire à la présence des racines, qui contiennent aussi des phytolithes. La faible teneur est probablement due à une exportation par drainage.

A un mètre de profondeur, la quantité de silice biogène est constante et égale à la moyenne des teneurs du solum, 0,08 %. La teneur en silicium dissous est probablement suffisante pour permettre la précipitation de spicules d'éponges à cette profondeur, spicules qui ne montrent aucun signe de dissolution de leur structure siliceuse.

La rizière

La moyenne des teneurs en silice biogène dans la rizière est de 0,1 %. Elle est donc supérieure à celle de la friche.

En surface, les concentrations en silice biogène en septembre 2003, après une année de riz (tableau 3.3), sont très proches de celles d'octobre 2002, après une année de blé (tableau 3.2), mais les valeurs sont inférieures à la moyenne. Une relative accumulation de silice biogène existe vers 20-30 centimètres de profondeur, limite supérieure de la semelle de labour (tableaux 3.2 et 3.3) au-delà de laquelle les racines ne peuvent pas se développer. Elle peut être mise en parallèle avec la légère augmentation en silice totale remarquée dans le chapitre 2, juste au-dessus de la semelle de labour. Bien que le stock de phytolithes soit renouvelé annuellement par l'activité biologique, par apports d'eaux d'irrigation et par l'homogénéisation du sol par le labour, les faibles valeurs en surface s'expliquent par le fait que la plante prélève la silice biogène de façon intense depuis trente années et que le système d'exploitation ne permet pas la restitution au sol de quantités importantes de cet élément ; seule une dizaine de centimètres de tiges et les racines restent au champ, contenant moins de 20 % du silicium stocké dans la plante. Par ailleurs, pendant l'irrigation, les conditions de pH sont favorables à la dissolution des phytolithes. En effet, des périodes de pH supérieur à 8 lors des premiers mois des périodes d'immersion sont fréquemment observées (cf chapitre 4 de la partie III).

TAB. 3.2 – *Proportions respectives de silice biogène, d'éponges et de charbons présents dans le sol de la rizière en fonction de la profondeur en février 2002, d'après Desplanques (2004) par comptage de particules et pourcentage d'argiles.*

	15 cm	22 cm	32 cm	42 cm
Silice biogène (%)	0,05	0,07	0,08	0,06
Silice biogène	68	68	72	39
Eponges	0	0	0	0
Charbons	13	11	15	32
Argiles	16	15,9	16,7	16,2

TAB. 3.3 – *Proportions respectives de silice biogène, d'éponges et de charbons présents dans le sol de la rizière en fonction de la profondeur en septembre 2003, d'après Desplanques (2004) par comptage de particules et pourcentage d'argiles.*

	5 cm	22 cm	37 cm	52 cm	63 cm	86 cm
Silice biogène (%)	0,05	0,10	0,06	0,12	0,15	0,15
Silice biogène	65	62	58	32	17	10
Eponges	0	0	0	0	0	26
Charbons	11	15	16	26	24	26
Argiles	16	15,9	16,7	16,3	21,4	19,6

La saison dernière comme les précédentes, les restes végétaux ont été brûlés expliquant la présence de charbons dans le sol.

Sous la semelle de labour de 40 à 86 cm de profondeur, l'augmentation de silice biogène en fonction de la profondeur témoigne probablement d'une accumulation favorisée par la présence d'un horizon peu perméable argilo-limoneux ainsi que par l'absence de circulation d'eau. La moyenne de la teneur en silice biogène est de 0,12 % (calculée d'après le tableau 3.3), tandis qu'elle est de 0,07 % dans la friche. La différence est probablement liée :

- aux prélèvements de silicium par les racines des phragmites dans la friche qui n'ont pas d'équivalent dans la rizière puisque la semelle de labour rend impossible l'extension des racines au-delà de 25 cm de profondeur ;
- à l'absence de végétation dans la friche jusque dans les années 60, contrairement à la rizière qui fut prairie, vigne et cultivée en fenouil et blé, permettant ainsi la production de phytolithes et leur accumulation dans le sol ;
- au transport vertical de la silice biogène présente en surface dans la rizière et à son accumulation dans l'horizon peu perméable ; ceci peut se produire préférentiellement au début de la période de riziculture lors de la création de l'horizon d'accumulation, et au début de chaque période d'irrigation, lorsque la silice biogène produite l'année précédente est encore sous forme particulaire et qu'une partie de l'eau d'irrigation s'infiltre par les macropores créés en période non irriguée.

Les sorties de silice biogène après moisson (280 kgSiBiogène/ha) ne semblent pas compensées par l'apport de silice biogène dans les eaux d'irrigation (113 kgSiBiogène/ha) par saison culturale (Desplanques, 2004). Si 0,15 tonne de silicium est exportée définitivement par hectare et par an, alors cela correspond à une hauteur de sol

de 0,01 mm, avec une densité de sol égale à 1,4. En cent ans, la hauteur de sol diminue donc d'un millimètre.

Ces calculs ne prennent cependant pas en compte l'entrée de silice particulaire non biogénique dans une parcelle irriguée. Les eaux d'irrigation charrient des matières en suspension, qui proviennent du Rhône et de ses affluents ou des sols dans lesquels sont creusés les canaux d'irrigation. L'entrée d'argiles et de limon fins dans le système n'est pas négligeable mais quantitativement inconnue. Les matières en suspension dans le Rhône à Beaucaire varient beaucoup d'une année à l'autre, même si elles sont en forte diminution depuis les grands travaux d'aménagement de la CNR et la déviation de la Durance. Constituées de limons pour les 3/4 de leur poids, elles seraient actuellement comprises entre 7 et 13 millions de tonnes par an (Drain, 2003). Desplanques (2004) mesure le 13/05/04 une teneur de 92 mg/L de matières en suspension. Cette teneur varie en fonction du temps et une moyenne de 0,5 g/L est donnée dans AFES (2000). 23 000 m^3 d'eau d'irrigation par hectare (cohérent avec Chauvelon (1996)) fourniraient 11,5 tonnes/ha de matières en suspension, soit 7,8 m^3/ha/an (avec une densité de 1,4), dont 2 m^3/ha/an d'argiles. Les matières en suspension ne représentent qu'une hauteur de 0,78 mm de sol apporté par an.

Combien de ces particules sont-elles exportées lors des vidanges ? Sachant que l'agriculteur tend à préférer les vidanges "passives" par évaporation de l'eau plutôt que les vidanges actives par ouverture des vannes, il est probable que les entrées soient nettement supérieures aux sorties. Malgré ces apports, les premiers centimètres de sol s'appauvrissent en interstratifiés illite/smectite, en smectites et en silice biogène. Ces phases argileuses mal cristallisées, facilement altérables et disponibles pour le riz, sont présentes en quantités très faibles dans le sol ; les formes de silicium facilement disponibles pour les plantes se raréfient de plus en plus. L'altération d'autres formes minérales du sol, telles que les argiles bien cristallisées, est probablement déjà enclenchée, mais pourrait être masqué par les apports d'illites, de chlorites, de kaolinites, de smectites et d'interstratifiés illite/smectite (Pont et al., 2002) par l'eau d'irrigation. Les vidanges des parcelles contribuent aussi au départ de particules fines. Dans tous les cas, les teneurs en argiles de l'eau d'entrée et de sortie n'ont pas fait l'objet de suivis et ne sont pas connues.

3.1.3 Synthèse

La figure 3.2 propose une synthèse des différentes voies d'entrées et de sorties du silicium dans le système. Dans la friche, la silice biogène ne s'accumule que depuis trente ans, suite au développement abondant de Poaceae favorisé par la pratique de l'irrigation. Auparavant, si accumulation il y eut, il est fort probable que la forte salinité des eaux de nappe ait contribué à sa dissolution. Dans la rizière, l'exploitation rizicole entraîne des sorties importantes de silice biogène (moisson et vidange des parcelles). Les entrées de silicium dissous, de silice biogène sous forme de diatomées et de particules dans l'eau d'irrigation ne permettent pas de maintenir un bilan positif. Les formes facilement disponibles de silicium se raréfient dans la rizière. Le bilan correspond à des volumes importants et à une qualité actuelle d'eau d'irrigation. Sachant que le volume d'eau entrant dans les parcelles du domaine est deux fois supérieur à la moyenne camarguaise, si le volume d'eau d'irrigation entrant venait à être réduit, alors le déficit de silice biogène s'accroîtrait. Pour survenir à ses besoins, la plante devra altérer des phases mieux cristallisées. Il est possible qu'elle ne puisse pas.

Afin de déterminer les équilibres relatifs aux phases silicatées susceptibles de fournir

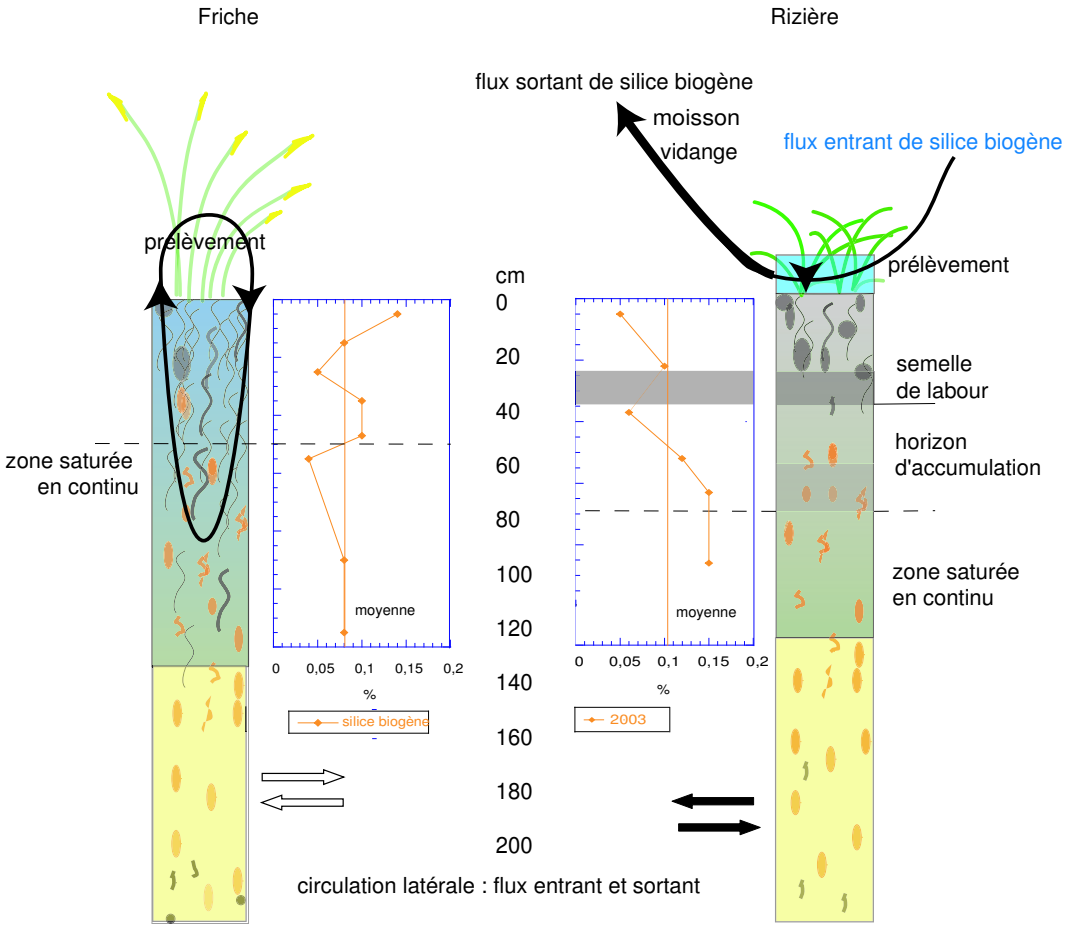

FIG. 3.2 – *Caractéristiques principales des profils de la friche et de la parcelle C. Les proportions de silice biogène proviennent de Desplanques (2004).*

elles-aussi du silicium à la plante, la solution du sol doit être étudiée. Il est nécessaire de connaître les conditions de saturation de la solution par rapport à certaines phases minérales silicatées, notamment les argiles. Une étude de la solution du sol est donc menée dans la nappe perchée d'irrigation pendant la saison culturale dans le chapitre 4 pour donner lieu à des interprétations thermodynamiques dans le chapitre 5 page 203.

3.2 Réactivité des oxydes de fer

Les expériences de dissolutions sélectives d'oxydes de fer en cinétique permettent de définir des compartiments minéralogiques de réactivité différente. Le degré de cristallisation des oxydes de fer, phases porteuses de métaux traces se traduit selon le réactif et la durée d'extraction. L'étude de la réactivité des oxydes de fer se fait à partir d'échantillons prélevés ponctuellement dans le solum. L'objectif est de montrer que la cristallisation des oxydes de fer est fonction des pratiques d'irrigation et qu'une pédogenèse rapide se développe. Des expériences de dissolution d'oxydes de manganèse ont été menées mais ne se sont pas concluantes en raison de la très faible concentration en manganèse du sol. Elles ne sont pas présentées.
Les échantillons de sol utilisés ont été prélevés le 12/11/2003 dans la rizière, où le sol était encore par endroits surmonté d'une pellicule d'eau en surface. Cinq échantillons de sol ont été prélevés selon le protocole décrit page 34 : en surface (au contact de l'atmosphère), et à 5, 25, 50 et 80 centimètres de profondeur. Aux deux dernières profondeurs, le sol n'était pas saturé. Les échantillons sont conservés sous boîte à gants sans avoir été étuvés, pour conserver le sol en son état *in situ*. Les dissolutions sélectives se font sur 0,5 gramme d'échantillon.

3.2.1 Cinétique d'extraction

Le tableau 3.4 montre le rapport entre la quantité d'un élément extraite après une heure de réaction et la quantité maximale extraite de l'élément (premier sous-tableau) ou de la quantité totale mesurée sur le solide (deuxième et troisième sous-tableaux).
Le silicium est très peu extrait par le CB (sous-tableau 1) mais sa proportion croît en fonction de la profondeur. Il provient probablement de phases mal cristallisées associées aux matières organiques et/ou à l'aluminium et au fer. Il ne provient pas des réseaux des minéraux argileux (Mitchell et al., 1971).
Entre 62 et 68 % de magnésium est extrait par le CB après une heure de réaction. Celui-ci peut provenir des formes cryptocristallines, des oxyhydroxydes de fer et d'aluminium et des argiles magnésiennes présentes dans le sol.
En revanche, le CB cause l'extraction de quantités variables de fer sans réduction préalable, non croissantes avec la profondeur. Plus de la moitié du fer total extrait par le CB est obtenue au bout d'une heure de réaction à 5 et 80 cm. Les teneurs les plus faibles sont obtenues à 0 et 25 cm de profondeur, inférieures à 16 %. La fraction extraite par le CB est composée de minéraux hydroxylés mixtes Fe(II) et Fe(III), tels que la fougérite, des gels ferriques (Trolard et al., 1998). Le manganèse est extrait en quantités importantes et décroissantes en fonction de la profondeur. La moitié de la quantité totale de manganèse est extraite après 1 heure de réaction en surface, 35 % plus en profondeur.

Alors que les teneurs en magnésium sont relativement constantes, les teneurs en silicium, manganèse et surtout en fer montrent des variations importantes en fonction de la profondeur. La réactivité du compartiment MnCB et surtout de FeCB est liée étroitement aux conditions d'oxydo-réduction dans les différents horizons de sol. Un compartiment labile de 0 à 25 cm, composé de fer, manganèse, magnésium voire silicium, réagit prioritairement lors des alternances de conditions oxydantes et réductrices. Il ne représente cependant qu'une infime fraction de la quantité totale des éléments présente dans le sol (tableau 3.4). Il est donc vraisemblable que ce compartiment ne contienne que des structures cryptocristallines ou nanostructures de Fe-Mn-Mg(-Si) dont la formation/dissolution contrôlerait les teneurs en fer, manganèse et magnésium

TAB. 3.4 – *Rapport des concentrations extraites par le CB (concentration au temps t égal à 1 heure / concentration totale extraite) et rapport des concentrations extraites par le CB et CBD (concentration de la première heure de réaction / concentration totale mesurée par ICP-AES, pour différentes profondeurs dans la rizière étudiée.*

	0 cm	5 cm	25 cm	50 cm	80 cm
Si_{CB1}/Si_{CBtot}	0,04	0,11	0,12	0,23	0,23
Al_{CB1}/Al_{CBtot}	0,23	0,35	0,28	0,5	0,39
Fe_{CB1}/Fe_{CBtot}	0,1	0,51	0,16	0,43	0,56
Mg_{CB1}/Mg_{CBtot}	0,66	0,64	0,66	0,62	0,68
Mn_{CB1}/Mn_{CBtot}	0,49	0,53	0,36	0,35	0,34
Si_{CB1}/Si_{tot}	0,0001	0,00008	0,00006	0,00008	0,0001
Al_{CB1}/Al_{tot}	0,0007	0,0006	0,0007	0,0005	0,0006
Fe_{CB1}/Fe_{tot}	0,016	0,031	0,0174	0,0033	0,0035
Mg_{CB1}/Mg_{tot}	0,024	0,016	0,014	0,022	0,042
Mn_{CB1}/Mn_{tot}	0,110	0,142	0,093	0,071	0,051
Si_{CBD1}/Si_{tot}	0,0005	0,00023	0,0002	0,0003	0,0006
Al_{CBD1}/Al_{tot}	0,005	0,002	0,002	0,00313	0,006
Fe_{CBD1}/Fe_{tot}	0,260	0,113	0,127	0,109	0,203
Mg_{CBD1}/Mg_{tot}	0,026	0,018	0,016	0,021	0,046
Mn_{CBD1}/Mn_{tot}	0,35	0,17	0,145	0,192	0,451

des eaux.

3.2.2 Associations d'éléments

Les résultats des dissolutions sur l'échantillon situé à 5 cm de profondeur sont présentés dans la figure 3.3. Les concentrations sont normalisées aux concentrations maximales extraites pour chaque réactif. Les diagrammes normalisés des cinétiques de dissolution permettent de déduire les relations entre éléments (Trolard et al., 1995).

Les graphiques Al/Si et Fe/Si montrent que les deux éléments n'appartiennent pas à la même phase. Fe et Al semblent appartenir à la même phase en CB. Mn et Fe sont extraits de la même phase minéralogique avec le CBD, et pas avec le CB. L'hypothèse de la présence d'oxy-hydroxydes mal cristallisés de fer et de manganèse est avancée. Mg/Fe suivent la même évolution cinétique que Mn/Fe. Une phase minérale Fe-Mn-Mg serait présente en surface dans le sol.

3.2.3 Organisation verticale des oxydes de fer selon les conditions d'oxydo-réduction

Les échantillons de surface au-dessus de la semelle de labour à 0, 5 et 25 cm

Les teneurs en fer extraites par le CB dans les échantillons de surface sont plus importantes à 25 cm qu'à 0 et 5 cm. La décroissance ponctuelle après 18 et 50 h de réactions pour les échantillons 0 et 5 cm (figure 3.4) est probablement causée par l'addition de l'erreur due à hétérogénéité des échantillons (la mesure ne se fait que sur une aliquote) et l'erreur analytique. La composition du compartiment FeCB varie en fonction de la profondeur, avec des formes facilement accessibles, dissoutes dans les

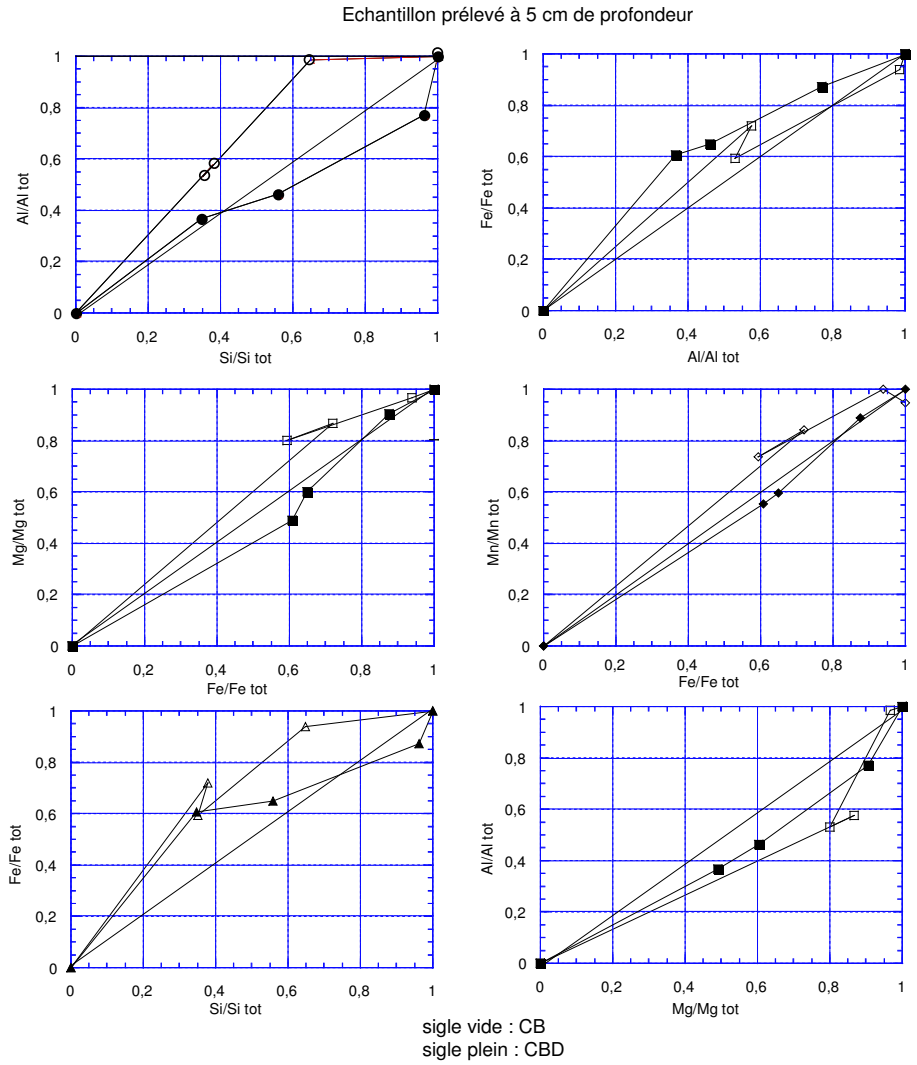

FIG. 3.3 – *Représentation des quantités extraites par rapports aux quantités totales extraites pour l'échantillon prélevé à 5 cm de profondeur.*

premières heures de réaction, qui se distinguent d'autres formes probablement mieux cristallisées.

La représentation des quantités extraites en fonction de la profondeur (figure 3.5) montre que dans tout le profil, aluminium, manganèse, silicium et magnésium extraits par le CB ont des profils similaires. Ils sont proches de celui du fer, hormis quelques variations selon la durée de réaction à 50 cm de profondeur. Pour l'extraction au CBD, les profils sont superposables. Les quantités extraites par le CBD sont toujours supérieures à celles extraites par le CB. A 5 cm de profondeur, les concentrations en fer extraites au CB, sans réduction préalable, sont les plus élevées de tout le solum (figure 3.5).

L'interprétation de ces résultats est la suivante. Pendant la période anaérobie créée par la submersion du sol (cf chapitre 4), les oxydes de fer bien cristallisés, la goethite en particulier, se dissolvent. Fe^{3+} est réduit en Fe^{2+} et des composés de Fe(II) sont susceptibles de précipiter, tels la sidérite (cf chapitre 5 de la partie III). Une oxygénation partielle du milieu de surface peut avoir lieu ensuite, en raison de la présence des aérenchymes du riz qui véhiculent l'oxygène de l'air jusqu'aux racines, de l'activité biologique et de l'exondation de la parcelle. En l'absence de données, il n'est pas possible de

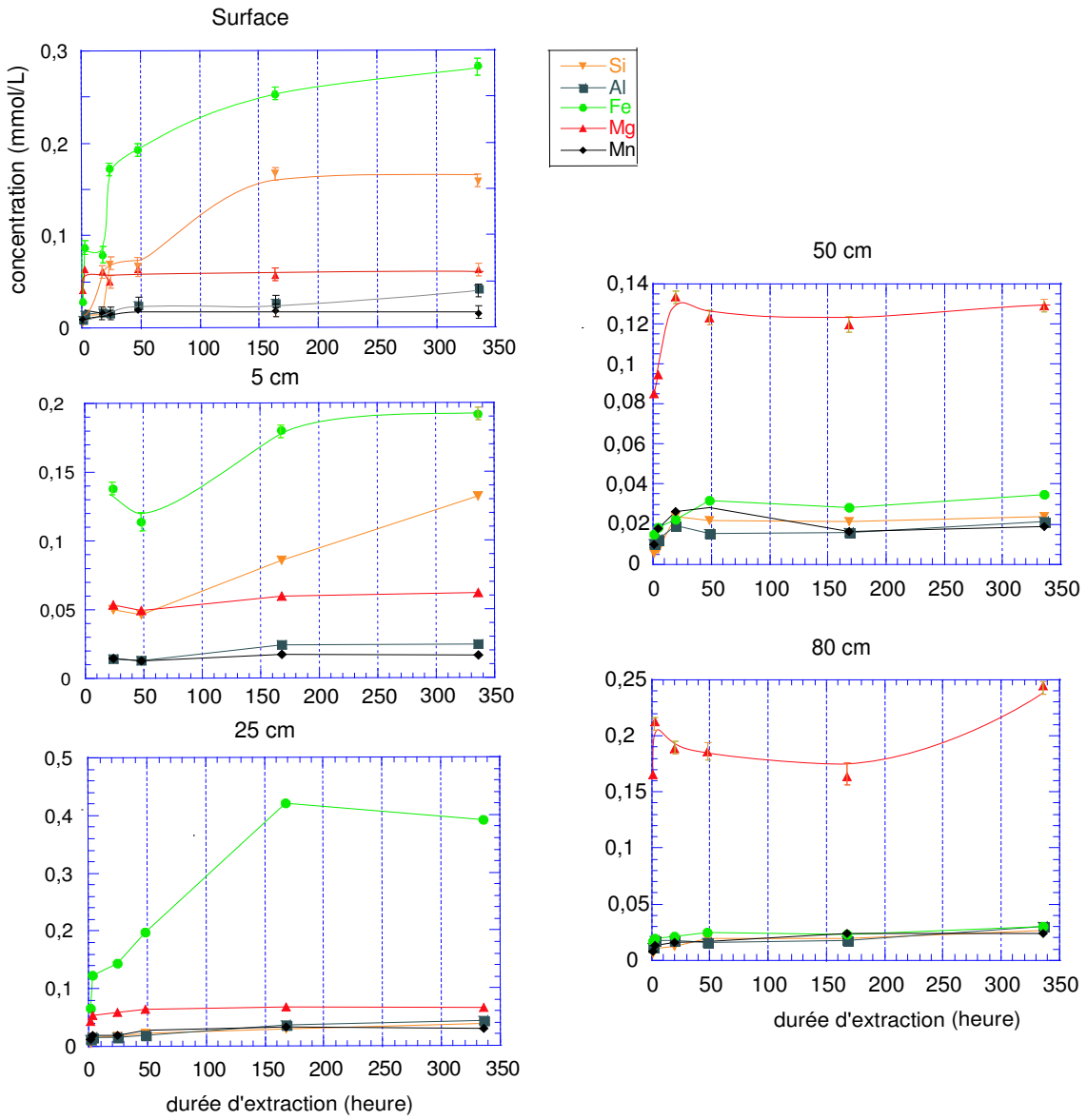

FIG. 3.4 – *Extractions chimiques sélectives en cinétique pour les réactifs CB en fonction de la profondeur et du temps de réaction,dans le sol de la rizière.*

dire si l'oxydation générale du milieu entraîne la formation de fougérite en sub-surface. En revanche, la présence de phases amorphes de fer et de manganèse est envisageable. Les alternances aérobie/anaérobie et donc de précipitation/dissolution d'oxydes de fer pourraient être à l'origine de la formation de phases ferrifères de très petite taille que le calcul CBD-CB met en évidence.

Les fortes teneurs en fer extractible par le CB peuvent aussi témoigner qu'une partie de cette fraction est constituée de fer associé à des matières organiques, notamment dans l'échantillon à 25 cm de profondeur proche de la barrière physique qu'est la semelle de labour. Trolard et al. (1998) suggèrent que la fraction FeCB est importante lorsque les échantillons sont riches en matières organiques et faible lorsque les échantillons sont pauvres en matières organiques.

A 25 cm de profondeur, le fer est extrait par le CB, à des teneurs légèrement supérieures à celles obtenues à 50 et 80 cm. Il s'agit d'un échantillon prélevé dans la limite

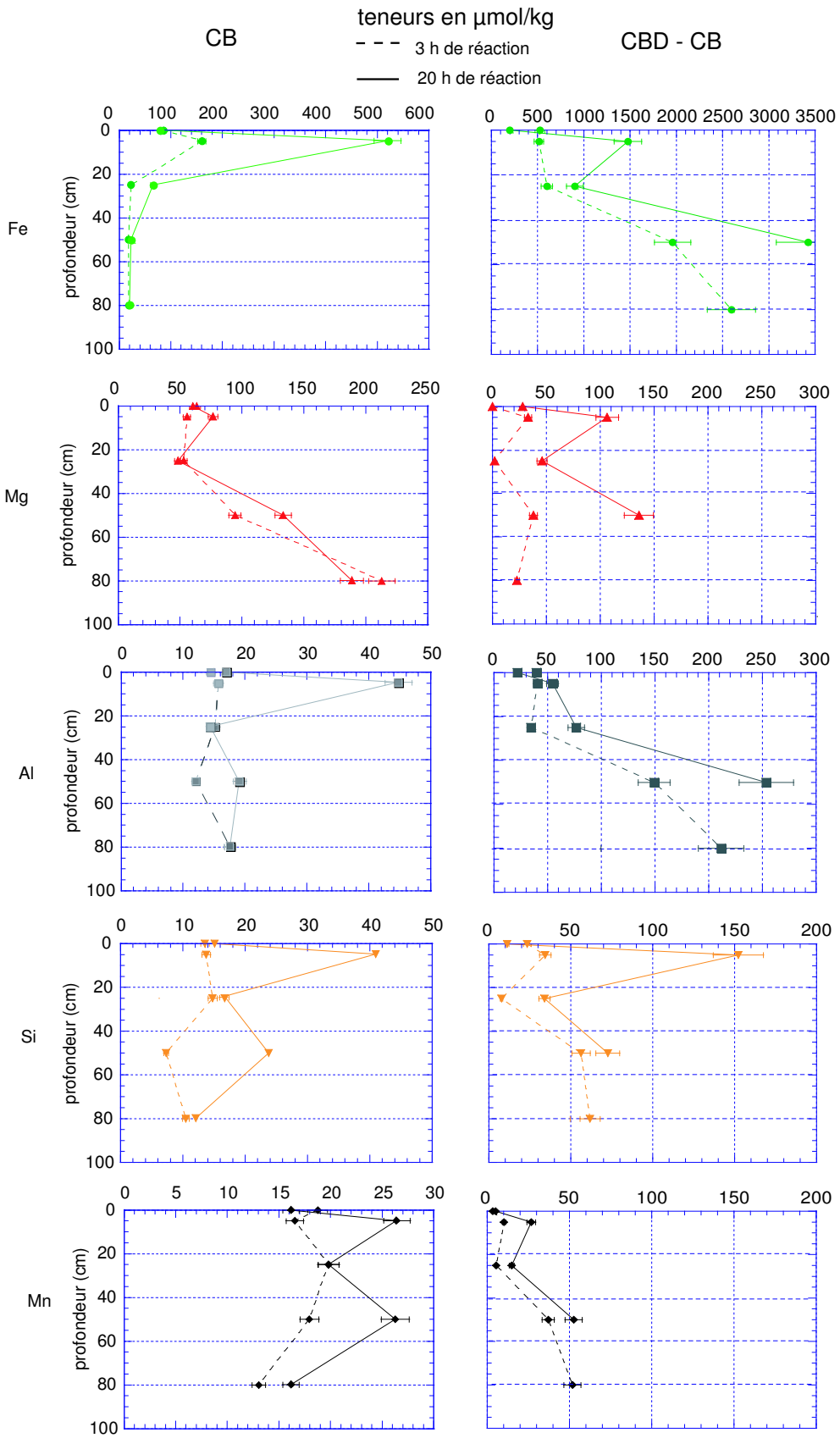

FIG. 3.5 – *Extractions chimiques sélectives en cinétique pour les réactifs CB et pour CBD-CB en fonction de la profondeur et pour 3 et 18 heures de réaction, dans le sol de la rizière. Une erreur de 10 % est estimée en raison de la précision des mesures de l'ICP-AES.*

supérieure de la semelle de labour. L'imperméabilité importante de celle-ci à l'eau permet la persistance de conditions oxydantes malgré l'horizon submergé sus-jacent. Le fer est extractible par le CBD en faible quantité, 1 mmol/L.

Les échantillons en dessous de la semelle de labour à 50 et 80 cm

Le premier élément extrait par le CB n'est plus le fer mais le magnésium. Les concentrations de tous les éléments présentés (Fe, Mg, Al, Mn, Si) extraites à 18 heures sont supérieures ou égales à celles extraites à 3 heures. Les teneurs ne varient plus après 18 heures de réaction. Les teneurs en fer extraites par le CB sont rapidement importantes, de 43 à 56 %. La différence FeCBD-FeCB correspond aux oxydes de fer les mieux cristallisés. L'observation sur le terrain et surtout la diffraction des Rayons X (cf figure 2.11) montrent qu'il s'agit de goethite. Celle-ci est présent dans chaque échantillon. Elle est néanmoins mal cristallisée (cf figure 2.11).

Répartition verticale des oxydes de fer

La répartition verticale des oxydes de fer dans le profil est particulière (figure 3.5). Un pôle labile de fer, manganèse, magnésium et silicium apparaît en surface au-dessus de la semelle de labour. Cette zone est périodiquement saturée en eau en conditions réductrices, en présence de peu de matières organiques, où le fer est mobile. Lors des exondations et des remplissages d'eau dans la parcelle, ou durant l'activité biologique, des entrées d'oxygène permettent la présence de goethite. La fougérite n'est pas mise en évidence. Les formes les mieux cristallisées sont plus répandues sous la semelle de labour et en profondeur.

La présence de la semelle de labour conditionne fortement le degré de cristallisation des oxydes de fer et leur répartition en fonction de la profondeur. En l'absence de semelle, Zhang et Gong (2003) montrent que la quantité de fer extractible par CBD est faible en surface dans les sols de rizière chinois puis augmente jusqu'à la profondeur de la surface piézométrique. La pédogenèse et la perte en fer total dans les rizières sont dépendants du comportement hydrologique du milieu, de la présence ou l'absence d'une semelle de labour et de la profondeur de la nappe superficielle. Dans les rizières, le point commun majeur est la rapidité de la pédogenèse.

3.2.4 Conclusion

L'étude de la réactivité des oxydes de fer permet de montrer une organisation verticale du sol. En surface, où les épisodes de submersion/exondation causent des alternances de phases de réduction et de phases d'oxydation, un pôle labile de fer-manganèse-magnésium-(silicium) est présent sous la forme possible de particules de très petite taille. Ce même pôle se retrouve aussi sous la semelle de labour.

La présence d'air générant des conditions oxydantes de 50 à 110 cm sous la semelle de labour explique la présence d'oxydes de fer, la goethite en particulier. La goethite est plus abondante à 80 cm de profondeur qu'à 50 cm.

3.3 Mobilité du plomb dans le sol

Connaître la quantité de plomb entrant dans le milieu rizicole est important. Ollivier (2005) donne des teneurs en plomb dissous dans les eaux du Rhône prélevées à Arles de 0,33 nmol/L en moyenne. Si une moyenne de 23 000 m^3/ha est utilisée pour l'irrigation, alors la quantité de plomb dissous apportée par l'eau dans une parcelle de rizière est de 1,6 g/ha. La teneur en plomb particulaire de l'eau du Rhône est en moyenne de 0,23 μmol/g. En prenant la teneur en matières en suspension donnée par AFES (2000), 0,5 g/L, la quantité de plomb sous forme particulaire entrant dans une parcelle irriguée est de 547,4 g/ha. Cette quantité de plomb n'est évidemment pas disponible entièrement pour la plante puisque l'élément est pour une grande partie inaccessible par sa position dans la structure des phases cristallisées. Le plomb apporté par ces matières en suspension est donc inclus dans les teneurs mesurées sur le total au-dessus de la semelle de labour.

Chaque cycle annuel d'irrigation, induisant des alternances de périodes aérobies et anaérobies, contribue à faire évoluer la pédogenèse, notamment concernant la distribution des argiles et des oxydes de fer dans le sol. Au-dessus de la semelle de labour, les oxydes de fer précipités en période d'exondation aérobie se dissolvent en période irriguée anaérobie. Ainsi, la question de la mobilité des éléments dans le sol se pose, en particulier celle du plomb, fortement lié aux oxydes de fer (Erel et Morgan, 1992 ; Teutsch et al., 2001) et aux oxydes de manganèse. L'objectif de cette section est de montrer quelles sont les teneurs en plomb dans l'écosystème rizicole camarguais et quelle est l'importance des alternances aérobiose et anaérobiose sur la mobilité du plomb dans un sol cultivé de rizière. Afin d'étudier le plomb dans le sol cultivé, des échantillons ont été prélevés en février 2002 dans trois sols de rizière, A, C et D et dans le sol non cultivé de la friche (cf figure 2.1, page 52). Dans la parcelle C, un second échantillonnage est fait en septembre 2003.

Dans les parcelles cultivées, l'analyse suivante est faite en considérant la limite créée par la base de la semelle de labour, qui varie selon les parcelles entre 40 et 50 cm de profondeur, déterminant des parties sus-jacente et sous-jacente. Pour la friche, le raisonnement sera fait aux profondeurs correspondantes (0-45 et 50-150 cm). Ce choix de découpage est justifié par l'importance de la semelle de labour, barrière non franchissable par la végétation. De plus, il a été montré que le rapport Pb/Ti de la rizière et de la friche est plus élevé de 0 à 40 cm que de 45 à 200 cm de profondeur (figure 2.15 page 70).

3.3.1 Teneur en plomb et rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ dans les sols

Plusieurs zones se distinguent en fonction de la profondeur de prélèvement et du temps (données numériques présentées en annexe B page 223).

TAB. 3.5 – *Teneurs en plomb (µg/g) dans le sol de la parcelle C, de la friche et des parcelles A et D en fonction de la profondeur (cm) en février 2002.*

prof, C	Pb	prof, friche	Pb	prof, A	Pb	prof, D	Pb
0-15	40	0-10	35,7	0-20	28,4	0-20	41,5
20-25	19,9	20-30	37				
30-35	18,6	30-40	27,8				
40-45	18,9	45-50	25,8				
50-55	20,8	50-60	23,6	45-60	16,11	38-55	24,5
60-65	20,6	65-70	21,6				
80-85	19,6	85-95	26	80-100	16,7	75-100	24,8
110-115	20	110-120	21,5				
135-140	14,7	150-155	15,2				
150-155	15,9	170-175	17,2				
200	16,3						

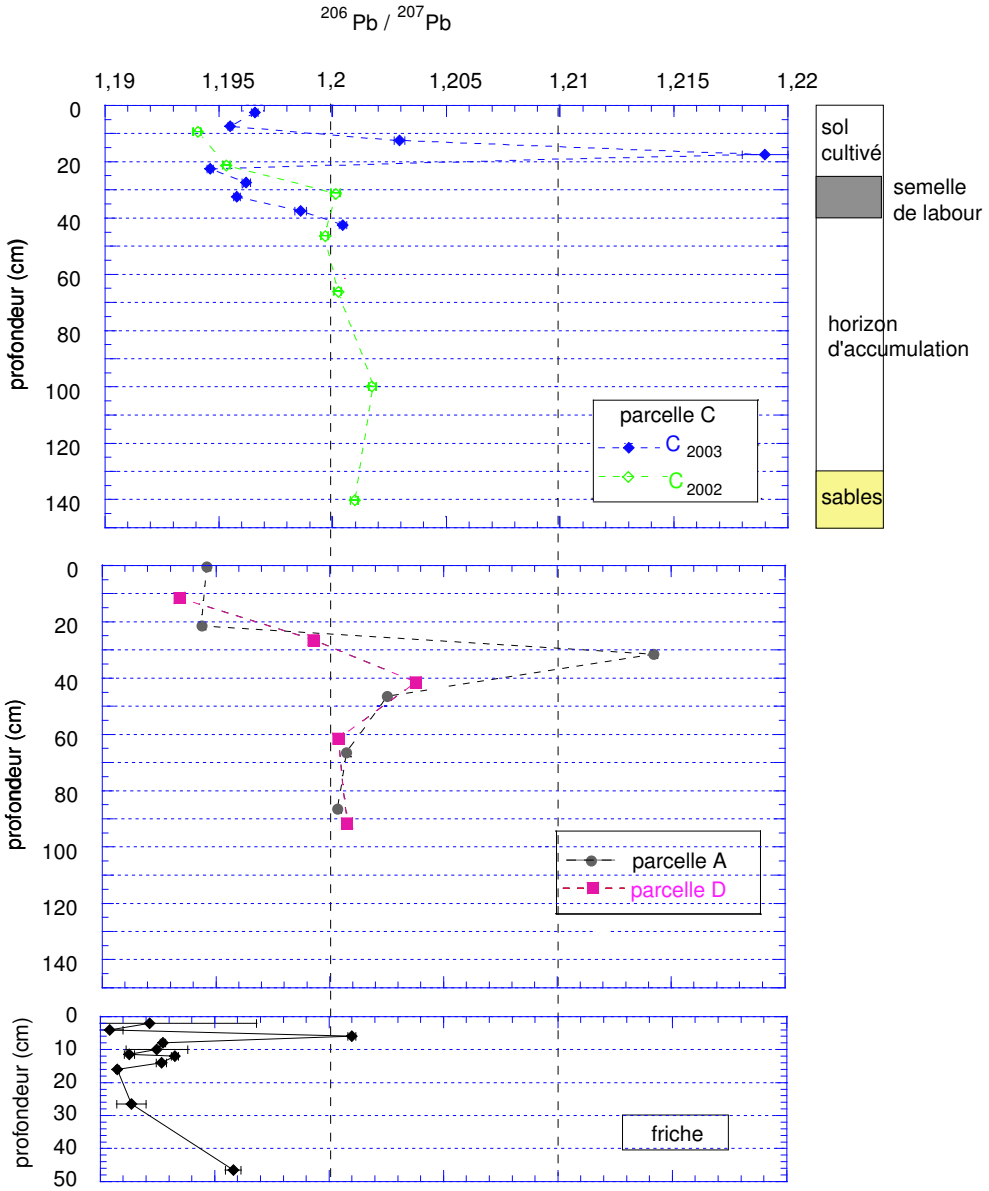

FIG. 3.6 – *Variation du rapport isotopique $^{206}Pb/\,^{207}Pb$ en fonction de la profondeur dans les rizières et dans la friche.*

En dessous de la semelle de labour - de 50 à 150 cm

De 50 à 150 cm, les teneurs en plomb de la friche sont supérieures de 14 % à celles de la rizière, respectivement 20,85 ± 1,05 et 18,27 ± 0,90 ppm en moyenne (tableau 3.5). Le lessivage vertical par l'eau d'irrigation, qui entraîne les particules hors du milieu de la rizière, peut expliquer cette différence de teneur.

De 50 à 150 cm de profondeur dans la rizière C, deux ensembles se distinguent selon les teneurs en plomb total. Le premier se trouve de 50 à 115 cm de profondeur, avec une concentration moyenne de 20,25 ± 1,00 ppm. Il correspond à la zone riche en argiles définie précédemment page 56, avec un rapport Pb/Ti constant (figure 2.15 page 70).

D'après Teutsch et al. (2001) ; Emmanuel et Erel (2002), l'enrichissement relatif en plomb est lié à la présence de nombreuses phases pour lesquelles le plomb a de fortes affinités, dans l'ordre décroissant, les oxydes de fer et de manganèse, les carbonates, les sulfures et la matière organique.

Le second ensemble est situé entre 130 et 150 cm avec une teneur moyenne de 15,6 ± 0,7 ppm. C'est la moyenne la plus faible de tout le solum. Elle correspond à la zone riche en sables fins, où les écoulements ont une composante principalement horizontale, susceptibles de transférer les éléments hors du milieu. Les variations pédologiques influent fortement sur la teneur en plomb. Trouver la teneur en plomb naturel dans le sol n'est donc pas possible au simple regard des concentrations.

L'analyse des compositions isotopiques permet d'y remédier. L'horizon argileux de 40 à 115 cm de profondeur possède la même signature isotopique en $^{206}Pb/^{207}Pb$ que celle de l'horizon sous-jacent sableux (figure 3.6). De 50 à 150 cm de profondeur dans les trois parcelles, le rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ est constant, en moyenne de 1,200 ± 0,000. Il est attribué à la signature d'un plomb naturel.

L'analyse des isotopes du plomb est donc une méthode précise pour réaliser des bilans.

Dans et au-dessus de la semelle de labour - de 0 à 45 cm

Comparaison des teneurs et des compositions isotopiques en surface entre sol non cultivé et sol cultivé

Les 30 premiers centimètres de la friche, 36,35 ± 1 ppm, sont moins riches en plomb que la partie 0-20 cm des rizières cultivées, sauf pour la parcelle A. En particulier, la teneur en plomb de 0 à 20 cm dans le sol de rizière C_{2002} est de 39,4 ± 2,0 ppm (tableau 3.5). Par ailleurs, le labour homogénéise l'horizon de sol chaque année en mars. Dans la friche, seule la bioturbation est effective. Elle est probablement la cause de la variabilité non négligeable de la composition isotopique $^{206}Pb/^{207}Pb$, de moyenne 1,193 ± 0,000, dans les vingt premiers centimètres de sol. A 6 cm de profondeur, le rapport atteint une valeur de 1,201 ± 0,000 qui n'est pas expliquée. La valeur de 1,193 est inférieure à celle mesurée dans les rizières, dont l'analyse est faite ci-après en fonction de la période de prélèvement et la profondeur.

Après une année de culture du blé en conditions aérobies

Cette teneur est plus élevée que dans la friche. Le rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ est de 1,194 ± 0,000 et augmente pour atteindre la valeur moyenne de 1,200 ± 0,000 à partir de 40 cm.

Après une année de culture du riz avec alternance de conditions aérobies et anaérobies

Deux zones sont à distinguer spatialement : le sol au-dessus de la semelle de labour (0-20 cm) et le sol la constituant.

De 0 à 20 centimètres de profondeur, la teneur en plomb total est de 28,4 ± 1,4 ppm en A et de 26,6 ± 1,3 ppm en D. Ce sont toujours les plus fortes valeurs du solum. Cette zone de sol est, comme la friche, en contact direct avec l'atmosphère mais elle subit aussi des apports par l'eau d'irrigation et par les intrants agricoles. Elle s'enrichit en plomb anthropique. Le rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ des parcelles A et D est de 1,194 ± 0,000. Les dix premiers centimètres de C_{2003} ont un rapport de 1,195 ± 0,000.

A respectivement 25 et 35 cm de profondeur, dans la semelle proprement dit, il existe une anomalie spatiale du rapport isotopique. Les rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ des parcelles C_{2003} et A sont de 1,218 ± 0,001 et 1,214 ± 0,000. Ces valeurs sont beaucoup plus radiogéniques et se distinguent du reste des valeurs du solum. A 45 cm de profondeur dans le sol D se trouve la plus forte valeur de tout le solum du rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$, 1,203 ± 0,000. Dans les parcelles, les valeurs les plus radiogéniques sont toujours situées juste au-dessus de la semelle de labour, qui n'est pas à la même profondeur dans toutes les parcelles. Ces valeurs sont toutefois différentes, avec $C_{2003} > A > D$. Cette décroissance des compositions vers des valeurs moins radiogéniques trouve une explication par l'analyse de la durée des périodes aérobies. La période d'irrigation s'est terminée cinq mois avant le prélèvement des échantillons dans les parcelles A et D, un mois auparavant dans la parcelle C_{2003}. La valeur du rapport isotopique dépend de la durée de la période d'exondation dans la semelle de labour.

3.3.2 Origine de la signature isotopique du plomb en surface dans les sols

L'objectif est d'expliquer la valeur mesurée de la signature isotopique du plomb en surface dans le sol et de montrer la contribution des différents réservoirs au plomb total analysé.

Dans la friche, la composition isotopique de la partie superficielle du sol résulte d'un mélange entre une source naturelle, une source atmosphérique et une source rhodanienne (eau d'irrigation) dont l'impact est faible puisque la friche n'est pas irriguée. De 0 à 25 cm, le rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ est de 1,192 ± 0,000 pour une teneur moyenne de 36,35 ± 1,81 ppm, soit 63,60 ± 3 %. En profondeur, la composition isotopique n'a pas été mesurée mais est présumée identique à celle acquise en profondeur dans les rizières, 1,200 ± 0,000 pour une teneur moyenne de 20,8 ± 1,0 ppm (soit 36,39 ± 2 % de la quantité de plomb total).
Ainsi, le signal anthropique résultant du mélange de plomb atmosphérique et de plomb d'irrigation (A+I) contribuant à la signature du sol total est de 1,187 ± 0,000, d'après le calcul :

$$1{,}20.0{,}364 + (A+I).0{,}636 = 1{,}192$$

La composition isotopique des apports atmosphériques est de 1,172 en Haute-Corse et en Camargue (Miralles et al., 2004), 1,150 ± 0,006 à Entressen (Vilomet et al., 2003),

et entre 1,15 et 1,16 à Berre (Véron et al., 1999). On considérera une valeur moyenne de 1,16 pour la contribution atmosphérique. La signature de l'eau d'irrigation est supposée de 1,277 ± 0,001 (figure 3.7). Les contributions respectives de la source atmosphérique et de la source "eau d'irrigation" sont 77 et 23 %.

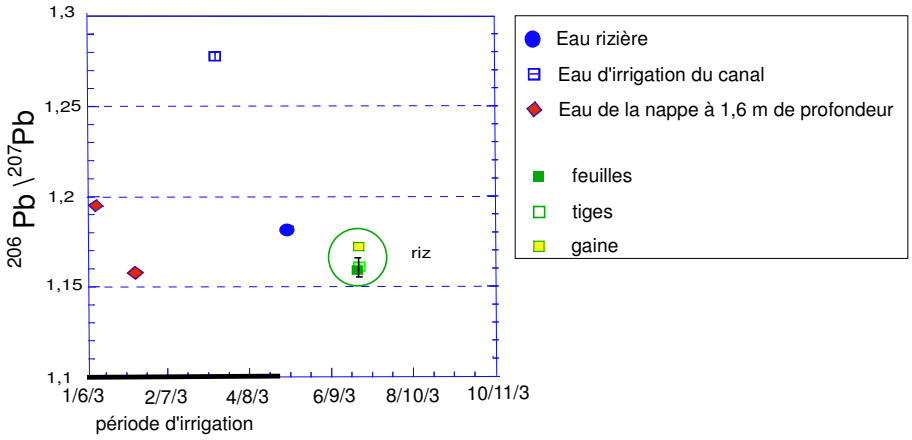

FIG. 3.7 – *Variation du rapport isotopique $^{206}Pb/^{207}Pb$ en fonction de la profondeur dans différents compartiments. Le figuré de la déviation standard de l'analyse est parfois inclus dans le point.*

En période non irriguée aérobie dans les rizières, la signature en surface intègre une source atmosphérique et une source rhodanienne. Afin de déterminer le signal anthropique du plomb Y contribuant à la signature du sol total de 1,190, un système d'équations est posé, sachant que :

- en surface, le sol a une signature isotopique de 1,195 pour une teneur moyenne de 40 ppm ;
- en profondeur, elle est de 1,200, signature naturelle, pour des teneurs moyennes de 18,3 ppm, soit 31 % de moins qu'en surface.

Ainsi,

$$\begin{cases} 1{,}2\ X + 1{,}16\ Y + 1{,}277\ Z = 1{,}195 \\ X + Y + Z = 1 \\ X = 0{,}31 \end{cases}$$

d'où

$$\begin{cases} X = 0{,}31 \\ Y = 0{,}5 \\ Z = 0{,}19 \end{cases}$$

Dans le sol de surface des rizières, les contributions respectives de plomb atmosphérique et de plomb issu de l'eau d'irrigation sont de 50 ± 2,5 % et de 19 ± 1 %. Dans l'ensemble du plomb anthropique, 72 ± 4 % proviennent de l'atmosphère et 28 ± 1 % de l'eau d'irrigation. Parmi les sources de plomb anthropique, le cas des engrais phosphatés riches en plomb n'est pas pris en compte par manque de données.

Dans le chapitre 1.4.2 de la partie II, le problème de la pollution des sols par les plombs de chasse a été abordé. Dans le milieu cultivé étudié, les teneurs en plomb sont faibles et ne causent pas de pollution du milieu. De plus, il s'avère que la principale source de plomb est l'atmosphère. Le fait que les teneurs en plomb en surface dans les rizières soient supérieures à celles de la friche montre clairement l'impact de l'irrigation sur le sol. Par ailleurs, à 30-50 cm de profondeur, les teneurs en plomb sont plus élevées

dans la friche que dans la rizière. La semelle de labour constitue réellement une barrière chimique au plomb. L'élément n'est pas transporté en profondeur dans la rizière alors qu'il s'accumule dans le sol de la friche.

3.3.3 Processus à l'origine des variations du rapport $^{208}Pb/^{207}Pb$ dans les rizières

Les différences importantes entre les rapports isotopiques mesurés en fonction de la profondeur et en fonction du temps d'oxydation permettent de distinguer trois ensembles.
Les résultats sont comparés à ceux de Emmanuel et Erel (2002), montrant des dissolutions sélectives réalisées au laboratoire sur des sols de forêt en République Tchèque (figure 3.9).

De 0 à 40 cm de profondeur, deux pôles proches se distinguent par leurs compositions isotopiques.
De 0 à 25 cm de profondeur, le pôle se caractérise par une signature isotopique qui pourrait correspondre à celle du plomb anthropique fixé sur les matières organiques et les oxydes déterminé par Emmanuel et Erel (2002) (figure 3.8). Ce pôle est très proche de celui du sol de la friche, riche en matières organiques.

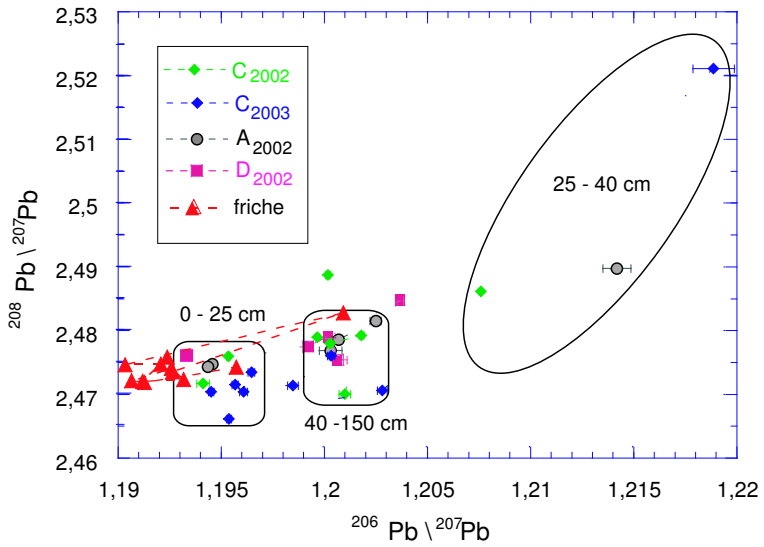

FIG. 3.8 – *Variation du rapport isotopique $^{208}Pb/^{207}Pb$ en fonction de $^{206}Pb/^{207}Pb$ dans les rizières.*

La zone située entre 25 et 40 cm possède une signature intermédiaire entre celle du plomb naturel des silicates et du plomb anthropique des matières organiques et des oxydes. Ceci est cohérent car matières organiques (racines en cours de minéralisation juste au-dessus de la semelle de labour) et sables fins s'accumulent dans cette zone. En outre, les conditions anaérobies ont entraîné la dissolution sélective des oxydes de fer et de manganèse, la solubilisation du plomb et son passage dans la phase aqueuse. Les silicates et les matières organiques sont les sources restantes de plomb dans le sol. Concernant les silicates, la signature n'est pas forcément celle d'un plomb naturel, ce qui expliquerait le décalage entre les pôles déterminés par Emmanuel et Erel (2002)

et ceux de l'étude. En effet, Teutsch et al. (2001) ont montré que le plomb d'origine naturelle des silicates est échangé par du plomb issu de l'activité humaine dans un sol peu épais développé sur calcaire et dolomie, non hydromorphe. Le retour progressif à

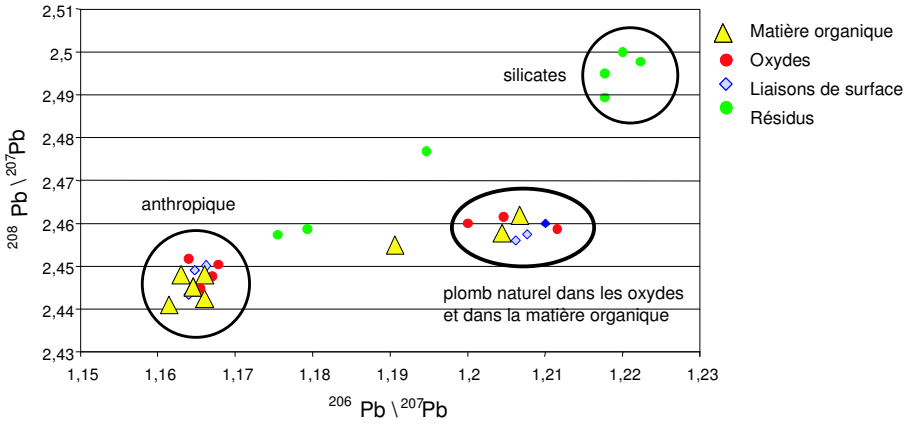

FIG. 3.9 – *Variation du rapport isotopique $^{208}Pb/^{207}Pb$ en fonction de $^{206}Pb/^{207}Pb$ dans des sols méditerranéens, d'après Emmanuel et Erel (2002).*

une signature isotopique de 1,195 entre 25 et 40 cm est contrôlé par la précipitation des oxydes de fer et de manganèse, voire de phases mixtes fer-manganèse-magnésium, sous l'établissement des conditions aérobies. La principale source de plomb est alors l'atmosphère (de composition isotopique 1,17-1,18), ce qui tend à faire décroître le rapport isotopique.

Enfin, plus en profondeur, de 40 à 150 cm, la composition isotopique résulterait du mélange de plomb de toutes origines, naturelle et anthropique. En particulier, Teutsch et al. (2001) ont montré qu'il existe une petite fraction de plomb anthropique dont la cinétique de transfert est extrêmement rapide dans un sol. La diminution de rapport isotopique ^{206}Pb/ ^{207}Pb dans les eaux de la nappe à 1,6 mètre de profondeur traduit probablement un transfert rapide d'une fraction de plomb atmosphérique très labile dissous en surface.

3.3.4 Transfert du plomb du sol vers les plantes par les eaux de submersion

Le transfert du plomb vers la plante est analysable à l'aide des compositions isotopiques, bien que le nombre de mesures soit faible en raison des problèmes expérimentaux causés par l'abondance de matières organiques. La gaine a une composition isotopique ^{206}Pb/^{207}Pb de 1,172 ± 0,009. Elle n'est au contact avec l'atmosphère que depuis sa formation, qui remonte à un mois. De surface inférieure à 1 cm^3, il est probable qu'elle n'ait pas reçu le plomb provenant directement de l'atmosphère, mais plutôt le plomb dissous dans le sol qui circule dans la sève. En l'occurence, ce plomb provient de la dissolution des oxydes de fer et de manganèse : c'est le plomb anthropique dont la signature ^{206}Pb/ ^{207}Pb est proche de 1,17. Ainsi, la gaine acquiert sa signature atmosphérique indirectement par la circulation de ce plomb dans la sève.

Durant la période d'irrigation, l'eau de la lame de submersion atteint une valeur de ^{206}Pb/^{207}Pb de 1,181 ± 0,001. Pour les feuilles et les tiges, les rapports sont respectivement de 1,159 ± 0,005 et de 1,161 ± 0,010 (figure 3.7). Ces compositions sont identiques

TAB. 3.6 – *Concentrations en plomb (µg/L) dans différents compartiments en 2003.*

	Pb
canal 20/06/03	1,22
nappe 20/06/03	1,17
lame de submersion 11/08/2003	0,09
lame de submersion 20/08/2003	0,37
lame de submersion 12/11/2003	0,18

TAB. 3.7 – *Concentrations et pourcentage en silicium et en plomb dans le plant de riz par masse de matière sèche.*

	Si(g/100g)	Pb (µg/g)	Biomasse sèche (tonne/ha)	Pb (%)
racine	0,9	44,9	2,2	98,51
tige	2,5	nd	7,4	nd
gaine	nd	0,133	nd	nd
graine	1,3	0,021	6,7	0,13

à celles du plomb atmosphérique (1,15 à 1,16) montrant que les dépôts atmosphériques du plomb sont bien la source majeure de plomb dans le milieu et dans la plante où il pénètre par absorption foliaire ou racinaire.
Par ailleurs, la concentration en plomb dans le canal et les eaux de submersion est faible (tableau 3.6), mais elle est multipliée par quatre en 10 jours en août 2003 dans la lame de submersion. La solubilisation des phases porteuses de plomb comme le fer et le manganèse début août (cf chapitres 4 et 5 de la partie III) explique probablement cette augmentation.

Les racines sont la partie la plus concentrée en plomb mais la moins riche en silice (tableau 3.7). Le plomb est en effet le premier élément métallique accumulé dans les espaces intercellulaires du cortex de la racine (Morel et al. (1983) cités dans le Collectif (1998)). Au contraire, la graine est très riche en silice mais très pauvre en plomb. La diminution de la quantité de plomb du bas vers le haut de la plante, et notamment de la gaine à la graine montre que les mécanismes de défense de la plante vis-à-vis du polluant sont efficaces. Le plomb est effectivement transporté jusqu'à l'endoderme qui limite son passage dans la stèle (Collectif, 1998)[1]. En Malaisie, les concentrations en plomb dans les grains de riz de 15 sols ont été mesurées par absorption atomique et varient entre 0,44 et 0,52 mgPb/kg (Khanif et Johnathan, 2001), celles du sol variant entre 22 et 38 mgPb/kg. La teneur en plomb du sol de la rizière camarguaise, 40 ppm, est comparable à celles de sols malaisiens, mais les teneurs en plomb dans le grain sont environ vingt fois inférieures dans la parcelle étudiée. Les cultivars mais aussi la méthodologie suivie par les auteurs pourraient être à l'origine de ces fortes teneurs : aucune précaution particulière n'ayant été prise lors des mesures par absorption atomique, des contaminations en plomb ont pu avoir lieu.

1. Dans la racine, l'endoderme est la dernière barrière avant d'arriver aux vaisseaux conducteurs. Cette couche de cellules, à paroi très épaisse et riche en subérine hydrophobe, filtre les ions et marque la limite entre le cylindre central (ou stèle) et l'écorce (ou cortex).

3.4 Conclusions

L'impact des activités humaines sur le sol est illustré à l'aide de l'étude de trois éléments, le silicium, le fer et le plomb. Le cycle du silicium dans une rizière est conditionné par l'eau d'irrigation et l'exploitation agricole, qui génèrent des flux importants d'entrées et de sorties de silicium sous forme essentiellement particulaire. La silice biogène entrant dans le système ne suffit pas à contrebalancer l'exportation massive de la biomasse du riz ; le bilan est négatif. Il ne s'accroît pas car l'eau d'irrigation fournit 7,8 m^3/ha/an de matières en suspension dans lesquelles se trouvent des argiles mal cristallisées. Il semble que cet apport soit actuellement fondamental pour répondre aux besoins de la plante.

Le fer est soumis aux alternances d'engorgement en conditions anaérobies et d'exondations en conditions aérobies dans le sol influent sur le comportement du fer. Mobile dans l'horizon hydragrique et dans la nappe superficielle en période réductrice, l'élément est immobilisé dans l'horizon d'accumulation intermédiaire. Un compartiment labile de phases cryptocristallines composé de fer, de manganèse, de magnésium voire de silicium est mis en évidence par l'extraction cinétique au CB.

Le plomb a des teneurs faibles dans les sols étudiés. Il provient à 50 ± 2,5 % de l'atmosphère, 31 ± 1,5 % du fond géochimique naturel, 19 ± 1 % de l'eau d'irrigation. Les compositions isotopiques varient temporellement en fonction de la durée des alternances aérobie et anaérobie dans les parcelles rizicoles, en particulier dans et au-dessus de la semelle de labour. Les changements aérobie/anaérobie induisent une dissolution naturelle des oxydes de fer qui conduit à une différenciation des compositions isotopiques des compartiments oxydes de fer, carbonates/silicates, carbonates/silicates/matières organiques.

L'analyse du solide ayant traduit des dynamiques à longs et courts termes, les processus influençant la mobilité des éléments dans le sol doivent être traités en se fondant sur l'étude à haute fréquence de la composition de la phase aqueuse.

Troisième partie

Suivi haute-résolution de la mobilité des éléments dans les sols hydromorphes

Introduction

La solution du sol est le produit des échanges de matière entre les différents compartiments du sol ainsi que le vecteur de ces échanges. Son étude permet de mettre en évidence la dynamique des sols et d'établir les contrôles qui déterminent la mobilité des éléments. Dans les sols hydromorphes soumis à des alternances rapides d'aérobie/anaérobie, la mobilisation/immobilisation des éléments dans les sols met en jeu des réactions de dissolution/précipitation et de désorption/adsorption. Les conditions qui contrôlent ces réactions sont essentiellement acido-basiques et d'oxydo-réduction. C'est en mettant l'accent sur les processus affectant la mobilité des éléments que les résultats sont présentés. Le rôle des ligands organiques n'est pas traité. Dans les chapitres suivants, deux systèmes sont étudiés :

- la nappe appelée **nappe superficielle** où les prélèvements se font à 1,1 ou 1,6 mètre de profondeur ;
- la nappe d'irrigation de surface dont deux compartiments sont définis : la **lame de submersion** ou nappe d'eau libre et la **solution du sol** qui circule dans l'horizon hydragrique.

Chapitre 1

Comportement de la nappe superficielle d'un sol non cultivé et non irrigué

La friche est une roselière non exploitée dont le sol n'a jamais été cultivé. Il n'a surtout jamais subi une irrigation directe similaire à celle des parcelles cultivées en riz. Auparavant sansouïre à larges taches de sel, le milieu est devenu une roselière lorsque la riziculture a débuté. Les dépôts sédimentaires constituant le sol de la friche et de la rizière C sont de la même origine ; l'horizon sableux y est retrouvé à 1,5 m de profondeur. Cependant, l'étude géophysique montre que la nappe sous la friche est sous l'influence de la nappe salée de l'encaissant.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la mobilité des éléments dans le sol non cultivé soumis à une hydromorphie affectant tout le profil de sol et à des variations de salinité causées par la circulation d'eaux douces dans le milieu.

1.1 Mise en place de l'appareil de mesure et équilibration du système

La sonde multiparamétrique est placée dans la zone saturée du sol (figure 1.1) dans

FIG. 1.1 – *Première photographie : friche étudiée à droite du canal, le site est indiqué par une flèche. Seconde photographie : dispositif de mesure installé à 1,1 mètre de profondeur au milieu de phragmites, dont la localisation sur la photographie d'ensemble est indiquée par la pointe de la flèche.*

un trou creusé à la tarière. Le trou est réalisé dans la zone où l'anomalie de potentiel spontané est nulle (figure 1.5). Un piézomètre est installé à une distance d'un mètre. La figure 1.2 présente l'équilibration du potentiel d'oxydo-réduction et de la conductivité électrique (CE) après l'installation du dispositif le 18/11/2002. La nappe affleure, le sol est submergé par environ cinq centimètres d'eau. Les mesures sont acquises toutes les heures. L'équilibration du potentiel d'oxydo-réduction se termine le jour suivant, à des valeurs de -200 mV. La conductivité électrique passe de 10 mS/cm à une valeur constante de 21 mS/cm un jour et demi après l'installation. L'équilibration du système est donc rapide.

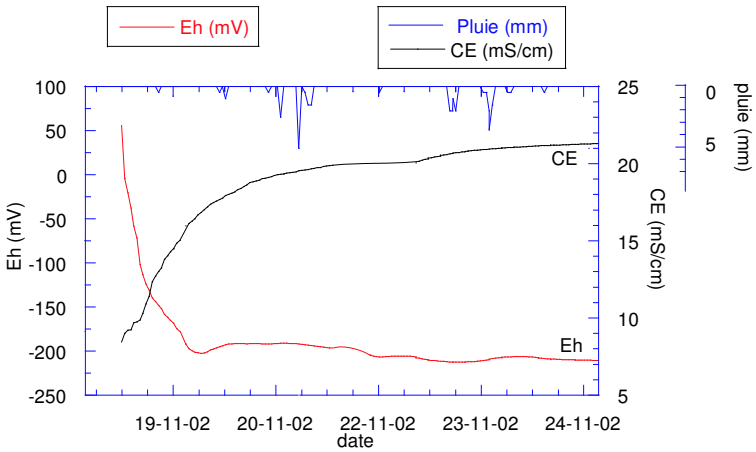

FIG. 1.2 – *Equilibration de la conductivité électrique et du potentiel d'oxydo-réduction dans la friche à 1,1 mètre de profondeur.*

1.2 Etude géochimique d'un système non cultivé

L'étude, fondée sur des enregistrements et des mesures effectuées durant l'hiver 2002-2003, montre comment une circulation d'eau douce dans le milieu non cultivé influe sur la mobilité des éléments dans le sol.

1.2.1 Caractérisation de l'état stationnaire

Les enregistrements effectués durant la période du 18/11/2002 au 19/03/2003 dans la friche sont présentés dans la figure 1.3. La nappe, dont le niveau piézométrique est à cinq centimètres en dessous de la surface du sol en novembre, submerge le sol de 5 à 10 centimètres jusqu'en mars 2003. Le niveau décroît alors jusqu'à cinq centimètres de profondeur. Ceci traduit un comportement de nappe libre.

La température de l'eau à 1,1 mètre a chuté de 14 à 7°C pendant l'hiver et a recommencé de croître à partir de mi-février. Le climat a une forte influence à un mètre de profondeur dans la nappe.

La conductivité électrique, corrigée de la température, est comprise entre 17 et 20 mS/cm jusqu'au début de février.

Le pH est très légèrement alcalin à 7,5 mais n'est pas stable. En novembre, il subit une chute momentanée d'une unité. A partir du 21/01, il se stabilise à 7,2 pendant une augmentation de la conductivité et une diminution de potentiel d'oxydo-réduction.

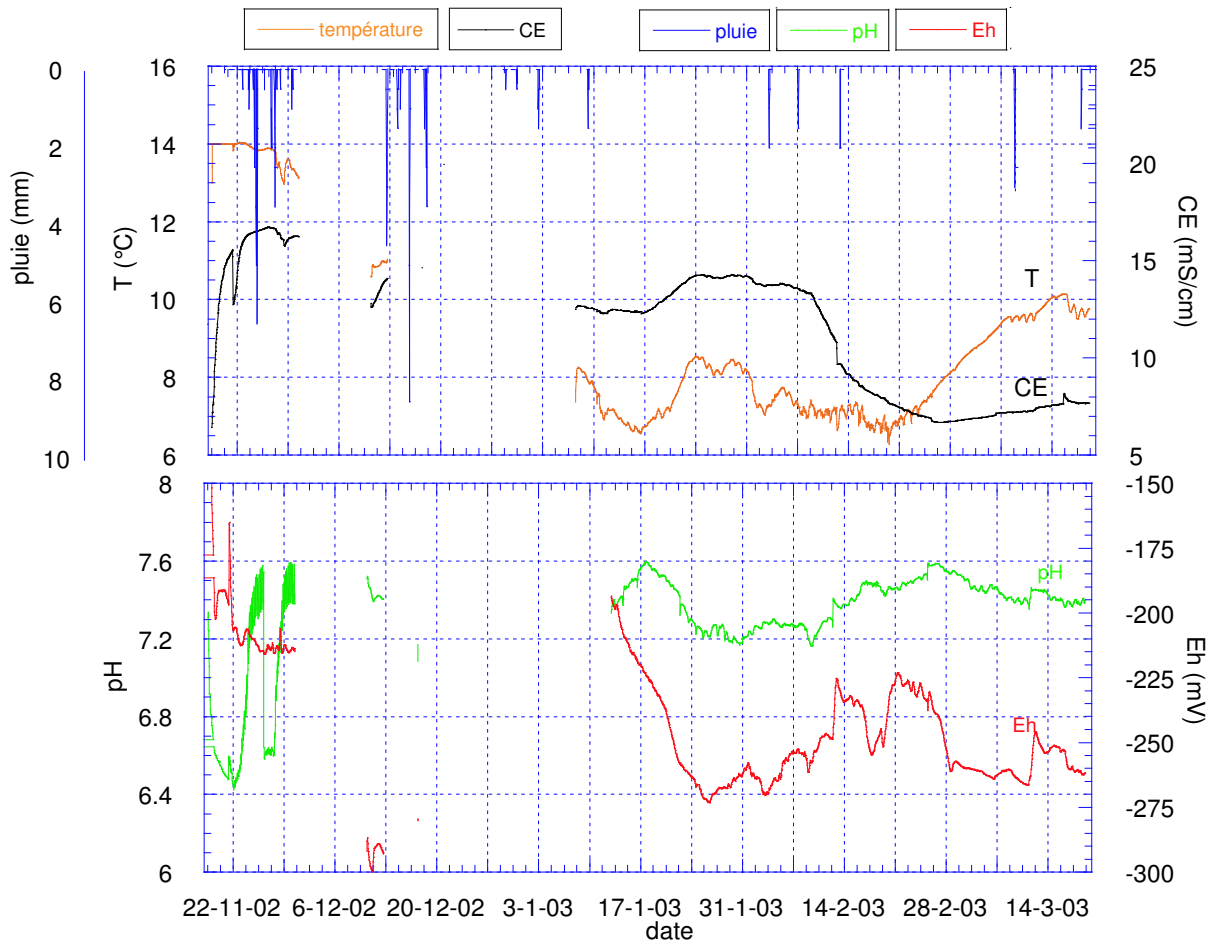

FIG. 1.3 – *Evolution de la température, de la conductivité électrique, du pH, du potentiel d'oxydo-réduction et de la pluviométrie dans la friche à 1,1 mètre de profondeur.*

Une perturbation du milieu semble avoir lieu à cette période, que l'étude des teneurs en éléments permettra de définir.

Le milieu est très réducteur, avec des potentiels d'oxydo-réduction proches de -220 mV en novembre, -270 mV en février. En décembre une période de potentiel à - 300 mV se produit. L'évolution des paramètres température, pH et potentiel d'oxydo-réduction est bien distinguable à l'échelle mensuelle ; leurs signaux sont affectés de micro-variations journalières (figure 1.4).

A l'échelle journalière

Durant la période considérée, seules deux pluies de deux millimètres ont lieu entre le 22/1/2003 et le 7/2/2003, mais elles n'affectent pas les eaux en profondeur. De "grandes" oscillations de température d'environ 1 °C se manifestent à l'échelle de la semaine, sur lesquelles se surimposent de "petites" variations journalières de 0,2 °C. Les températures les plus élevées ont lieu entre 22 heures et 2 heures et les plus fraîches entre 12 et 13 heures. Le flux thermique solaire se propage en profondeur avec un décalage de 6 heures par rapport aux températures de l'air. La conductivité électrique reste constante.

Le pH oscille entre 7,2 et 7,4, affecté de microvariations cycliques journalières de 0,2 unité pH ; de la même manière, le potentiel d'oxydo-réduction est affecté par des varia-

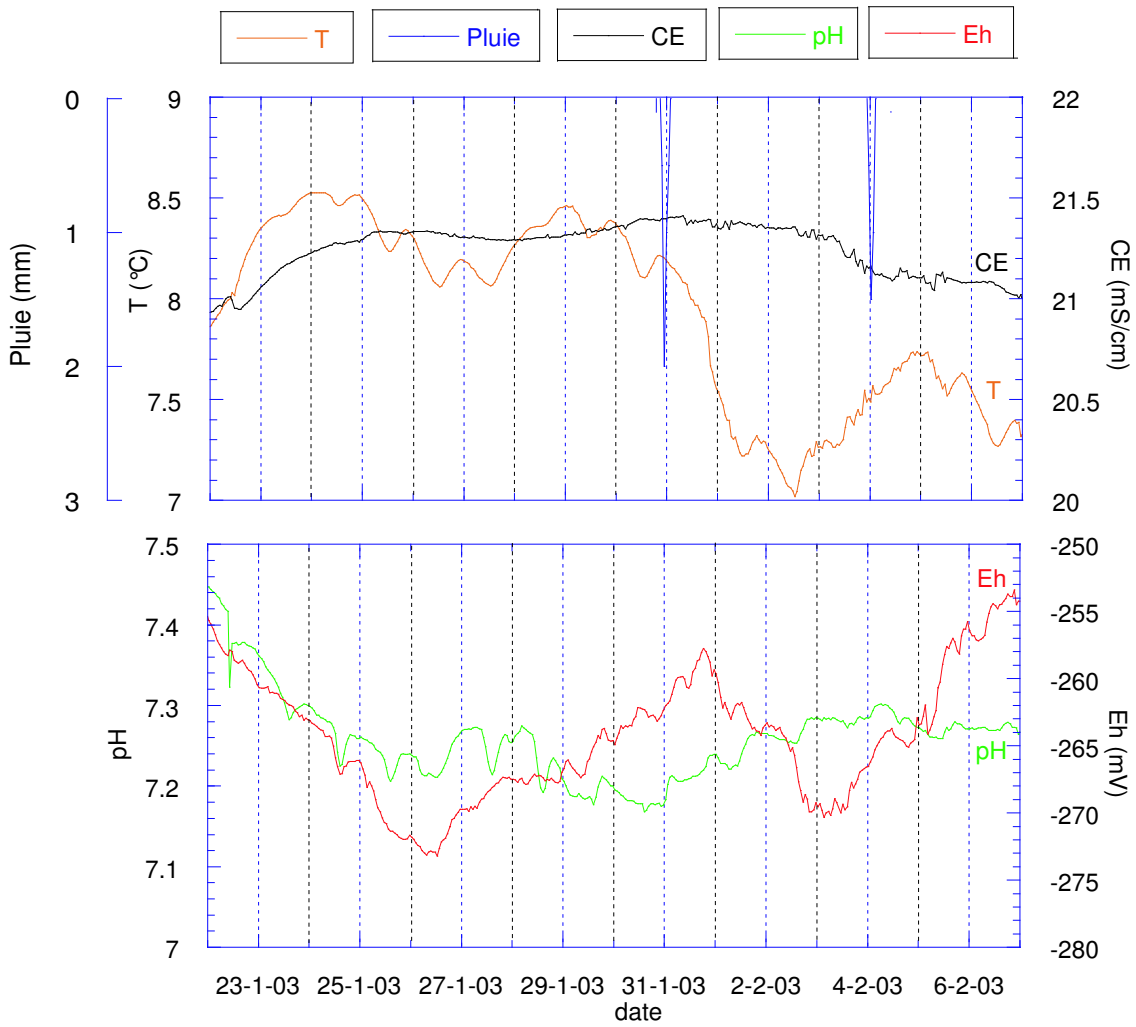

FIG. 1.4 – *Evolution de la conductivité électrique, de la température, du pH et du potentiel d'oxydo-réduction dans la friche à 1,1 mètre de profondeur.*

tions d'une amplitude de 15 mV et de 5 mV. Les variations observées sont significatives car supérieures à la sensibilité des capteurs.

Les maxima de température sont en phase avec les maxima de pH, mais en déphasage de quelques heures par rapport au potentiel d'oxydo-réduction. Les variations de température influent sur la respiration des micro-organismes.

Des variations nycthémérales de pH se remarquent (Dommergues et Mangenot, 1970 ; Féder, 1998), et ceci suppose un milieu mal tamponné par rapport au pH.

1.2.2 Les processus affectant la mobilité des éléments à différentes échelles de temps

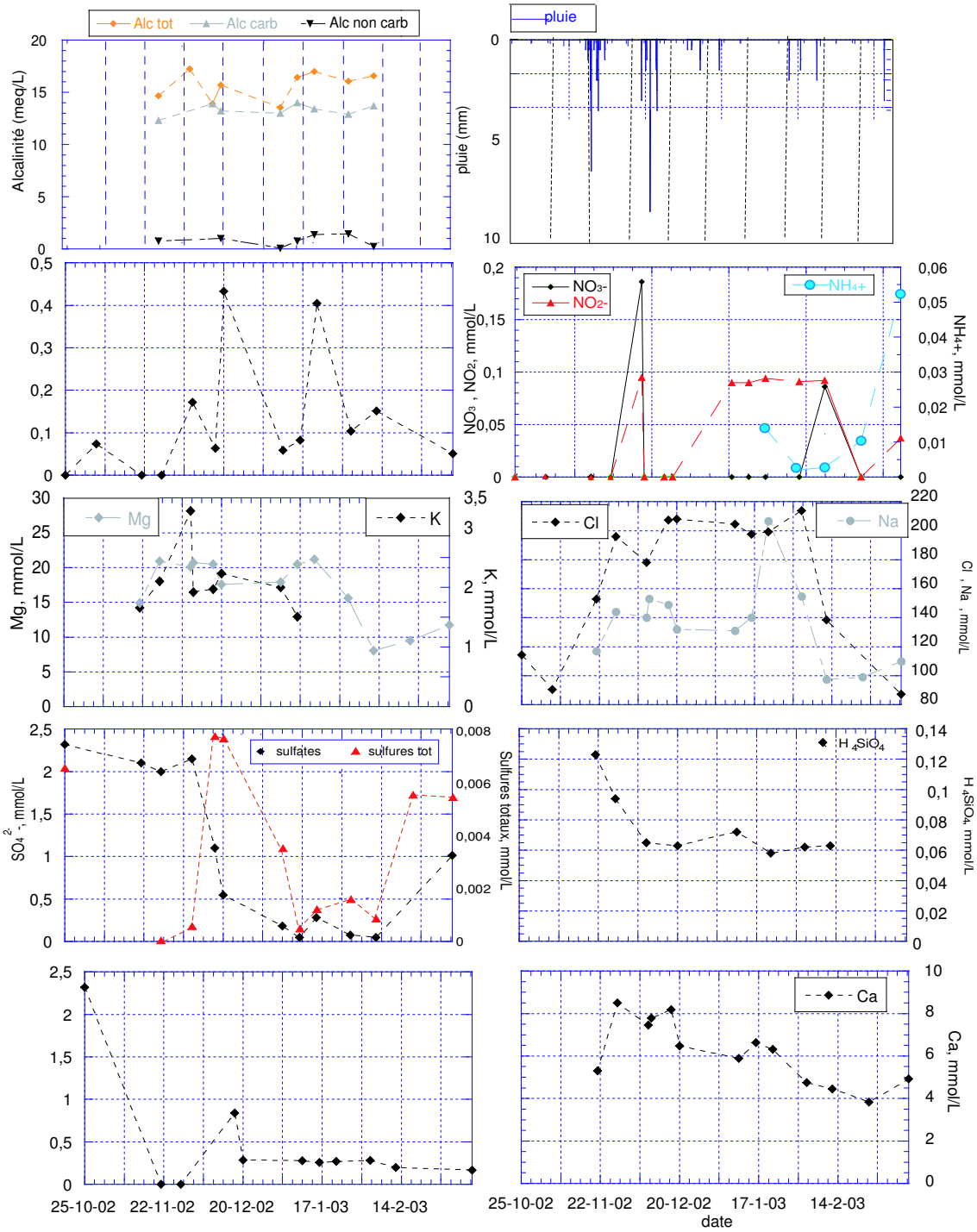

FIG. 1.5 – *Concentrations en alcalins et alcalino-terreux dissous dans les eaux de la nappe de la friche à 1,1 mètre de profondeur en fonction du temps.*

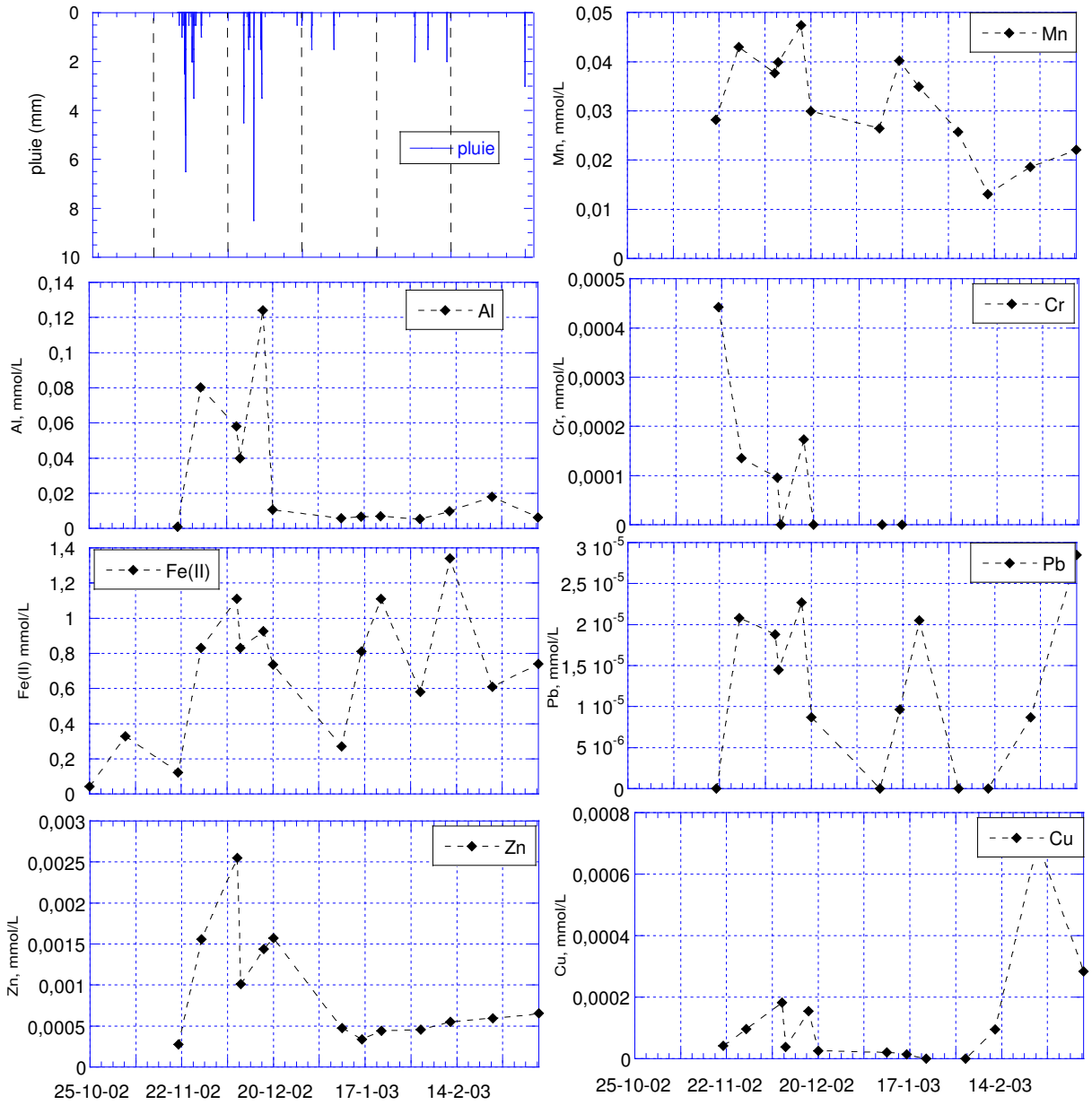

FIG. 1.6 – *Concentrations en éléments métalliques dissous dans les eaux de la nappe de la friche à 1,1 mètre de profondeur en fonction du temps.*

1.2.3 Processus d'oxydo-réduction

Les teneurs en éléments dissous sont présentées en annexe C page 225. Le potentiel d'oxydo-réduction est stable à -210 mV en novembre, et les concentrations en Fe^{2+} sont basses (inférieures à 0,4 mmol/L). Le potentiel d'oxydo-réduction diminue de -210 à -270 mV en janvier, et les concentrations en Fe^{2+} atteignent des valeurs importantes de 0,9 ± 0,1 mmol/L en moyenne. De février à mars, le potentiel n'est pas stable et oscille entre -270 et -230 mV, mais hormis le 3/2/03, les concentrations en fer sont élevées. Le potentiel d'oxydo-réduction influe donc directement sur la teneur en Fe^{2+} dissous.

Parallèlement, les teneurs en manganèse sont fortes en décembre mais décroissent à partir de janvier, comme les teneurs en aluminium, zinc, chrome, cuivre et sulfures totaux. Or, plus les potentiels sont bas, plus les sulfures de fer ainsi que les sulfures de zinc, chrome ou cuivre, sont susceptibles de précipiter directement dans le milieu. La réduction et la formation de sulfures entraînent la diminution des teneurs en éléments métalliques qui co-précipitent. Ceci est probablement lié à la sulfato-réduction.

La question se pose de savoir pourquoi soudainement le milieu atteint à partir de janvier des potentiels d'oxydo-réduction très bas et des concentrations différentes en éléments traces métalliques. Dans les sous-section suivantes, la circulation et la dilution des eaux de nappe par des eaux provenant de canaux de drainage à proximité est mise en évidence. Malgré l'absence de mesures, la couleur des eaux des canaux permet de dire qu'elles sont concentrées en matières organiques. La réduction de celles-ci pendant leur circulation à 1,1 m de profondeur ferait décroître le potentiel d'oxydo-réduction.

1.2.4 Réduction des sulfates dans les eaux de nappe

Les teneurs en sulfates sont très différentes selon la période de temps considérée. Du 18/10 au 9/12/2002, elles sont de 2,3 ± 0,1 mmol/L. Elles décroissent ensuite fortement vers 0,2 ± 0,1 mmol/L à partir de décembre 2002. Elles sont divisées par deux en huit jours. Au même moment, les concentrations en sulfures totaux atteignent de fortes valeurs (8 μmol/L), tandis qu'elles sont habituellement proches de 1 μmol/L : elles sont multipliées par quatorze en huit jours. Le potentiel d'oxydo-réduction est alors proche de -300 mV. Les concentrations en sulfates sont néanmoins toujours supérieures à celles des sulfures.

La diminution des teneurs en sulfates est la conséquence de phénomènes complexes. Tout d'abord, au potentiel d'oxydo-réduction mesuré inférieur à -120 mV, les sulfates devraient être réduits en sulfures et absents de la solution selon la demi-équation de réduction :

$$1/8\ SO_4^{2-} + 9/8\ H^+ + e^- \leftrightharpoons 1/8\ HS^- + 1/2\ H_2O$$

Leur présence en solution indique un système qui n'est pas à l'équilibre. Les sulfates peuvent provenir d'eaux circulantes. Aux potentiels d'oxydo-réduction du milieu et en l'absence d'oxygène, le fer se trouve sous forme Fe^{2+}.

$$Fe^{3+} + e^- \leftrightharpoons Fe^{2+}$$

Fe^{2+} et HS^- sont donc présents simultanément en solution. La formation de sulfures de fer amorphes devient alors envisageable selon l'équation :

$Fe^{2+} + HS^- \leftrightharpoons FeS + H^+$, log K = 2,93 (Boulègue, 1978)

Cette question est abordée dans le chapitre 5 de la même partie, dans les eaux de la nappe superficielle de la rizière.

La diminution des teneurs en éléments traces métallique s'explique probablement par la précipitation de sulfures de fer. Toutefois, des phénomènes de dilution des eaux pourraient également contrôler ces concentrations. Ce processus est caractérisé ci-après essentiellement grâce à l'analyse des teneurs en alcalins et alcalino-terreux.

La sulfato-réduction est une réaction catalysée par des bactéries sulfato-réductrices. C'est un processus mixte qui affecte des sols de rizière et de mangrove. Cette réaction bactérienne est un processus très répandu dans la décomposition des matières organiques. Le cycle du soufre y est particulier en raison des fortes oscillations de potentiel d'oxydo-réduction. Les bactéries sulfato-réductrices causent la précipitation de métaux (Cu, Pb, Ni, ...) sous forme de sulfures insolubles. Ceci se produit dans les milieux acides à alcalins de conditions anaérobies strictes (Dommergues et Mangenot, 1970 ; Jacq et Dommergues, 1970 ; Brock et Madigan, 1991 ; Ehrlich, 1996).

Processus de dénitrification et réduction des nitrates

Hormis deux points de mesure, les concentrations en nitrates sont inférieures à la limite de détection. Les nitrites, produits intermédiaires des réactions, ont des concentrations constantes à 0,09 mmol/L.

Les concentrations en ammonium leur sont très inférieures. Les concentrations croissantes d'ammonium en février-mars 2003 correspondent à des concentrations plus faibles de nitrites (2 à 9 fois inférieures) et nulles de nitrates, montrant la réduction des nitrates.

Aux potentiels d'oxydo-réduction du milieu et en l'absence d'oxygène, la forme NH_4^+ domine en solution. Les très faibles concentrations de NH_4^+ et la présence de NO_2^- montrent que le système n'est pas à l'équilibre. L'absence d'oxygène dissous empêche l'oxydation de l'ammonium. La dénitrification bactérienne est favorisée par les conditions anaérobies, mais limitée par la présence de fougérite (Trolard et Bourrié, 1999).

1.2.5 Processus de dilution des eaux de nappe par l'irrigation

Première phase : dilution des eaux

Les données de conductivité manquent pour caractériser la période du 12/12 au 19/01. Cependant, la plupart des teneurs en éléments de cette période subissent des diminutions, tels le potassium, le sodium, le calcium, les sulfates, le silicium. L'alcalinité diminue également, ainsi que l'aluminium, le fer, le manganèse, le chrome et le zinc. Un processus de dilution des eaux est envisageable, imputable à une entrée d'eau dans le milieu. L'agriculteur a effectivement fait entrer de l'eau douce dans le milieu dans le but de diluer les eaux de nappe et de maintenir un état de submersion dans la friche.

Deuxième phase : dissolution de sels

La conductivité augmente ensuite de 19 à 22 mS/cm du 19/01 au 10/02/03. En même temps, une diminution de pH de 0,4 unité et une légère augmentation des concentrations en alcalins et alcalino-terreux (magnésium et calcium) se produisent ainsi qu'un fort pic de sodium (200 mmol/L). Parmi les non-métalliques, chlorure, alcalinité totale et fluor suivent cette même tendance.

Le contrôle de la composition des eaux pourrait donc être réalisé par une réaction hétérogène de dissolution de minéraux, en l'occurence les sels présents dans le profil de sol, précipités par évaporation des eaux de nappe. Les sels concernés sont essentiellement des carbonates de calcium, de magnésium voire la dolomite, le chlorure de sodium voire de potassium.

Par exemple, la calcite est un sel peu soluble présent dans le sol. Elle précipite en premier et sa dissolution s'écrit :

$CaCO_3 \leftrightarrows Ca^{2+} + CO_3{}^{2-}$ log K = -8,37 (Helgeson et al., 1969)

La dissolution de sels suit un premier épisode de dilution.

Troisième phase : dilution des eaux de nappe

Une forte diminution de conductivité à 12 mS/cm se produit à partir de février. Les éléments alcalins et alcalino-terreux (figure 1.5) sont alors tous affectés d'une diminution des concentrations. Les concentrations en magnésium sont divisées par huit, en chlorure et calcium par 2 (de 200 à 100 mmol/L), en sodium par 1,4 hormis le fort pic de janvier.

Les éléments métalliques, aluminium et manganèse, sont aussi affectés de diminution des concentrations sans perturbation de l'état réduit du milieu. Ce n'est pas le cas pour le fer.

1.3 Les eaux de nappe superficielle dans le système camarguais

Afin de définir l'origine des eaux de la nappe de la friche, une comparaison est faite avec les caractéristiques physico-chimiques des eaux de l'étang de Vaccarès. Celles-ci sont directement sous l'influence des entrées d'eau de mer. Premier point, la conductivité des eaux de la nappe de la friche est proche de celle de l'étang de Vaccarès mesurée en juillet 2003 à 27 mS/cm, correspondant à un milieu fortement minéralisé. Le diagramme ternaire de la figure a) 1.7 montre que les eaux de la nappe de la friche et de l'étang de Vaccarès ont une composition identique en chlorure, sodium, calcium, magnésium, les deux premiers dominant nettement. La discussion concernant les autres nappes se trouve dans la partie 1.4, page 135.

1.4 Conclusion

La présence de la nappe de l'encaissant salé à l'aplomb de la friche a été mise en évidence dans le chapitre 1 de la partie précédente. La salinité actuelle résulte de la dilution passive des eaux salées par les eaux douces d'irrigation depuis la première année de riziculture, 1978. L'arrêt de l'irrigation en raison d'une année de culture sèche dans les parcelles environnantes entraîne systématiquement l'augmentation de l'alcalinité et de la teneur en éléments alcalins, alcalino-terreux, chlorure dans les eaux. Des sels, tels que chlorure de sodium voire de potassium, carbonates de calcium et de magnésium, précipitent dans le sol jusqu'en surface par évaporation de la nappe en période chaude ou sèche. L'entrée d'eau douce fait diminuer de façon rapide et importante la salinité

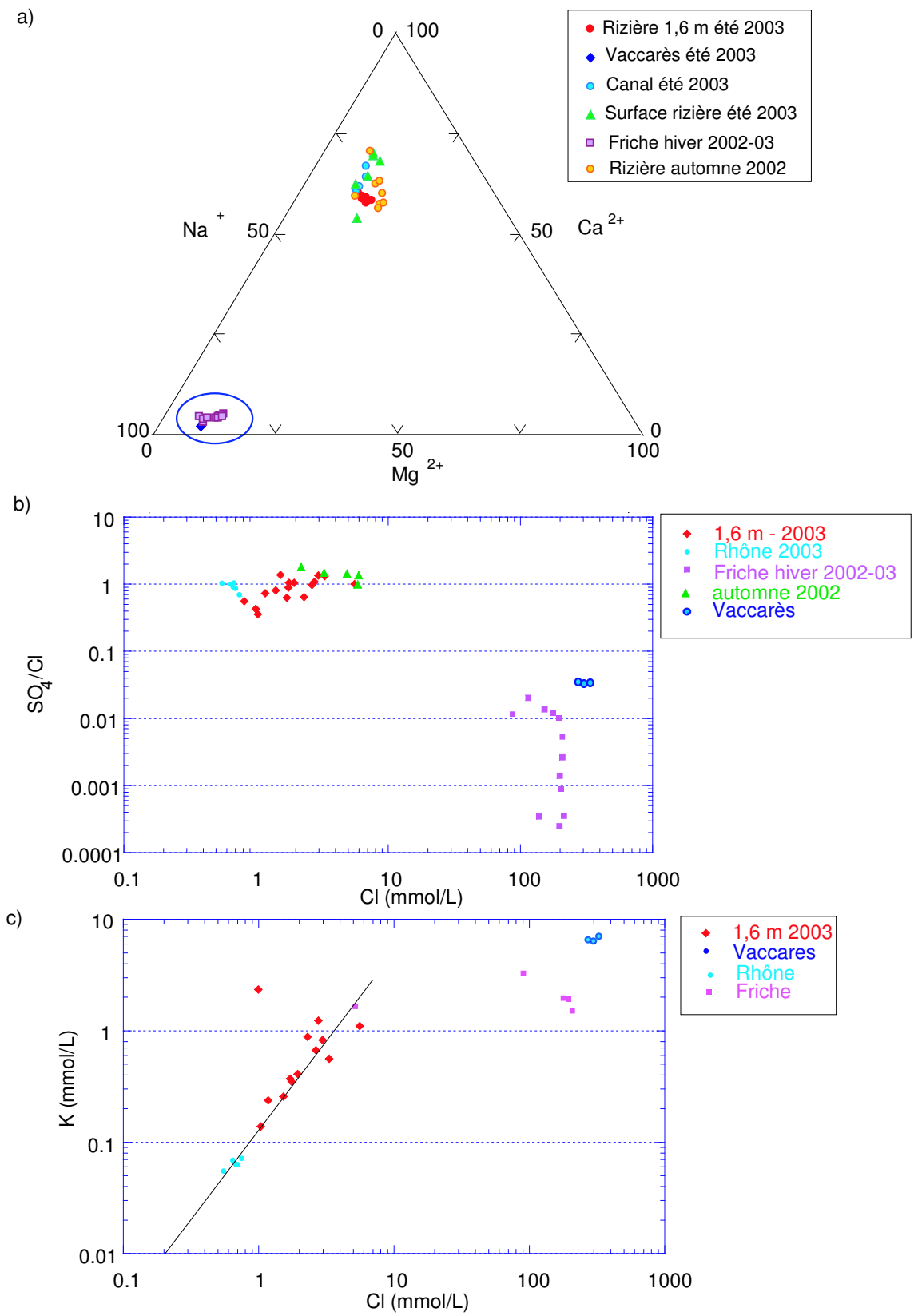

FIG. 1.7 – *a) diagramme ternaire Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} des eaux du système nappe de la friche - nappe de la rizière - étang de Vaccarès - eau d'irrigation, b et c) relations potassium, chlorure et sulfate dans le même système.*

en dissolvant les sels puis diluant les eaux. Une forte mobilité des éléments est associée à ces événements.

Sous l'influence de vent de direction Sud-Nord qui abaisse le niveau piézométrique des nappes au Sud causant leur augmentation au Nord (Heurteaux, 1969), la salinité des eaux de la friche doit croître rapidement.

Avant 1978, l'absence de toute végétation dans le seul périmètre de la friche, à l'exception de la sansouïre halophile (P. Guillot, comm. pers.), s'explique facilement par le fait que les eaux de nappe était réellement aussi salées que celles des terres en bordure de l'étang de Vaccarès. La diminution de la salinité des eaux de nappe par irrigation des parcelles adjacentes contribue au développement d'une végétation de Poaceae à rhizomes, les phragmites, ainsi que de microorganismes depuis 1978. L'impact de l'irrigation est montré à court terme sur une saison hivernale, mais il est également observable à plus long terme (figure 1.8).

FIG. 1.8 – *Evolution de la végétation en surface dans la friche depuis le début de la riziculture irriguée. La sansouïre actuelle sur les berges de l'étang de Vaccarès a évolué vers une roselière.*

La mobilité des autres éléments, notamment les métalliques, dans les eaux de nappe de la friche est également forte. Une dynamique journalière contrôlée par la température apparaît dans le signal du pH et du potentiel d'oxydo-réduction. Elle résulte de l'activité des microorganismes.

Chapitre 2

Impact de pluies sur la nappe superficielle d'une parcelle cultivée non irriguée

La parcelle C (figure 2.1, page 52) est une rizière cultivée en engrais verts durant l'automne et l'hiver 2002-2003. Elle n'est pas irriguée depuis septembre 2001. La nappe superficielle appartient à celle du paléochenal du Rhône de Saint-Ferréol. Les recharges de la nappe par des événements pluvieux sont étudiés en détail pour déterminer leur impact sur la mobilité des éléments dans le sol.

2.1 Mise en place de l'appareil de mesure et équilibration du système

Août 2002 Octobre 2002 Mars 2004

FIG. 2.1 – *Installation du dispositif de mesure à 1,1 mètre de profondeur et état de la végétation en surface durant les périodes de mesure. En août 2002, sol semé d'engrais verts, développés en octobre 2002. En mars 2004, le sol est préparé pour la mise en eau pour la riziculture.*

Comme dans la friche, la sonde multiparamétrique est placée dans la zone saturée du sol (figure 2.1) dans un trou creusé à la tarière à 1,1 mètre de profondeur. Pour rendre le dispositif le plus étanche à l'air et aux eaux météoriques, une large plaque est

ajoutée en haut du tube contenant la sonde. Un piézomètre est installé à proximité. Les mesures sont réalisées toutes les heures.

Lors de l'installation le 26/08/02, la zone saturée du sol débute à 0,9 mètre de profondeur. Le sol au-dessus de la semelle de labour, située entre vingt-cinq et quarante centimètres de profondeur, est également saturé en raison d'une pluie d'orage de 70 mm survenue la veille. L'espace compris entre la zone saturée du sol en profondeur et celle de surface est non saturé.

Le milieu est perturbé par l'installation qui cause l'entrée d'oxygène dans la zone saturée (figure 2.2). Le potentiel d'oxydo-réduction, très élevé (400 mV) juste après l'installation, décroît régulièrement pour atteindre, 5 jours plus tard, des valeurs stables proches de -250 mV. L'équilibration de la cellule de mesure de la conductivité électrique est immédiate. Le temps d'équilibration des capteurs est cinq fois plus long par rapport à celui nécessaire dans la zone saturée de la friche, dont tout le sol est saturé sur un mètre. L'augmentation du potentiel d'oxydo-réduction le 31/08/02 est causée par l'infiltration d'eau de pluie entre le tube en PVC de la sonde et la paroi du trou creusé à la tarière. Le système n'était alors pas parfaitement étanche en surface.

L'étude physico-chimique se fait à travers différentes fenêtres temporelles (mensuelle, hebdomadaire et journalière) de manière à montrer l'influence d'un événement ponctuel sur la chimie du système.

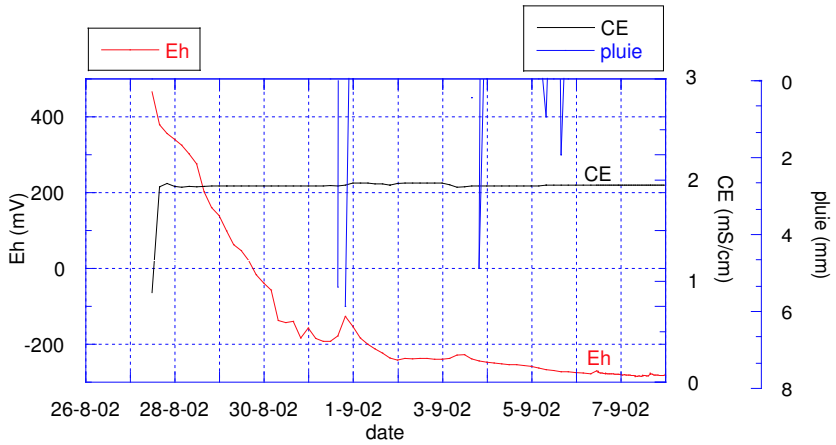

FIG. 2.2 – *Equilibration de la conductivité électrique et du potentiel d'oxydo-réduction dans la rizière à 1,1 mètre de profondeur.*

2.2 Impact d'une suite d'orages méditerranéens sur les eaux de nappe de rizière

A l'échelle mensuelle

La figure 2.3 présente l'évolution de la température et des paramètres chimiques de la solution du sol à 1,1 mètre de profondeur dans la rizière. Les conséquences de l'orage du 9/9/02 sur le pH, le potentiel d'oxydo-réduction et les éléments chimiques ne sont pas prises en compte car il existe des doutes concernant la bonne étanchéité du dispositif. Cette zone est signalée sur les graphiques de la figure 2.3. Les mesures manuelles effectuées à l'aide d'un multimètre de terrain sont en accord avec les données enregistrées par la sonde, mais ne sont pas présentées pour ne pas alourdir les graphiques. La

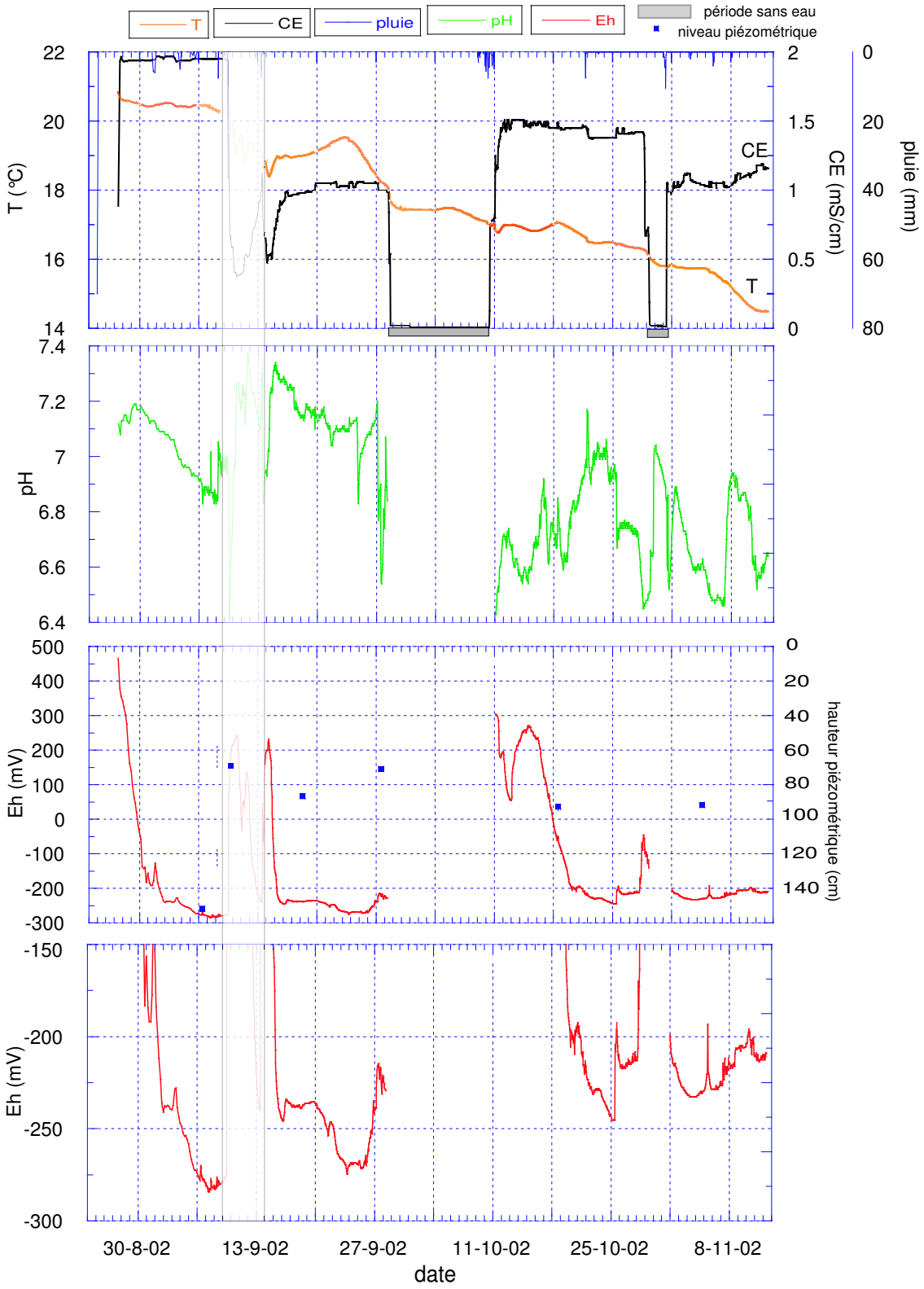

FIG. 2.3 – *Pluviométrie et évolution de la température, de la conductivité électrique, du pH, du potentiel d'oxydo-réduction dans les eaux de nappe de la rizière à 1,1 mètre de profondeur, en fonction du temps. Les données acquises du 9/9/02 au 14/09/02 ne sont pas prises en compte car il existe des doutes concernant la bonne étanchéité du dispositif.*

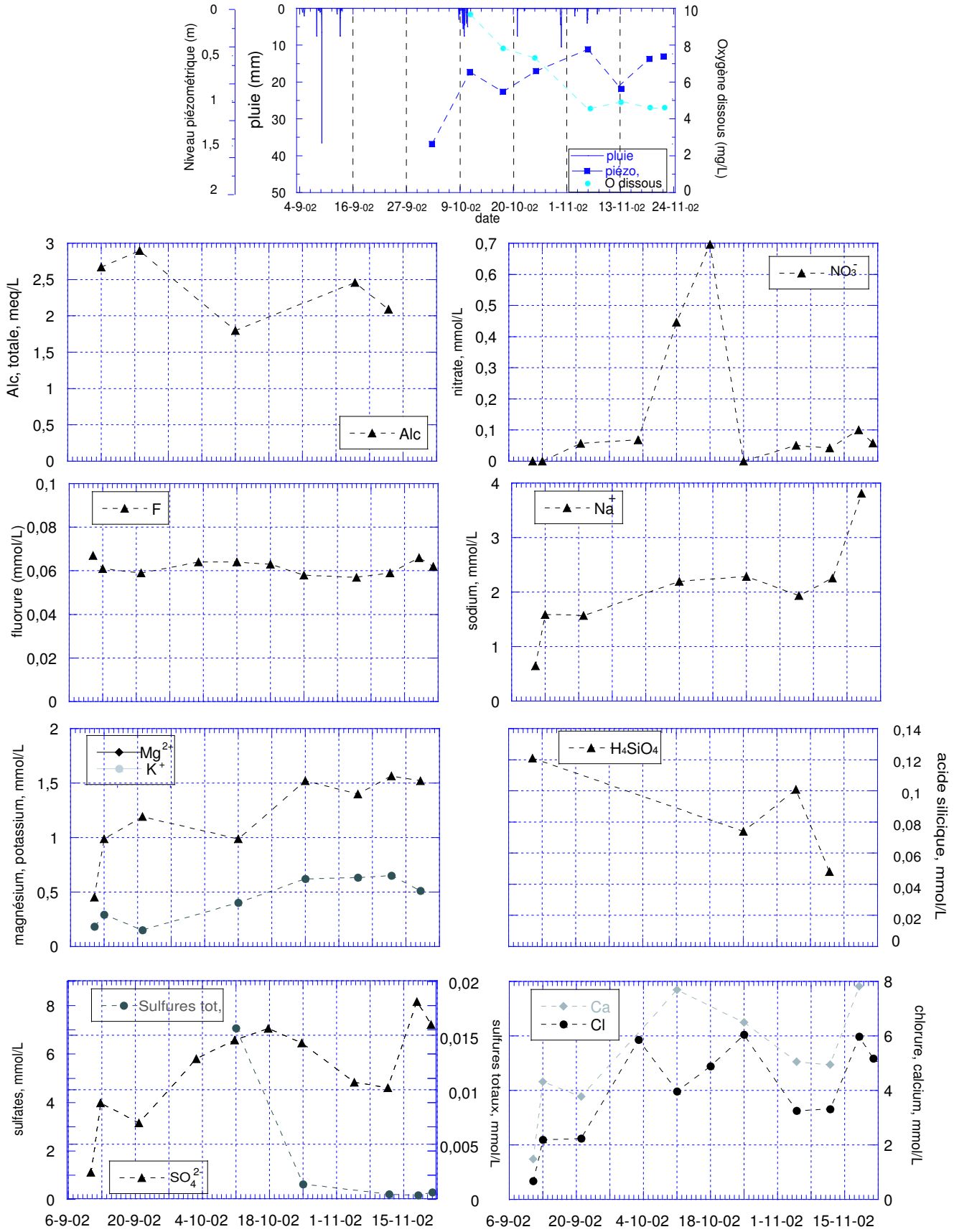

FIG. 2.4 – *Concentrations en éléments alcalins et alcalino-terreux dissous dans les eaux de la nappe de la rizière à 1,1 mètre de profondeur en fonction du temps.*

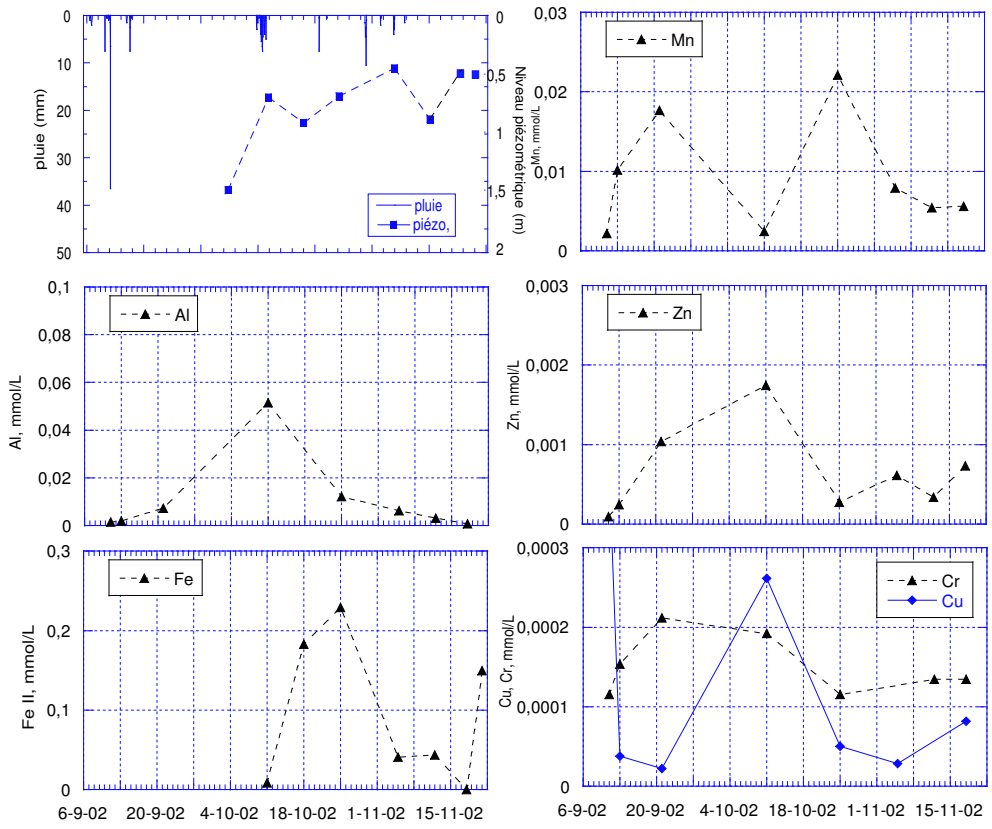

FIG. 2.5 – *Concentrations en éléments traces métalliques dissous dans les eaux de la nappe de la rizière à 1,1 mètre de profondeur en fonction du temps.*

fenêtre temporelle choisie concerne les mois de septembre et octobre 2002. La figure 2.4 montre l'évolution en fonction du temps de plusieurs éléments, dans la rizière non irriguée. Les analyses chimiques de la solution du sol ont été effectuées chaque semaine. Elles permettent de caractériser les modifications engendrées par les pluies orageuses, influant sur les conditions acido-basiques et d'oxydo-réduction du milieu. Les teneurs en éléments dissous de la nappe superficielle sont présentées en annexe D page 227.

2.2.1 Acidification du milieu et phénomènes de dissolution et de dilution

Avant le 10/10/02, le pH est supérieur à 7 tandis qu'ensuite, il est plus acide. Parallèlement, l'alcalinité est plus importante en octobre qu'en novembre. Le pH n'est pas stable et oscille selon des amplitudes importantes. Le pouvoir tampon n'est pas suffisant pour maintenir des valeurs stables de pH. Les précipitations importantes sont suivies de diminutions du pH de plus de 0,3 unité.

En l'absence de données chimiques sur les eaux météoriques, l'hypothèse de pluies acides est fortement probable. Les périodes précédant les orages (mois d'août et de septembre) furent sèches et chaudes. Les vents majoritaires lors des orages ont une direction Sud-Est - Nord-Ouest. Ils dirigent vers l'étang de Vaccarès les polluants émis par l'activité industrielle des sites de Berre-Fos, en particulier le dioxyde de soufre et l'oxyde d'azote.

La période peut être découpée en deux épisodes très similaires du 25/08 au 10/10/02 et du 10/10 au 5/11/02. Chacune commence par un orage appelé "primaire" (le 25/08 et le 10/10/02) qui fait suite à plus de vingt jours de forte chaleur sans précipitation. Avant le 10/10/02, le toit de la nappe est à 1,6 mètre de profondeur, et il est très probable que ceci ait été le cas avant le 25/08/03. Chaque orage de début de période (70 mm pour le premier, 60 mm pour le second) induit la remontée du niveau piézométrique respectivement à 0,9 et 0,7 mètre. La conductivité enregistrée après les orages est élevée (2 et 1,8 mS/cm) et stable. Ces périodes de stabilité sont interrompues par des orages "secondaires" (les 9 et 13/09/02 et le 31/10/02), causant une diminution de la conductivité, qui se stabilise ensuite à 1,2 et 1,4 mS/cm.

Ces variations de conductivité s'expliquent par des processus successifs de dissolution de sels du profil de sol et de dilution des eaux de nappe. Après une période estivale d'environ un mois, chaude et sans précipitation, sans irrigation en surface, le niveau piézométrique de la nappe s'abaisse en raison de l'évaporation des eaux. Celle-ci induit la précipitation de sels dans la partie superficielle du sol. Astier (1970) a observé ce phénomène. Sous l'effet de la pluie orageuse primaire, le niveau piézométrique remonte et les eaux douces dissolvent les sels : la conductivité électrique augmente et les concentrations sont fortes en éléments lithophiles (calcium, sodium, aluminium, chlorure, manganèse) ainsi qu'en sulfates et zinc.

Des corrélations ont été faites pour certains éléments afin de déterminer les affinités entre phases majeures ainsi qu'entre phases majeures et métaux traces (tableaux 2.1 et 2.2). Dans le tableau 2.1, les valeurs choisies ne concernent que les mesures faites en période non perturbée par les pluies. Dans le tableau 2.2, toutes les valeurs mesurées ont été prises, y compris celles réalisées après les orages, lorsque le milieu est perturbé. Ceci permet de distinguer des ensembles d'éléments affectés ou non par les perturbations météoriques.

Dans le cas de corrélations supérieures à 80 % pour des couples cations/anions, les sels seront considérés comme susceptibles d'être présents dans le milieu. C'est le cas pour des carbonates de calcium, de magnésium, de sodium voire de fer, des sulfates de calcium, de sodium et de cuivre, des chlorures de calcium (tableau 2.2).

Après les pluies orageuses "secondaires" du 9/9/02, la concentration en zinc est très faible, tandis qu'après les pluies primaires du 10/10/02, elle est maximale. A des concentrations dix fois moindres, la même évolution est constatée pour le chrome. La pluie du 10/10/02 causerait la dissolution de sels et la mise en solution de métaux traces. Le tableau 2.2 montre que le cuivre varie proportionnellement bien avec l'alcalinité (95 %), le magnésium (80 %) mais pas avec le chlorure. Les carbonates de magnésium pourraient contenir du cuivre. Le chlorure est corrélé au zinc (90 %) et au cuivre (86 %) en période non pluvieuse.

Après la dissolution de sels lors de la remontée du niveau piézométrique, le second processus est une dilution des eaux de nappe en période de haut niveau piézométrique par les eaux d'un orage. Les concentrations en chlorure, sodium, calcium et sulfate sont faibles le 31/10/02. Après la pluie orageuse primaire du 10/10/02, une décroissance est également constatée, immédiate pour le chlorure, différée au 18/10/02 pour les sulfates. Les corrélations entre sulfate et calcium, sodium, chlorure restent constantes et élevées (tableau 2.1). De façon générale, la non-variation du coefficient de corrélation concerne les couples sulfates/magnésium, calcium, sodium, et sulfate/alcalinité, alcalinité/calcium et sodium ainsi que magnésium/cuivre. Cette distinction permet de mettre en évidence un premier sous-ensemble d'éléments dont les proportions en solution reste

TAB. 2.1 – *Coefficient de corrélation R entre les concentrations en éléments dissous dans les eaux de la nappe de la rizière concernant toutes les mesures* ***sauf*** *celles réalisées après les orages. Concernant les sulfures et l'alcalinité, seuls 3 points sont pris en compte ; pour les autres, 4 points. Pour l'alcalinité, 3 points. HCO_3^- n'est pas indiqué car deux valeurs seulement sont disponibles.*

	SO_4^{2-}	Fe^{2+}	Mg	HS^-	Ca	Na	K	Cu	Zn	Mn	Cr	alc.	Cl	F
SO_4^{2-}	1	0,10	0,68	0,08	0,99	0,91	*0,46*	0,96	0,31	0,2	0,73	0,82	0,87	0,66
Fe^{2+}		1	0,14	0,9	0,01	0,4	0,35	0,26	0,75	0,98	0,98		0,45	0,37
Mg			1	0,43	0,68	0,6	0,87	0,78	0,84	0,37	0,96		0,68	0,27
HS^-				1	0,03	0,55	0,38	1	0,67	0,99	0,99	1	0,4	0,66
Ca					1	0,91	0,46	0,96	0,32	0,18	0,73	0,85	0,94	0,7
Na						1	0,29	0,97	0,09	0,45	0,54	0,99	0,75	0,9
K							1	0,38	0,88	0,36	0,96	0,9	0,46	0,11
Cu								1	0,28	0,9	0,73	0,9	0,86	0,9
Zn									1	0	0,9	0,99	0,9	0,3
Mn										1	0,18	0,90	0,1	0,9
Cr											1		0,9	0,9
alc.												1	0,9	0,9
Cl													1	0,6
F														1

TAB. 2.2 – *Coefficient de corrélation R entre les concentrations en éléments dissous dans les eaux de la nappe de la rizière. Concernant les sulfures, seuls 3 points sont pris en compte ; pour les autres, 5 points. HCO_3^- n'est pas indiqué car deux valeurs seulement sont disponibles. Les flèches vers le bas indiquent une diminution de R par rapport aux valeurs du tableau 2.1, les flèches vers le haut indiquent une augmentation de R, le point une stagnation de R (intégrant une variation de ± 10 %).*

	SO_4^{2-}	Fe^{2+}	Mg	HS^-	Ca	Na	K	Cu	Zn	Mn	Cr	alc.	Cl	HCO_3^-
SO_4^{2-}	1	0,14	0,7.	0,08	0,98.	0,94.	0,63	0,36	0,4	0,08	0,01	0,92.	0,9.	0,83
Fe^{2+}		1	0,35	0,92.	0,16	0,29	0,46	0,42	0,54	0,97.	0,61	0	0,49	0,64
Mg			1	0,42	0,63	0,75 ↑	0,78 ↓	0,8.	0,03 ↓	0,4	0,06 ↓	0	0,76 ↑	0,99
HS^-				1	0,03	0,55	0,38	1.	0,66 ↓	0,99.	0,99.	1.	0,4	0,56
Ca					1	0,86.	0,57	0,3	0,55	0,04	0,12	0,91.	0,88 ↓	0,89
Na						1	0,58	0,4 ↓	0,27	0	0,06	0,9.	0,87 ↑	0,84
K							1	0,38	0,11 ↓	0,04	0,47 ↓	0,5 ↓	0,68 ↑	0,74
Cu								1	0,06	0,67 ↓	0,23 ↓	0,95	0,4	0,83
Zn									1	0,16	0,79 .	0,93	0,2	0,43
Mn										1	0,08	0,93.	0,32	0,4
Cr											1	0,24	0,2	0,43
alc.												1	0,93.	0,8
Cl													1	
HCO_3^-														1

constante, quels que soient les processus affectant le milieu. Il peut s'agir de dilution et de dissolution congruente de phases minérales pour les alcalins ou alcalino-terreux.

Parallèlement, l'augmentation du coefficient de corrélation pour les couples formés avec le chlorure : chlorure/sodium, chlorure/potassium et chlorure/magnésium montre qu'ils sont affectés de la même façon par la perturbation. S'ils ne sont pas corrélés de façon significative en période non perturbée, c'est que des apports extérieurs de chlorure se produisent. Ceci est en accord avec la présence d'eaux fortement minéralisées dans l'aquifère encaissant au contact des sédiments du paléochenal.

Chaque épisode de pluie génère des processus de dilution et de dissolution. Si la pluie est primaire, la dissolution des sels tels que le chlorure de sodium, sulfate de calcium, carbonates de calcium, sera le processus principal par rapport à la dilution. Si la pluie est secondaire, la dilution des eaux primera. En conséquence, il n'est pas possible de donner une estimation globale d'un facteur de dilution des eaux des nappes superficielles causé par les précipitations.

2.2.2 Basculement d'un état réduit vers un état oxydé

La perturbation engendrée par l'entrée massive d'eaux oxygénées le 10/10/02 dure environ dix jours et induit une forte augmentation du potentiel vers 300 mV, suivie par une décroissance continue jusqu'à une valeur basse non stable. En période non perturbée de septembre, le potentiel d'oxydo-réduction décroît jusqu'à -270 mV. En revanche, en octobre, il varie autour de -220 ± 20 mV, avec un niveau piézométrique compris entre 0,9 et 0,7 m. Parallèlement, le pH est proche de 7 ± 0,2 en période de haut niveau et de 6,7 ± 0,2 unité pH en période de niveau plus faible.

Plus le niveau piézométrique est haut, hors événement pluvieux, plus le système à 1,1 mètre de profondeur est réduit. Lors d'une pluie, le niveau piézométrique remonte et les eaux de nappe, réduites, se répartissent dans un milieu oxydé sec. L'oxygène de l'eau est alors consommé par les bactéries. Il existe également une oxydation abiotique en raison de l'état réduit des eaux.

L'échelle hebdomadaire choisie dans la figure 2.6 permet de montrer précisément l'évolution de la qualité des eaux après la perturbation causée par l'orage du 10/10/02, observée précédemment à l'échelle mensuelle. Avant le 10/10, les électrodes et capteur ne baignent pas dans les eaux de nappe, le niveau étant inférieur à 1,1 mètre. Après l'épisode orageux commencé le 9/10 à 5 heures et terminé le 11/10 à 2 heures, les eaux de nappe remontent et la conductivité électrique atteint la valeur maximale de 1,6 mS/cm le 12/10/02 à 4 heures, soit 71 heures après le début des précipitations. La température diminue de 0,2°C, le minimum étant atteint le 14/10.

Le système réagit en deux phases à la perturbation. La première période du 9 au 13/10/02 correspond à l'équilibration des électrodes et du milieu. A partir du 13/10/2003 à minuit, le potentiel d'oxydo-réduction connaît une croissance régulière vers 270 mV, atteints en 48 heures. A cette même date, la solution s'acidifie, le pH passant de 6,7 à 6,5.

Finalement, température et pH retrouvent leur valeur d'avant perturbation le 17/10 à minuit, le potentiel d'oxydo-réduction le 20/10, soit dix jours après le début de l'orage.

L'entrée d'eaux oxygénées entraîne donc le basculement d'un système réduit vers un système oxydé, avec des conséquences sur la mobilité des éléments sensibles à l'oxydation.

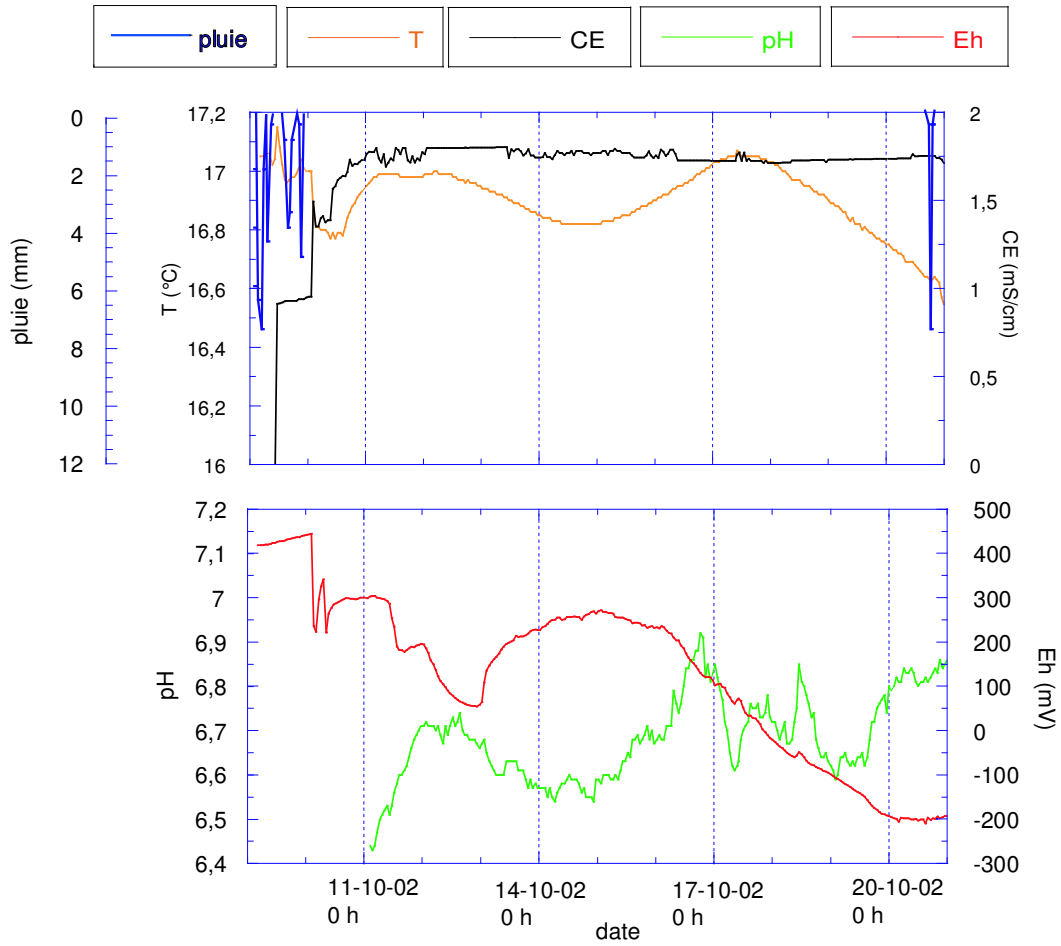

FIG. 2.6 – *Evolution à l'échelle de la semaine de la conductivité électrique, de la température, du pH et du potentiel d'oxydo-réduction dans la rizière non irriguée.*

2.2.3 Conséquences des pluies sur la mobilité des éléments métalliques

Après chaque orage, les eaux météoriques oxygénées entraînent la précipitation d'espèces réactives comme Fe^{2+} et Mn^{2+} (figure 2.5).

Le 18 et le 25/10, les teneurs en Fe^{2+} sont importantes (0,18 et 0,23 mmol/L) ainsi que celle de Mn^{2+} (plus de 0,02 mmol/L le 25/10). Le 11/10/02, après l'orage du 10/10, les concentrations en fer et manganèse dissous sont très faibles. Après les pluies du 31/10, les teneurs en Fe^{2+} sont divisées par 5 (les 5 et 12/11) pour croître à nouveau les 18 et 21 novembre. Les deux éléments sont corrélés à 97 % (tableau 2.2). La non-variation du coefficient de corrélation concerne non seulement le couple manganèse/fer, mais aussi les couples sulfures/cuivre, sulfures/manganèse. Un second compartiment d'éléments dont la proportion des éléments reste constante, quels que soient les processus affectant le milieu (tableau 2.2. Il peut s'agir de dissolution congruente ou de précipitation, selon les conditions physico-chimiques du milieu. En particulier, les conditions aérobies font précipiter les métaux sous forme d'oxydes ou oxy-hydroxydes mixtes fer-manganèse.

L'aluminium en solution atteint une concentration très importante après la pluie du 10/10. Il est probable que la mesure concerne non seulement la phase dissoute mais des colloïdes de très petites tailles.

Les corrélations entre le zinc et les éléments fer, magnésium, sulfures décroissent lorsque les mesures effectuées lors des orages sont prises en compte. De la même façon, les corrélations significatives entre le chrome et les éléments sulfates, fer, magnésium, calcium, potassium. Les teneurs de ces deux éléments atteignant les limites analytiques de l'ICP-AES, elles sont probablement insuffisamment précises pour interpréter plus en avant les variations.

Après chaque épisode oxydant, le système met au maximum 7 jours pour atteindre les concentrations fortes qui correspondent à l'état réduit.

2.2.4 Sulfates et oxydation des sulfures

Concernant les sulfates, leur présence permanente en solution montre que, comme dans la friche, ils ne sont pas tous réduits en sulfures. Les sulfates étant très bien corrélés au calcium et magnésium, il est probable que sulfate de calcium, le sulfate de magnésium et le sulfate de sodium soient des phases de contrôle des teneurs en sulfate dans le milieu. De plus, le gypse est une phase susceptible de se dissoudre dans les conditions thermodynamiques des eaux de nappe de rizière, comme ceci sera montré dans le chapitre 5.

Les concentrations en sulfures totaux en novembre sont très faibles. Aux potentiels d'oxydo-réduction de l'état non perturbé, la réduction des sulfates produit des sulfures dont les concentrations sont de l'ordre de 1 μmol/L. Le tableau 2.2 montre que les sulfures dissous varient proportionnellement bien avec Fe^{2+}, le cuivre (98%) et le chrome (94 %). Bien que les corrélations entre éléments traces métalliques et les sulfures dissous soient bonnes, trois points seulement ont été utilisés pour les sulfures. Ceci pourrait néanmoins indiquer la précipitation de sulfures de fer, de cuivre et de chrome. Ne disposant pas de mesures suffisantes et des concentrations des différents produits intermédiaires des réactions, il est difficile de conclure sur les mécanismes affectant le cycle du soufre dans le milieu.

2.2.5 Nitrification suite à un orage

Le seul pic de nitrate observé le 11/10/02 (0,7 mmol/L) fait suite à l'orage du 9/10/02. Malgré l'absence des concentrations en NH_4^+, le fort pic de nitrates est toutefois interprétable comme résultant :

- d'apports par les pluies ;
- de l'oxydation de NH_4^+ par l'oxygène de l'eau de pluie entraînant la formation de NO_3^- selon la combinaison des deux réactions :

(1) $O_{2g} + 4\ H^+ + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_2O$

(2) $NH_4{}^+ + 3\ H_2O \rightarrow NO_3^- + 10\ H^+ + 8\ e^-$

La réaction bilan d'oxydo-réduction s'écrit :

$$NH_4{}^+ + 2\ O_{2g} \rightarrow NO_3^- + 2\ H^+ + H_2O$$

Cette réaction acidifie le milieu, comme ceci est visible sur la figure 2.3. De plus, la concentration en nitrates atteint son maximum sept jours après l'orage, alors que le niveau piézométrique de la nappe commence à diminuer. Le retour à des concentrations plus faibles peut se faire par dénitrification en conditions anaérobies.

2.2.6 Pouvoir tampon des sols de friche et de rizière

Dans la nappe de la friche et de la rizière, à la même profondeur de 1,1 m, le pH n'est jamais constant, même au pas de temps journalier.

Pendant toute la période de mesures dans la nappe de la friche, le pH varie entre 7,2 et 7,6. A l'échelle journalière, les variations de pH dans la friche sont de 0,2 unité pH. Ces variations journalières ne se retrouvent pas dans la nappe de la rizière, où, quelle que soit l'échelle de temps, le pH n'est jamais stable (cf figure 2.3 page 117), oscillant entre 6,5 et 8. Le pH ne varie pas dans la nappe de la friche suite à un événement pluvieux alors qu'il subit une diminution de plus de 0,3 unité pH après chaque pluie dans la nappe de la rizière.

Dans la nappe de la friche et de la rizière, il apparaît que le milieu est mal tamponné en pH.

Par ailleurs, le potentiel d'oxydo-réduction est variable dans la friche, évoluant entre -220 et -270 mV à l'échelle mensuelle, et affecté de variations journalière d'amplitude comprise entre 5 et 15 mV. Dans la nappe de la rizière, le potentiel d'oxydo-réduction est constant en période non perturbée à -220 $\pm$ 20 mV mais il est fortement perturbé par un épisode pluvieux.

Le milieu apparaît mieux tamponné en potentiel d'oxydo-réduction dans la rizière que dans la friche. Le tampon d'oxydo-réduction dans la rizière est suffisamment fort pour permettre au système de retrouver rapidement une composition constante après chaque pluie.

2.2.7 Conclusion partielle

L'état stationnaire de la partie superficielle de la nappe de la rizière est caractérisé par des valeurs de pH proches de 7 en moyenne et de potentiel d'oxydo-réduction variant entre -220 et -270 mV. Les variations du potentiel d'oxydo-réduction sont conditionnées par le niveau piézométrique de la nappe. Des orages primaires se produisant après une période sèche entraînent préférentiellement la dissolution de sels précipités dans le profil de sol, tandis que les orages secondaires diluent les eaux de nappe. La perturbation de l'état réduit du milieu, induite par l'entrée d'eau douce oxygénée, est résorbée en dix jours.

2.3 Circulation des eaux météoriques en période non irriguée

Les pluies d'orage supérieures à quarante millimètres d'eau entraînent la remontée du niveau piézométrique. Se pose la question du cheminement de l'eau vers la nappe superficielle.

Le sol de la rizière est peu perméable en surface, car outre la semelle de labour, il comprend des sédiments limono-argileux jusqu'à 1,2 mètre de profondeur créant une barrière physique à la circulation de l'eau. La microporosité de la semelle de labour et des horizons inférieurs est de plus en plus faible en raison de la migration des particules fines provenant de la surface (Adachi, 1990). Brissaud et al. (1982) ont estimé une vitesse d'infiltration maximale d'eau d'irrigation vers la nappe dans les rizières de 20 mm/jour. Les précipitations d'orage mettraient donc au moins 55 jours pour atteindre

1,1 mètre de profondeur à partir de la surface du sol. Or, elles effectuent le trajet en trois jours.

Deux cas se présentent. Le premier est qu'il existe, dans la semelle de labour, des macropores constitués de canalicules et de fissures, pas forcément verticaux mais capables de conduire en quelques heures ou quelques jours une partie de l'eau de surface à des profondeurs importantes (Podlejski, 1979). Dans le cas étudié, la parcelle ayant été cultivée sans irrigation durant l'année 2002, des polygônes de dessication se sont formés en surface et des volumes prismatiques sont notés dans la description pédologique. La macroporosité de la semelle de labour a pu s'accroître par rétraction. Il est probable que les précipitations orageuses aient préférentiellement emprunté ces voies.

Le deuxième cas est que l'horizon de sables fins débutant à 1,2 mètre de profondeur est une voie préférentielle de circulation des eaux qui s'accumulent momentanément dans les canaux de drainage après l'orage (cf chapitre 2, page 56). Elles s'infiltrent ensuite dans le sol en circulent latéralement en profondeur. Ce cas d'alimentation de la nappe par le canal a déjà été décrit par Godin (1990), où le canal était défini comme limite d'alimentation à charge imposée. Les canaux drainent aussi les eaux de nappe, en particulier en période non irriguée. C'est le cas qui semble le plus probable en l'absence de données plus pertinentes.

Après chaque épisode orageux, la conductivité est constante. Ceci indiquerait qu'il n'y a pas, durant cet intervalle de temps, de mélange entre les eaux de la partie superficielle de la nappe et les eaux plus profondes. Pour déterminer quelles sont les voies de circulation hydrique, l'étude de l'infiltration des eaux d'irrigation dans le profil de sol pendant la période irriguée permettra de mieux saisir les conditions des circulations hydriques (chapitre 3).

2.4 Impact spatial de l'irrigation

La pratique différentielle de l'irrigation, qui n'affecte pas ou peu la friche, est à l'origine des différences de concentrations des éléments dans les eaux de nappe. Les écarts les plus représentatifs des concentrations entre la friche et la rizière concernent l'ion sodium (facteur 100, 100 fois plus concentré dans la friche que dans la rizière), le chlorure (facteur 40) et le carbonate (facteur 6). En revanche, les concentrations en sulfates sont entre 2 et 10 fois plus élevées dans la rizière. Ceci montre que la sulfato-réduction est très active dans la friche tandis qu'elle est réduite dans la rizière en raison des quantités non négligeables d'oxygène dissous.

La friche est la zone basse du domaine, située à environ un mètre sous le niveau de la rizière. La nappe superficielle du paléochenal affleurante ici se trouve entre un et deux mètres dans la rizière ; la nappe semble être à l'équilibre hydrostatique.

Si l'irrigation était interrompue durablement, les sels se concentreraient dans la partie superficielle des sols par évaporation des eaux de nappe. Selon les conditions climatiques, ces sels pourraient être dissous par les pluies orageuses ; un automne et un hiver pluvieux non venteux permettraient de dissoudre le stock de sels sans le reconstituer et d'envisager une culture sèche l'année suivante.

2.5 Conclusion

En période de culture sèche, les orages méditerranéens modifient momentanément le milieu. Les eaux oxygénées météoriques causent le basculement d'un état réduit à

un état oxydé. Elles génèrent des perturbations importantes des processus d'oxydo-réduction (oxydation des sulfures et nitrification). Le système met environ 10 jours à retrouver son état initial. L'alternance rapide de conditions anaérobie/aérobie entraîne l'immobilisation d'éléments métalliques comme le fer et le manganèse sous forme d'oxydes ou de phases mixtes fer-manganèse.

Parallèlement, les eaux s'acidifient. Elles subissent de façon différente concentration ou dilution. S'il s'agit d'orages primaires interrompant une longue période sèche, alors les sels précipités dans le sol sont dissous et la solution du sol enrichie en éléments alcalins, alcalino-terreux et chlorures. En revanche, s'il s'agit d'un orage secondaire ayant lieu peu après un orage primaire, alors les eaux de nappe sont diluées. Celles-ci circulent probablement de la surface vers la nappe le long des structures prismatiques mais aussi latéralement dans l'horizon sableux à 1,2 m de profondeur depuis les canaux de drainage.

Chapitre 3

Impact de l'irrigation sur la nappe superficielle d'une rizière cultivée

Selon Godin (1990), l'infiltration de l'eau d'irrigation représente 25 % du volume d'eau entrant dans la parcelle, soit environ 5700 m^3/ha ou 570 mm de hauteur d'eau. Ceci a donc *a priori* un impact majeur sur les eaux de la nappe superficielle. La question se pose alors de savoir quel sera l'impact de l'irrigation sur les processus contrôlant la mobilité des métaux. Pour y répondre, l'étude porte sur les données acquises en continu du 20/03/03 au 11/07/03 et du 5/03/04 au 15/08/04 et sur quelques données acquises de façon épisodique entre ces deux périodes. L'année 2002 de culture sèche de blé est suivie de deux années de riziculture irriguée en 2003 et 2004.

Fin mars 2003, la sonde multiparamétrique a été installée à 1,6 mètre de profondeur dans la nappe superficielle de la rizière, pour suivre l'évolution géochimique des eaux pendant la période d'irrigation débutant mi-avril (figure 3.1).

Le sol en surface a été préparé, griffé et damé durant le mois de mars 2003. La submersion est interrompue par quelques exondations, dont celle pour les semis du 28 avril. Fin août, la parcelle est asséchée pour la moisson. Le sol a ensuite été conservé volontairement sous une mince lame d'eau jusqu'en février 2004 par l'agriculteur, puis retravaillé en mars en vue de la saison à venir. La mise en eau a eu lieu le 15 avril 2004.

FIG. 3.1 – *Dispositif de mesure installé en profondeur dans la nappe de la rizière durant la période irriguée.*

3.1 Evolution des processus en profondeur pendant l'irrigation en surface

Pour montrer quels sont les éléments affectés ou non par l'irrigation, une comparaison entre les coefficients de corrélation obtenus pour les éléments de la même nappe pendant la période non irriguée non perturbée (tableau 2.1) et irriguée est réalisée (tableau 3.1). Pour l'alcalinité, seuls 3 points sont pris en compte. La comparaison n'est indiquée que lorsqu'il s'agit de coefficients significatifs. Les résultats sont discutés dans les sections suivantes. Les teneurs en éléments dissous sont présentées en annexe E page 229.

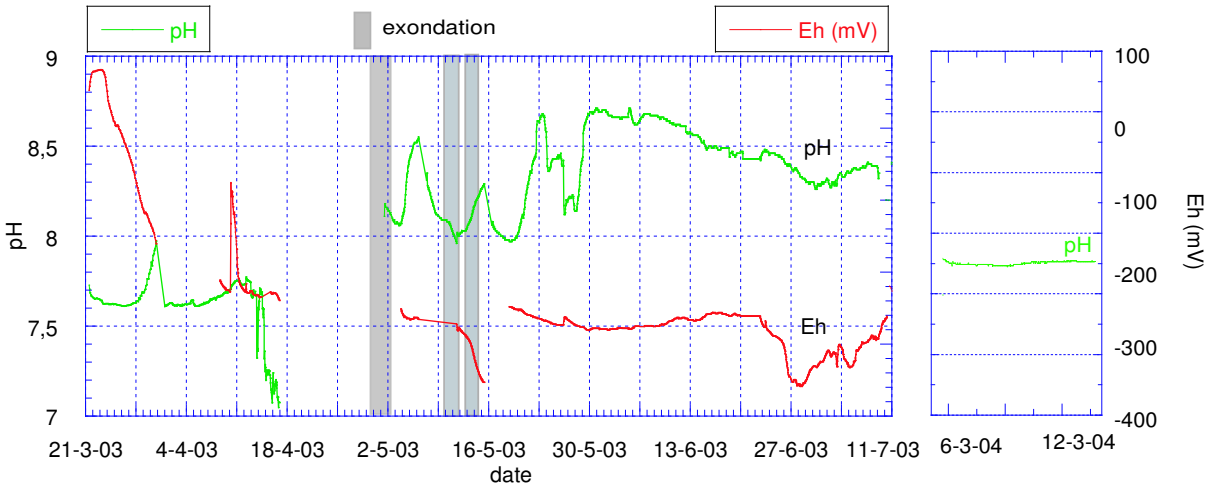

FIG. 3.2 – *Evolution du pH et du potentiel d'oxydo-réduction des eaux de la nappe de la rizière à 1,6 m de profondeur.*

3.1.1 Cause de l'augmentation du pH des eaux de nappe

Les nombreuses interruptions dans l'enregistrement des données sont causées par des pannes. Avant la mise en eau de 2003, le pH de la solution du sol est stable à une valeur de 7,4 (figure 3.2). En mai 2003, le pH oscille de 0,5 unité pH entre 8 et 8,5. A partir de juin, il atteint 8,6 puis décroît très lentement et de façon constante vers 8,2 qu'il atteint en juillet. Parallèlement, l'alcalinité totale passe de 4 meq/L le 15/05 à 7 meq/L le 20/06.

La variation brusque de pH est probablement causée par une augmentation de la teneur en CO_2 dans les eaux d'infiltration. Kirk (2004) montre que, dans les premiers temps de submersion, le CO_2 produit par la respiration aérobie puis anaérobie (minéralisation des matières organiques) tend à s'accumuler dans le sol, entraînant une augmentation forte de la pCO_2. Le premier front d'eau d'irrigation est donc susceptible de s'enrichir en matières organiques et en CO_2 en s'infiltrant vers la nappe depuis les canaux de drainage ou à travers l'horizon de labour.

Les matières organiques se sont accumulées après les cultures de blé, d'engrais verts en 2002 et de riz en 2003. Les parties basses des tiges et les racines de riz et de blé et la totalité du plant d'engrais vert ont été enfouies dans le sol afin d'en augmenter la quantité de matières organiques.

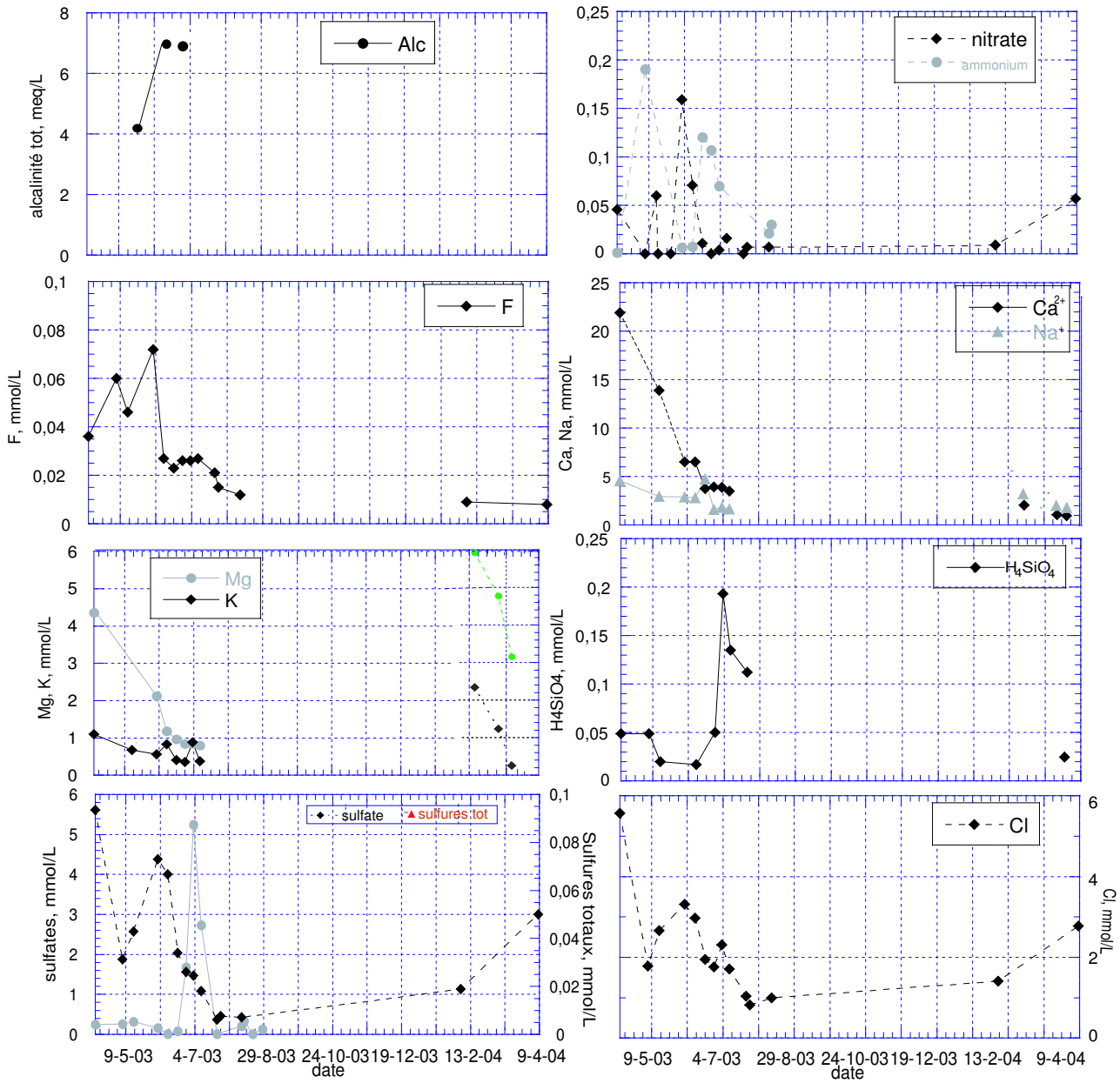

FIG. 3.3 – *Concentrations en éléments dissous dans les eaux de la nappe de la rizière à 1,6 mètre de profondeur en fonction du temps sur un cycle d'irrigation.*

TAB. 3.1 – *Coefficient de corrélation R entre éléments dans les eaux de la nappe de la rizière. Les flèches indiquent l'augmentation ou la diminution du coefficient par rapport aux valeurs d'automne 2002 du tableau 2.2, le point sa constance, et avec le tableau 2.1 pour HCO_3^-.*

	SO_4^{2-}	Fe^{2+}	Mg	HS	Ca	Na	K	Cu	Zn	Mn	Al	Si	Cl	HCO_3^-	Alc.	F
SO_4^{2-}	1	0,70↑	0,86.	0,3	0,73↓	0,66 ↓	0,72.	0,26↓	0,38	0,72↑	0,63	0,55	0,94.	0,67.	0,83.	0,35
Fe^{2+}		1	0,88↑	0,25↓	0,97↑	0,57	0,6	0,66	0,02	0,94.	0,22	0,42	0,87↑	0,71	0,99	0,25
Mg			1	0,37	0,83↑	0,63.	0,69.	0,08	0,25↓	0,9↑	0,27	0,25	0,96.	0,64	0,43	0,13
HS^-				1	0,41	0,66	0,01	0,11↓	0,14↓	0,35↓	0,55	0,83	0,12↓	0,15	0,3	0,37
Ca					1	0,56↓	0,69	0,04↓	0,06	0,9↑	0,15	0,47	0,86.	0,75	0,99↑	0,13
Na						1	0,46	0,44↓	0,28	0,69	0,46	0,05	0,83.	0,28	0,16	0,13
K							1	0,06	0,66↓	0,69↑	0,46	0,05	0,83↑	0,54	0,96.	0,18
Cu								1	0,04	0,18	0,45	0,6	0,13	0,35	0,12	0,26↓
Zn									1	0,24	0,27	0,15	0,37	0,18	0,76	0,48
Mn										1	0	0,3	0,87↑	0,58	0,46↓	0↓
Al											1	0,87	0,43	0,4	1	0,4
Si												1	0,22	0,48		0,45
Cl													1	0,18	0,96	0,27
HCO_3^-														1	0,7	0,18
Alc.															1	0,99.
																1

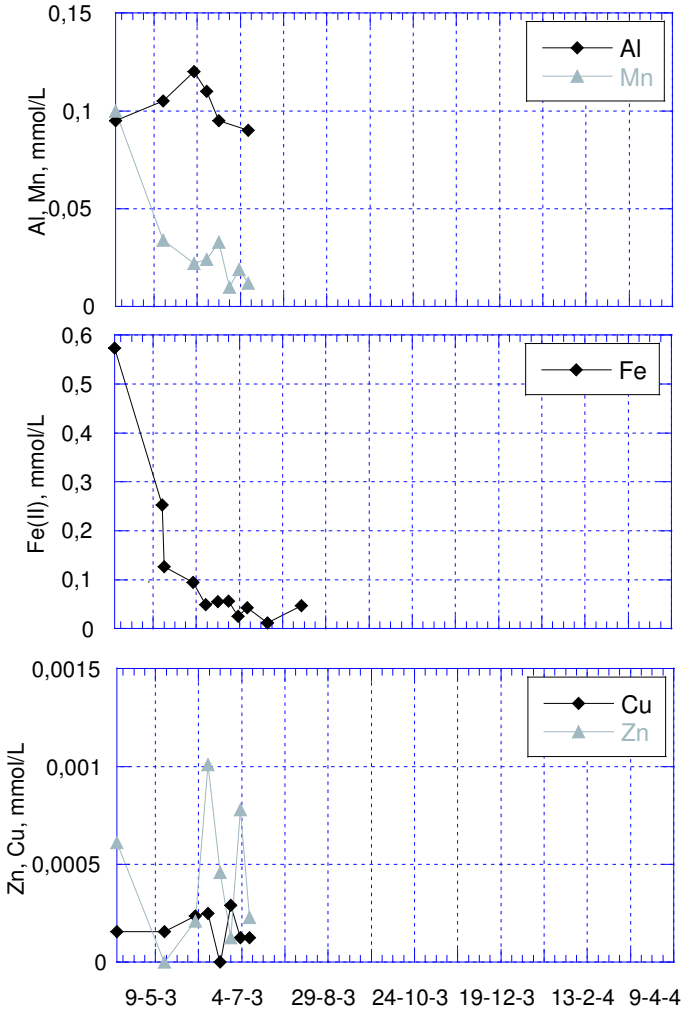

FIG. 3.4 – *Concentrations en éléments métalliques dissous dans les eaux de la nappe de la rizière à 1,6 mètre de profondeur en fonction du temps.*

Les valeurs de pCO_2 sont obtenues après modélisation à l'aide du logiciel Phreeqc (cf chapitre 5 page 184.) Avant l'irrigation, les eaux de nappe ont une pCO_2 proche de $10^{-2,8}$ atm (figure 3.5). Pendant l'irrigation, celle-ci diminue vers des valeurs de $10^{-3,5}$ puis augmente vers des valeurs de 10^{-2} atm. Le front d'eau provenant des infiltrations verticales et de la circulation latérale avec les eaux de nappe, ou front d'humectation, se mélange progressivement avec les eaux de nappe pour d'abord créer une diminution de la pCO_2 puis son augmentation en fonction du temps. Ceci cause une diminution de pH de 8,5 à 8. Une étude plus poussée (chapitre 5 de la partie III) s'appuie sur l'évolution de la saturation des eaux dans le système carbonaté.

Au printemps 2004, le pH des eaux de nappe est à nouveau stable à 7,4. La perturbation est atténuée probablement en raison de la diminution de la pression partielle en CO_2 en profondeur jusqu'à des valeurs de pré-irrigation. La mesure du potentiel d'oxydo-réduction a été interrompue par une panne à la valeur de 89 mV, avant que le milieu soit équilibré. Une mesure le 12 novembre 2004 a donné un potentiel de -100 mV.

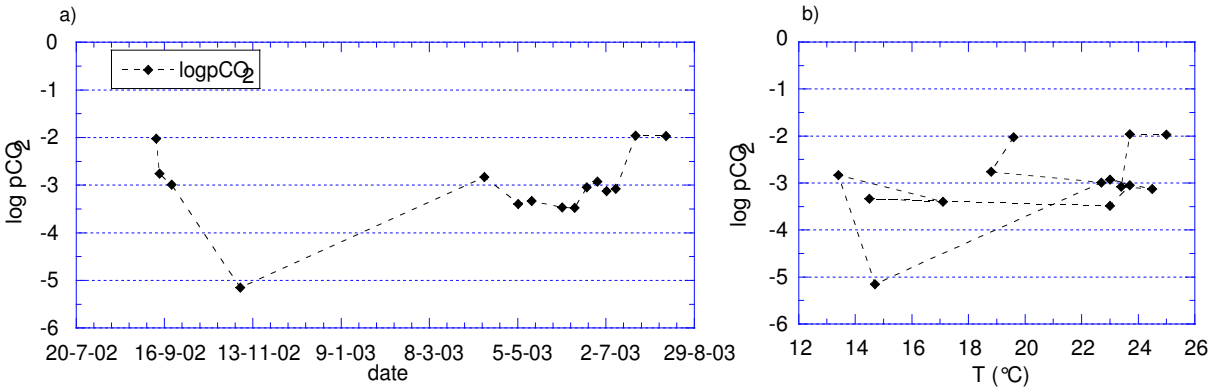

FIG. 3.5 – *a) pCO_2 en fonction du temps, b) pCO_2 en fonction de la température.*

3.1.2 Evolution de la mobilité des éléments métalliques

Le potentiel d'oxydo-réduction diminue de façon linéaire de -220 mV d'avril à mai à -270 mV en juin. Deux incursions à des potentiels très faibles de -350 mV se produisent mi-mai et fin juin 2003, avec une phase aller continue et rapide commune aux deux événements. En juin, la phase retour est irrégulière et plus longue.
Des moyens techniques limités n'ont pas permis d'acquérir des données complémentaires après juillet 2003 ainsi que durant l'hiver 2003-2004. Comme l'irrigation ne crée pas une modification importante du potentiel d'oxydo-réduction, il est probable que celui-ci retrouve des valeurs proches de -220 mV après l'irrigation.

Les concentrations en sulfures totaux sont basses avant la mise en eau, inférieures à 4 μmol/L. Un large pic notable se produit début juillet, avec une concentration atteignant 0,09 mmol/L (figure 3.3). Il disparaît après une quinzaine de jours. Cette forte concentration s'est également manifestée par une forte odeur soufrée lors des prélèvements.

La solution s'appauvrit en fer et manganèse dissous. Les concentrations en manganèse sont divisées d'un facteur 5 (figure 3.4) entre avril et juillet. De la même façon, les concentrations en Fe^{2+} sont divisées d'un facteur 12, passant de 0,6 mmol/L à 0,05 mmol/L. Ces fortes diminutions se produisent simultanément à une baisse de potentiel d'oxydo-réduction et surtout une augmentation de pH. Le fer est très bien corrélé au manganèse, 94 %, et au magnésium, 88 % (tableau 3.1). Le fer et le manganèse sont affectés des mêmes processus puisque leur corrélation ne varie pas selon la présence ou l'absence d'irrigation. La formation de sulfures métalliques est possible, selon les réactions décrites dans le chapitre 1 page 109 ; Fe^{2+} et Mn^{2+} ne contribuent plus à l'alcalinité de la solution, il y a donc une augmentation de pH.

La cause des fortes diminutions du potentiel d'oxydo-réduction est inconnue, mais elle est très probablement d'origine biotique. En surface, il n'y a pas eu de modification particulière par apport d'engrais ou autre. Toutefois, les eaux d'irrigation ont pu charrier des quantités de matières organiques dissoutes importantes et apporter des substrats à la microflore, déplaçant les équilibres établis. La teneur en carbone organique n'a pas été mesurée en raison d'un problème instrumental.

Certaines corrélations avec le Fe(II) et le manganèse dissous deviennent significatives pendant la période irriguée, alors qu'elles ne l'étaient pas pendant la période non irriguée. Ceci concerne les couples sulfate/Fe(II), sulfate/manganèse, Fe(II)/magnésium, Fe(II)/calcium, Fe(II)/chlorure, magnésium/manganèse, calcium/manganèse ainsi que

alcalinité/Fe(II). Ces éléments varient donc de façon similaire pendant la période irriguée. C'est aussi le cas pour le couple magnésium/calcium. Il semble donc que Fe(II), manganèse et magnésium subissent une même dynamique pendant la période irriguée. Fer (II) et manganèse sont parfaitement corrélés quelle que soit la période, le coefficient de corrélation étant de 0,94 et les teneurs en Fe(II) sont dix fois supérieures à celles de Mn(II). Les teneurs en manganèse étant de l'ordre de 0,01 mmol/L après la période irriguée, les teneurs en Fer (II) doivent être proches de 0,1 mmol/L.

3.1.3 Dilution des eaux de nappe

En mars 2003 et 2004 (figure 3.6, A), les valeurs de la conductivité électrique des eaux de la nappe correspondent à celles déjà mesurées durant l'automne 2002 (2,5 à 3 mS/cm). Après la mise en eau de la parcelle le 18/04/03 (figure 3.6, B), la conductivité chute de manière irrégulière jusqu'à 1 mS/cm, puis augmente au cours du mois de juin, pour diminuer en juillet. Les mesures reprennent en avril 2004, où la conductivité est à nouveau de l'ordre de 2 mS/cm. L'eau d'irrigation n'a pas été maintenue de façon continue depuis la première mise en eau. Un premier assec est réalisé pour permettre le semis (28/04/03), un second pour favoriser l'enracinement de la graine (du 13 au 17/05/03) et un dernier suite à une attaque de nématodes (du 19 au 22/05/03).

Avant le début de l'irrigation, les teneurs en calcium (22 mmol/L) et magnésium (4,5 mmol/L) sont très supérieures à leurs valeurs de 2002. Cette forte teneur de calcium n'a pas été confirmée par d'autres mesures à la même période et ne sera pas prise en compte dans le calcul des coefficients de corrélation.

Un phénomène explicatif de ces fortes teneurs est la dissolution de phases minérales du sol lors de la période non irriguée. Les sels susceptibles d'être dissous sont ceux identifiés dans le chapitre précédent (tableau 2.2 page 122) : des carbonates de calcium, de magnésium, des sulfates de calcium, des chlorures de calcium. Ceci rend vraisemblable la forte teneur en calcium des eaux de nappe.

A partir du 15/06/03, les teneurs des éléments alcalins et alcalino-terreux diminuent, les concentrations en fluorure sont divisées par six, celles du chlorure par cinq, celles du calcium par deux. Les concentrations en sulfates diminuent de façon continue jusqu'à 0,5 mmol/L durant juillet et août 2003. Entre la période non irriguée et la période irriguée, le coefficient de corrélation est constant pour les couples sulfate/alcalinité, sulfate/chlorure, magnésium/sodium, chlorure/calcium, chlorure/sodium, chlorure/alcalinité et alcalinité/potassium, alcalinité/fluorure. Les coefficients de corrélation sulfate/calcium et bicarbonate/calcium diminuent respectivement de 25 % et 16 %, mais restent supérieurs à 0,75, ce qui est encore significatif (tableau 3.1). La dilution des eaux affecte l'alcalinité et les éléments fluorure, chlorure, calcium, sulfates, magnésium, sodium, potassium.

3.2 Les eaux de nappe superficielle dans le système camarguais

Avant de comparer les différentes eaux dans le contexte général camarguais, une distinction doit être faite, dans le système nappe superficielle, entre trois sous-ensembles d'éléments.

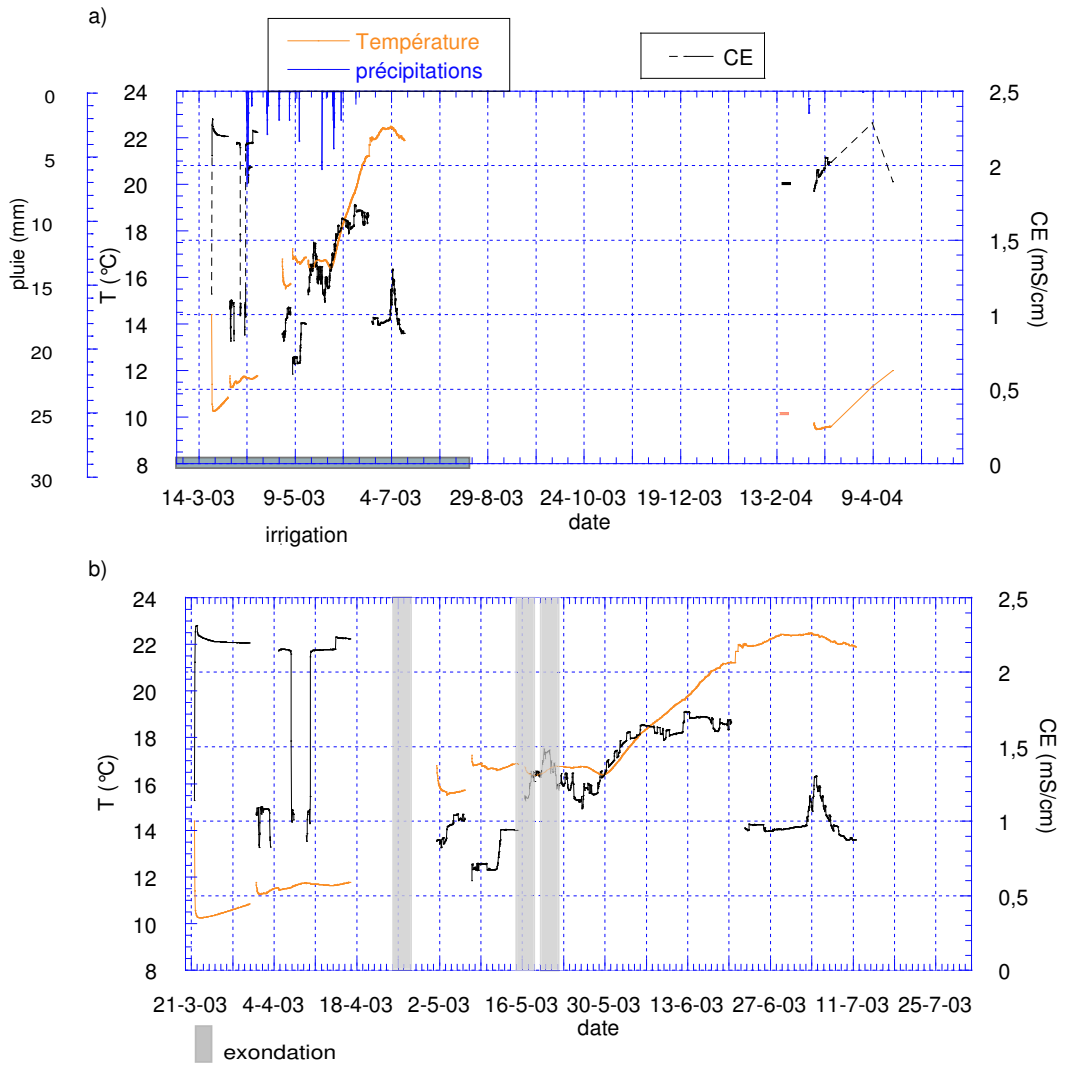

FIG. 3.6 – *a) Evolution de la température et de la conductivité électrique des eaux de la nappe de la rizière à 1,6 mètre de profondeur et des pluies et b) agrandissement de la période d'irrigation.*

3.2.1 Sous-ensemble invariant après une année d'irrigation

Ce sous-ensemble invariant ne conserve pas la modification causée par l'irrigation à l'aube d'un second cycle d'irrigation. Comme pour le pH, magnésium, potassium, chlorure et sulfate retrouvent leurs concentrations de la période non irriguée. Les corrélations entre ces éléments sont constantes ou en légère croissance (+ 10 %) par rapport à la période non irriguée (tableau 3.1). Les corrélations avec l'alcalinité et les bicarbonates sont également constantes, bien que le faible nombre de points limite la discussion. Les principaux processus affectant les éléments sont la dilution des eaux et la dissolution des sels et des apports par l'eau d'irrigation.

3.2.2 Sous-ensemble gardant la modification après une année d'irrigation

Fluor, sodium, calcium ainsi que manganèse, aluminium, cuivre et zinc conservent à l'aube d'un second cycle d'irrigation les teneurs acquises pendant le cycle d'irrigation

précédent. Hormis le couple calcium/manganèse, semblable au couple calcium/Fe(II) dont les coefficients de corrélation sont égaux à 0,9, les coefficients de corrélation entre les autres éléments sont inférieurs à 0,6. Ils ont parfois fortement décru par rapport à leur valeur acquise pendant la période non irriguée (tableau 3.1).

La raison de ce phénomène est probablement la précipitation de ces éléments sous forme de sels ou d'oxydes. Ces phases sont susceptibles d'être partiellement dissoutes pendant une année non irriguée (2002, cf chapitre 2) générant des teneurs importantes en conditions réductrices à pH neutre.

3.2.3 Sous-ensemble variant après une année sans irrigation

Les teneurs en calcium, magnésium, manganèse et fer dissous après un hiver et une année entière sans irrigation, soit 19 mois, sont très supérieures à celles obtenues après un hiver sec de six mois entre deux périodes irriguées. Pour le manganèse, après 12 mois en période non perturbée et non irriguée, les teneurs sont proches de 0,02 mmol/L, égale à 0,1 mmol/L après 19 mois tandis qu'elles sont inférieures à 0,01 mmol/L six mois après un cycle d'irrigation. Les interactions avec la phase solide sont étudiées plus en avant dans le chapitre 5.

3.2.4 Géochimie des eaux de nappe en Moyenne Camargue

L'ensemble hydrologique - nappe de la friche, nappe de la rizière en période irriguée et non irriguée - qui a été défini au long de la partie III peut être mis en relation avec le système de l'étang de Vaccarès pour définir le contexte général de la Moyenne Camargue.
En se fondant sur la figure 1.7 page 112, il apparaît que les nappes étudiées dans un périmètre de quelques kilomètres carrés sont très différentes. Tandis que les eaux de la nappe de la friche et de l'étang de Vaccarès ont une composition proche, notamment en chlorure, sodium, calcium, magnésium, les eaux d'irrigation, de la nappe superficielle de la rizière et de la lame de submersion (cf chapitre 4) constituent un pôle d'eau douce à légèrement saumâtre, avec une variabilité en sodium et calcium. Deux pôles indépendants relativement aux concentrations en chlorures et sulfates apparaissent distinctement (b, figure 1.7). Les eaux de nappe sont alignées le long d'une droite passant par le pôle "Rhône" (c, figure 1.7). Ceci indique la dilution du potassium et du chlorure des eaux de nappe de la rizière par les eaux d'irrigation. Ces observations rejoignent bien les précédentes, montrant que le calcium et le sodium conservent l'effet de l'irrigation par dilution, mais pas celles du magnésium, du potassium et du chlorure.

3.3 Circulation de l'eau d'irrigation et impact sur la mobilité des éléments

La zone saturée oscille entre 1 et 1,7 mètre de profondeur en automne et hiver 2003 et 2004 en période non irriguée, et se situe à 0,8 mètre pendant la période irriguée (figure 3.7). Seuls les assecs et la vidange la font varier. Par ailleurs, en août 2004 durant l'irrigation en surface, un trou à la tarière montre que l'espace entre la semelle de labour et la nappe située à 0,8 mètre n'est que légèrement humide (cf section 2.1 page 53). La même observation est faite deux mois après la fin de l'irrigation, le 12/11/2003.

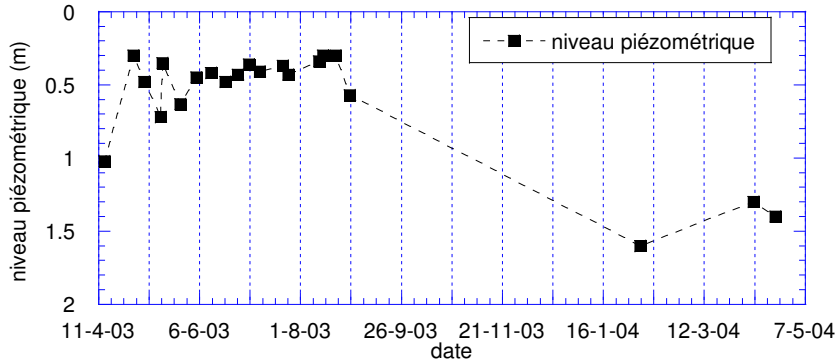

FIG. 3.7 – *Variation du niveau piézométrique de la nappe superficielle en fonction du temps. Le niveau zéro correspond au niveau du sol.*

La présence d'un sol très peu saturé entre la semelle de labour et la zone de battement de la nappe à 0,8 mètre de profondeur durant la période irriguée, en particulier en août, indique que l'alimentation de la nappe superficielle semi-captive se fait par très faible drainance verticale. Dans le cas présent, le transfert par infiltration en profondeur dépend de l'hétérogénéité spatiale du sol et de sa perméabilité. Il existe d'abord des voies préférentielles comme les fentes de dessication et des canaux d'origine biologique, où l'eau circule avec une vitesse importante en humectant les bords. Ensuite, la drainance se produit à travers une zone non saturée limono-argileuse de faible perméabilité (cf chapitre 2 page 53). La zone est encadrée par deux limites peu perméables : au-dessus, la semelle de labour faisant de la lame de submersion une nappe perchée et en dessous, vingt centimètres de sédiments à dominance argileuse (60-80 cm de profondeur). L'air présent dans les peds n'est pas remplacé par l'eau dont la vitesse d'infiltration est très faible (Favre et al., 1997). Une voie différente d'humectation de la zone non saturée est l'extension de la frange capillaire de la nappe superficielle.

La présence d'un niveau insaturé sous une rizière a été décrite et expliquée. Huang et al. (2003) décrivent un sol insaturé entre la semelle de labour et la nappe superficielle en raison d'une vitesse d'infiltration très faible de l'eau de surface. Ils montrent que si la semelle de labour est discontinue entre deux rizières adjacentes, l'infiltration de l'eau d'irrigation se fait préférentiellement au niveau des talus (Huang et al., 2003), selon un taux d'infiltration deux fois supérieur à celui se produisant au centre de la parcelle.

A partir de bilans d'eau, de mesures piézométriques, de mesures de saturation en fonction de la profondeur et de données tensiométriques, Hammecker et al. (2003) montrent que cette zone insaturée est la conséquence d'une absence d'infiltration due à la présence d'air prisonnier sous la semelle de labour, dans un horizon à dominance limoneuse, compact et peu perméable. Dans des rizières au Sénégal, l'air est piégé entre deux fronts humides, la nappe superficielle et la lame de submersion.

Jusqu'à présent, Godin (1990) et Heurteaux (comm. pers.) ont remarqué la présence d'une zone insaturée en Camargue sans l'expliquer.

La présence d'une phase atmosphérique dans le sol sous la semelle de labour, comme celle d'une semelle trop imperméable, peut avoir des conséquences agronomiques néfastes en limitant trop le drainage. En particulier, Heurteaux a noté qu'en présence de cette zone non saturée, la salinité de l'eau en profondeur reste constante et élevée tout au long de la campagne rizicole (comm. pers.). Au vu de la hauteur d'eau maintenue de façon permanente dans les rizières, des taches de salinisation secondaire sont fortement improbables. Une diminution des apports d'eau pourraient causer leur apparition.

Ceci engendrerait un stress hydrique sur les plantes, limitant ainsi leur croissance ou les faisant dépérir (Hammecker et al., 2003).

Cependant, ce phénomène de non saturation pourrait n'être que très localisé. Dans le cas d'une parcelle isolée, le niveau piézométrique de la nappe se dessine en parabole (Heurteaux, 1969 ; Revil et al., 2002) dont le sommet se trouve au centre de la rizière. Une zone non saturée se distribue sur les bords de la parcelle et sa largeur diminue au fur et à mesure de la proximité du centre. Dans le cas considéré, seul un côté de la parcelle est isolé. Cette zone non saturée se caractérise aussi par la présence d'un front d'oxydo-réduction en forme de dôme.

3.4 Conclusions et perspectives

Les résultats mettent en évidence la dilution progressive des eaux de la nappe superficielle par les eaux d'une nappe perchée temporaire, la lame de submersion. La zone saturée subit :

- une augmentation de pH de 7 à 8,5 avec des variations brusques de 0,5 unité pH ;
- une chute brutale et temporaire du potentiel d'oxydo-réduction de -270 à -350 mV, liée à une forte production de sulfures, contribuant à la diminution des teneurs en sulfates ;
- l'appauvrissement de la solution en fer et manganèse dissous, respectivement d'un facteur 12 et 5, par précipitation de sulfures métalliques ;
- un enrichissement en bicarbonates ;
- un appauvrissement en éléments alcalins et alcalino-terreux par dilution.

L'impact de l'irrigation sur la solution du sol est suffisamment important pour qu'après un cycle d'irrigation, il s'établisse un nouvel état stationnaire, conservé durant l'hiver jusqu'à l'aube d'un second cycle de riziculture. Il concerne les éléments fluor, sodium, calcium ainsi que manganèse, aluminium, cuivre, zinc, Fe(II) et le potentiel d'oxydo-réduction. Hormis le manganèse, le Fe(II) et le calcium qui ont le même comportement, il n'existe pas ou très peu de corrélations entre les éléments.

Parallèlement, un sous-ensemble d'éléments retrouve des caractéristiques identiques à celles acquises avant irrigation. Alcalinité, pH, magnésium, potassium, chlorure et sulfate, retrouvent des valeurs de période non irriguée. Les corrélations entre éléments sont constantes et significatives quelle que soit la période considérée.

Le comportement de la nappe est conditionnée par la présence d'une semelle de labour et d'une phase atmosphérique dans la zone non saturée. Ceci limite fortement le lessivage du sol et influe sur l'immobilisation des métaux sous forme d'oxydes de fer et de manganèse avec des métaux traces associés. Ceci est en accord avec les observations pédologiques du chapitre 2 de la partie II.

Des calculs de flux d'infiltration à l'échelle de la parcelle seraient importants à réaliser pour obtenir un bilan hydrique précis. A cela s'ajouteraient des mesures concernant la tension et la pression capillaire de l'eau dans le sol, la teneur en eau et la profondeur de la nappe. Pour mieux préciser l'impact de cette faible circulation verticale sur l'immobilisation des éléments, un examen approfondi de cette zone comprise entre deux fronts humides serait important à réaliser.

Chapitre 4

Impact de l'irrigation sur le sol submergé de rizière

Dans les trois chapitres précédents, il est montré qu'une nappe en profondeur réagit rapidement à des perturbations naturelles ou d'origine humaine. Bien que drainée par des infiltrations d'eau de surface à travers une zone peu perméable de faible perméabilité, cette nappe est verticalement captive. L'activité biologique y est réduite. Quel serait le comportement d'une nappe en contact avec l'atmosphère où un fort développement végétal se produirait ? L'activité biologique des organismes (photosynthèse, respiration et nutrition) est une nouvelle composante à prendre en compte. Ceci est d'autant plus important qu'il existe une production massive de matière végétale : en cinq mois, elle passe de 0 à 5-8 tonnes par hectare.

L'objectif de ce chapitre est donc de montrer l'impact de la présence continue d'une nappe d'eau douce d'irrigation en contact avec l'atmosphère sur la partie superficielle d'un sol cultivé de rizière (figure 4.1). Les questions se posent de savoir quelle sera la

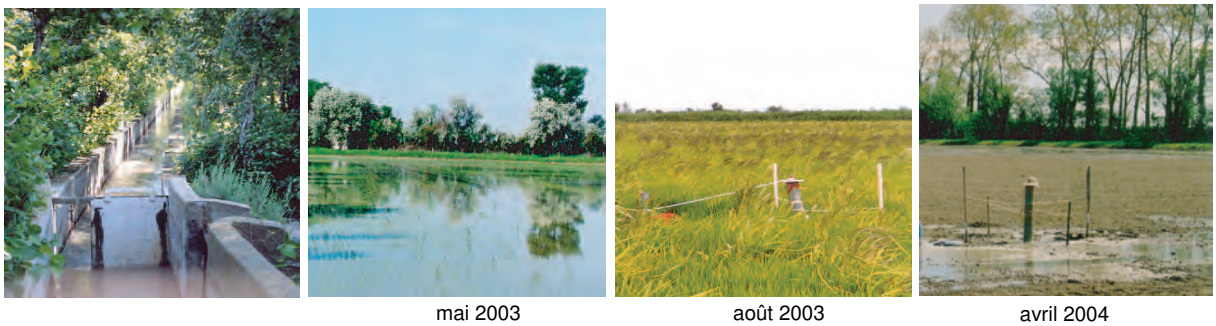

FIG. 4.1 – *Canal d'irrigation bétonné et croissance du riz dans la lame de submersion. Dispositif de mesure, posé sur la semelle de labour.*

réaction d'un système soumis aux variations de température et aux événements météoriques, ainsi qu'à une forte activité biologique. Quel facteur contrôlera la mobilité des éléments dans l'eau et selon quelle cinétique ? Pour y répondre, les processus seront analysés à différents pas de temps et en comparant différents "compartiments". La "solution du sol" circule dans la couche bourbeuse de l'horizon hydragrique et la "lame de submersion" est la nappe d'eau libre. Le chapitre s'ordonne selon trois sections :

- les processus généraux affectant le sol au cours du cycle cultural ;
- l'évolution hebdomadaire des processus pendant un cycle de culture ;

– l'évolution journalière des processus affectant la solution du sol.

4.1 Evolution physico-chimique de la lame de submersion et de la solution du sol

L'eau d'irrigation est analysée dans le canal d'irrigation bétonné juste avant son entrée dans la parcelle. Les jours de prélèvements sur le terrain ne correspondent pas toujours à des périodes d'alimentation en eau des rizières, c'est pourquoi les eaux du canal n'ont été prélevées que quatre fois en 2003. Les teneurs en éléments dissous de la lame de submersion et de la solution du sol sont présentées en annexe F page 231.

4.1.1 Basculement du système d'un état oxydé à un état réduit

Les conditions réductrices s'établissent rapidement début mai 2003 après le début de la mise en eau mi-avril. Dans la lame de submersion, le potentiel d'oxydo-réduction est toujours positif, variant autour de 100 mV (figure 4.2). A partir d'août 2003, les deux compartiments (lame de submersion - solution du sol) ne se distinguent plus. Le potentiel diminue progressivement dans la solution du sol parallèlement à l'augmentation de la hauteur d'eau. Les pluies du mois de mai 2003 entraînent une augmentation de potentiel d'oxydo-réduction. En revanche, l'état très réduit se met tardivement en place en juin l'année suivante, en raison des nombreuses exondations réalisées d'avril à mai.

Les aérenchymes du riz transportent de l'oxygène jusqu'aux racines ; ceci induit l'oxydation de la rhizosphère dans laquelle se trouvent des populations microbiennes aérobies. Celles-ci sont indispensables au riz pour subvenir à ses besoins nutritionnels. La conséquence de cet apport d'oxygène est la présence d'une gangue rouille d'oxydes de fer qui entoure les racines du riz.

La teneur en oxygène dissous varie autour de 3 mg/L dans l'eau du canal. Dans la lame de submersion, elle décroît depuis 4,5 mg/L jusqu'à des valeurs équivalentes à celles mesurées dans la solution du sol, inférieures à 1 mg/L. Le taux d'oxygène dissous dans la lame de submersion est cependant très augmenté par les pluies de mai 2003. En juillet, les deux compartiments ont le même taux d'oxygène dissous.
En 2004 au contraire, les teneurs en oxygène dissous des eaux de la lame de submersion sont supérieures à 6 mg/L jusqu'en juillet 2004, pour ensuite atteindre des valeurs de 1 mg/L semblables à celles mesurées dans la solution du sol. La différence des teneurs d'avril à juillet en 2003 et en 2004 découle du fait qu'en 2004, de multiples vidanges et remplissages ont entraîné un renouvellement et une réoxygénation des eaux de la lame de submersion. Une fois les assecs terminés, les teneurs en oxygène dissous des deux compartiments s'homogénéisent. Une fois les conditions réductrices établies, les concentrations en éléments métalliques dissous augmentent dans la solution (figure 4.3). Pour le manganèse, si les concentrations dans la lame de submersion sont inférieures à 5 μmol/L en 2003 et 2004, elles sont croissantes en fonction du temps dans la solution du sol. Ceci traduit la dissolution progressive des oxydes de manganèse lors de l'établissement de conditions réductrices.

Les teneurs en Fe^{2+} dans la solution du sol augmentent progressivement, en raison des mêmes processus décrits pour le manganèse.

Pour le cuivre, les concentrations dans la lame de submersion sont plus importantes et plus variables en 2003 qu'en 2004. Ceci pourrait être principalement causé par l'ab-

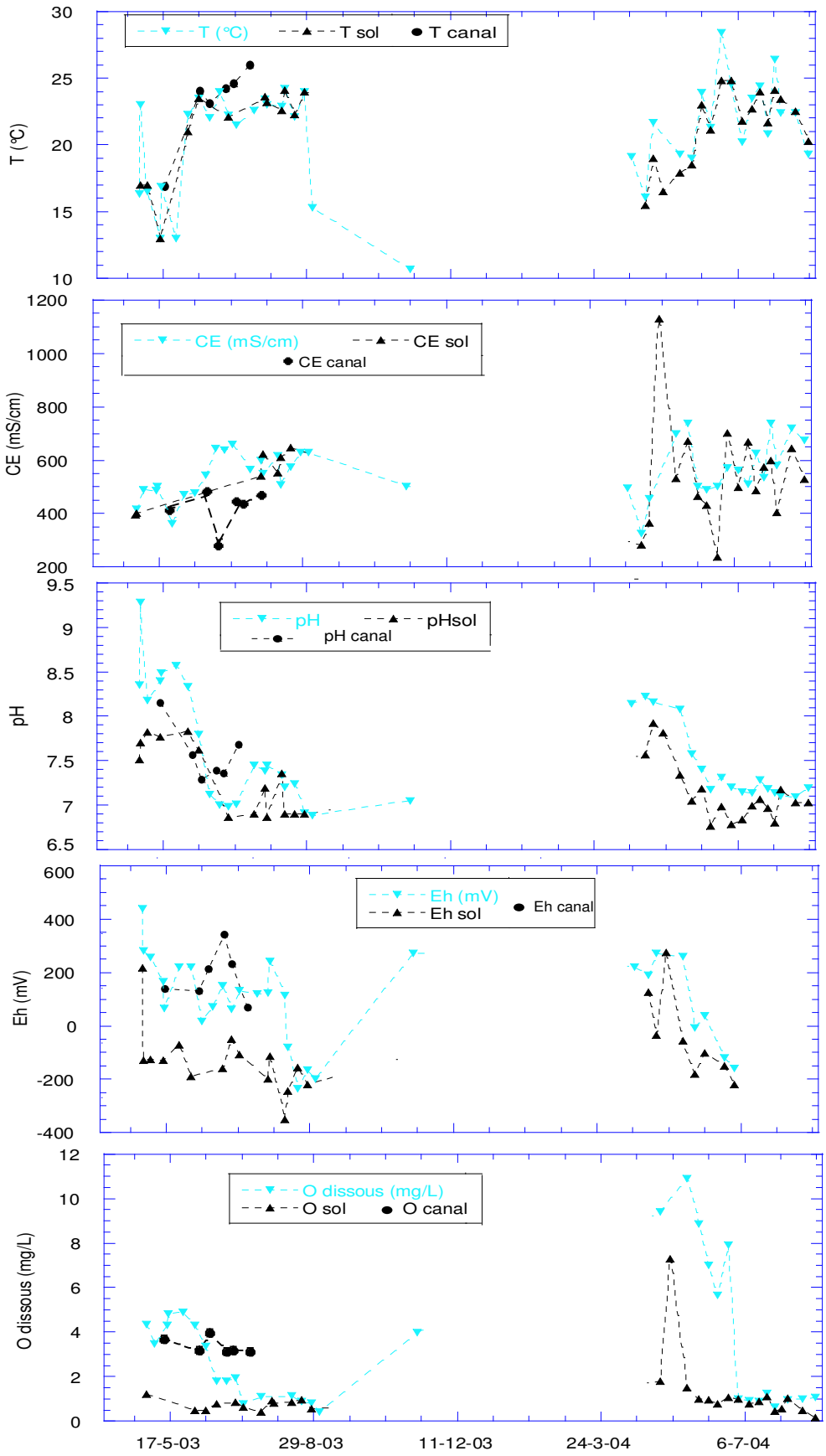

FIG. 4.2 – *Evolution des paramètres physico-chimiques des eaux de la lame de submersion et de la solution du sol d'avril 2003 à juillet 2004. Les ronds noirs correspondent aux paramètres de l'eau d'irrigation dans le canal, avant son entrée dans la parcelle.*

sence d'apports de sulfates de cuivre en 2004 (visant à lutter contre la prolifération des algues) contrairement à l'année précédente.

4.1.2 Acidification du milieu et stabilisation à pH neutre

Dans les premiers temps de la mise en eau, le pH de l'eau du canal est alcalin. Il s'acidifie progressivement. Sous son influence, les pH de l'eau de la lame de submersion et de la solution du sol, le premier étant supérieur d'une demi unité au second, diminuent pour atteindre 6,8 en juillet 2003. La même évolution est observable en 2004. La pression partielle en CO_2 augmente en fonction du temps soumise à l'augmentation de température dans la solution du sol (figure 4.4).

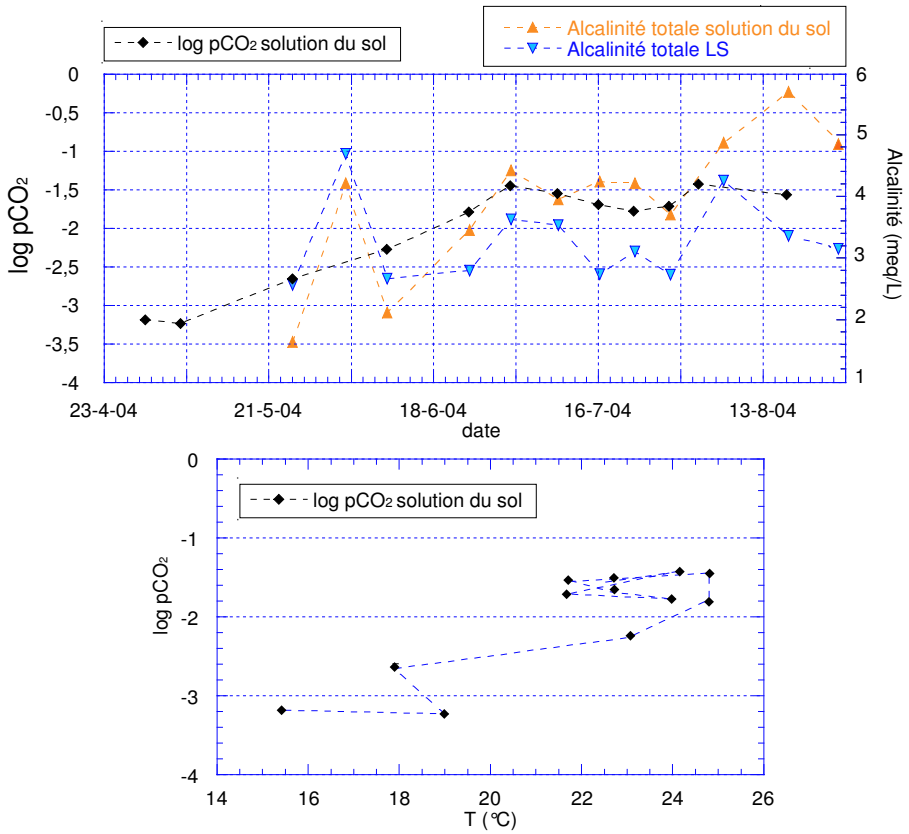

FIG. 4.4 – *Alcalinité et pCO_2 de la solution du sol en surface en fonction du temps en 2004.*

L'acidification globale du milieu s'explique par le fait que, dans la rhizosphère,[1], l'absorption biologique de Ca^{2+}, K^+, Mg^{2+} et $NH_4{}^+$ se fait par excrétion de protons pendant la journée. Ainsi, la plante acidifie globalement le milieu. Dans le cas d'un sol en agriculture intensive, la rhizosphère est susceptible de ne pas fournir suffisamment d'éléments nutritifs à la plante et certaines conditions chimiques peuvent s'étendre à une sphère plus large, voire au sol entier. Ceci sera analysé plus précisément dans la section 4.3.

1. mince couche de sol qui entoure les racines et dont la composition est fortement modifiée (pH, Eh, composition de la matière organique et forte activité biologique qui entraîne des teneurs fortes en CO_2).

L'augmentation de la pression partielle en CO_2 se déroule en même temps qu'une baisse de pH (figures 4.2 et 4.4). Le pH est proche de 7 car le sol est bien tamponné à l'égard des acides en raison de sa grande réserve en carbonates. Chaque proton entrant dans le système est neutralisé par les ions carbonatés provenant de l'hydrolyse de la calcite. L'augmentation progressive de la concentration en calcium dans la solution du sol, bien qu'il soit à la fois absorbé par la plante et amené par l'eau d'irrigation, pourrait traduire ce phénomène.

Enfin, l'alcalinité n'est présentée que pour 2004 (figure 4.4). Celle de la solution du sol est supérieure de 0,5 à 1 meq/L à celle de la lame de submersion après la mise en eau définitive de juin. Elle augmente significativement à partir de fin juillet, passant de 4 à presque 6 meq/L. Cette augmentation de l'alcalinité est causée par celle de la pCO_2.

4.1.3 Solubilisation et prélèvements d'éléments à partir de juin

En 2003, et en moindre mesure en 2004, les teneurs en éléments alcalins et alcalino-terreux subissent une diminution forte de leurs teneurs (figure 4.5). Les concentrations en sodium dans la lame de submersion sont toujours supérieures à celles du canal. Elles diminuent de 1,4 à 0,6 mmol/L durant les deux premiers mois d'irrigation. En revanche, en 2004, les teneurs augmentent dans un premier temps.

Les teneurs en magnésium et potassium dans le canal sont constantes. Magnésium, potassium et calcium diminuent dans la lame de submersion durant les deux premiers mois d'irrigation, les teneurs en 2004 étant inférieures à celles de 2003. En revanche, elles augmentent dans la solution du sol pour le sodium, le potassium, le magnésium, le chlorure (figure 4.6) et les sulfates (figure 4.7). Ce n'est pas le cas pour le calcium. La différence de teneurs entre les deux années provient du fait que l'irrigation en 2003 a causé la dissolution des sels précipités en surface en 2002 lors de la culture du blé, très peu irriguée. Les phénomènes d'évaporation menant à la précipitation de sels dans le sol n'ont pas pu avoir lieu en hiver 2004, puisqu'une fine lame d'eau a été maintenue. Le sol et sa solution en 2004 sont donc appauvris en ces éléments. A partir de juin, les concentrations des alcalins et alcalino-terreux augmentent puis se stabilisent parallèlement à une augmentation de la conductivité électrique. Elles dépassent même leurs concentrations d'avril, hormis pour le sodium. La lame de submersion s'enrichit en magnésium, sodium, potassium et en calcium, hors apport d'engrais. Les variations de conductivité sont essentiellement corrélées aux teneurs en calcium, magnésium et potassium (Moreau, 2004).

La teneur en chlorure diminue légèrement puis reste constante (figure 4.6), atteignant des valeurs supérieures à celles de l'eau d'irrigation. Ceci témoigne probablement de phénomènes de surconcentration de la solution du sol suite à la fermeture des rizières. Ces résultats sont en accord avec ceux de Godin (1990) mais ne vont pas dans le sens de Favre (2000) qui notait une diminution très importante de la teneur en chlorure dans la solution d'un sol de rizière submergé où les infiltrations en profondeur sont nulles.

Les concentrations en silicium (figure 4.6), quoique faibles, augmentent à partir de juillet dans la solution du sol et dans la lame de submersion. Le silicium apporté par l'eau d'irrigation, beaucoup plus biodisponible, doit être préférentiellement absorbé par la plante, suppléant les apports en silicium issus de la dissolution des phases altérables du sol.

La faible concentration observée en silicium est probablement due au fait qu'une grande partie de ce qui est solubilisé est consommé. La concentration en solution aug-

mente en septembre, alors que le riz cesse de prélever. Ceci signifie que les mécanismes d'altération des constituants du sol sont encore chimiquement actifs. Cette "surconcentration" intervient plus précocement en 2003 qu'en 2004 probablement en raison du retard cultural pris en début d'année 2004. La grande variabilité des concentrations mesurées traduit peut-être la variation de la demande en silicium du riz au sol et la capacité du sol à fournir le nutriment.

Les fortes concentrations en aluminium de 2003 (0,04 mmol/L) dans la lame de submersion ne se retrouvent pas en 2004, où elle sont inférieures à 0,005 mmol/L. L'abondance est la même dans les deux compartiments.

4.1.4 Réduction des sulfates

Les concentrations en sulfates de la lame de submersion sont inférieures ou égales à celles de l'eau du canal. L'eau d'irrigation est donc une source de sulfates. Les concentrations en sulfates dans la lame de submersion en contact avec l'atmosphère sont la plupart du temps supérieures à celles de la solution du sol pour chaque année. La tendance est à la décroissance des teneurs tout au long de la période de mise en eau, pour atteindre de faibles valeurs en août et septembre, 0,1 mmol/L (figure 4.7). Cette forte diminution des sulfates a déjà été observée (Godin, 1990 ; Favre, 2000).

Les teneurs en sulfures varient du simple au double (0,001 à 0,002 mmol/L) et croissent de façon importante à partir du 6 août 2004 tandis que les teneurs en sulfates décroissent. La réduction des sulfates se produit donc probablement dans le milieu lorsque les conditions réductrices s'établissent, selon la demi-équation de réaction présentée page 109.

4.1.5 Réduction des nitrates et/ou nitrification

Les concentrations en nitrates dans la lame de submersion en 2003 sont supérieures à celles de 2004, et sont comparables avec celles mesurées dans la nappe sous-jacente (figure 4.7). Concernant les nitrites, les concentrations de 2004 sont inférieures à celles de 2003, hormis un pic le 3/06 consécutif à l'apport d'urée le 1/06.

Pour l'ammonium, les concentrations sont en général inférieures à 0,02 mmol/L chaque année, du même ordre de grandeur que les nitrates. Un pic très fort se produit en septembre 2003. Les pics des 10 et 16/06/04 font suite à l'apport d'urée le 1/06/04. Le prélèvement du 3/06 montre une concentration encore faible. Les résultats montrent que réduction des nitrates et/ou nitrification sont en cours, respectivement selon les alternances anaérobies/aérobies. Cependant, les processus chimiques de transformation de l'azote n'ont pas la même ampleur selon l'année considérée. En cause, les problèmes agronomiques qui ont différé les semis, donc les apports d'engrais, retardant ainsi l'établissement des conditions réductrices.

4.1.6 Remarques

Les teneurs en éléments de la lame de submersion sont plus faibles en 2004 qu'en 2003, en particulier pour le calcium, le potassium en moindre mesure, la silice, et même le zinc. En supposant que l'eau d'irrigation conserve une même qualité d'une année à l'autre, la différence s'explique par l'appauvrissement du sol consécutif à une année rizicole accentué par la très faible quantité d'apport d'engrais et de phytosanitaires en 2004 voulue par l'agriculteur.

4.1.7 Résumé

L'évolution de la composition physico-chimique de la solution du sol est soumise au cycle des alternances aérobie-anaérobie. L'analyse hebdomadaire permet de cerner certains processus majeurs, comme le basculement d'un état oxydé à un état réduit, une tendance à l'acidification du milieu et la solubilisation de phases minérales. Elle montre le transfert entre la solution du sol et la lame de submersion. La réduction des nitrates fournit l'azote. L'activité biologique régit l'acidification du système. L'impact des pratiques agricoles est notable sur la qualité de l'eau de submersion. Les différences de teneurs en éléments d'une année à l'autre découlent des conditions de mise en eau, de la rotation des cultures et de l'apport ou non de fertilisants.

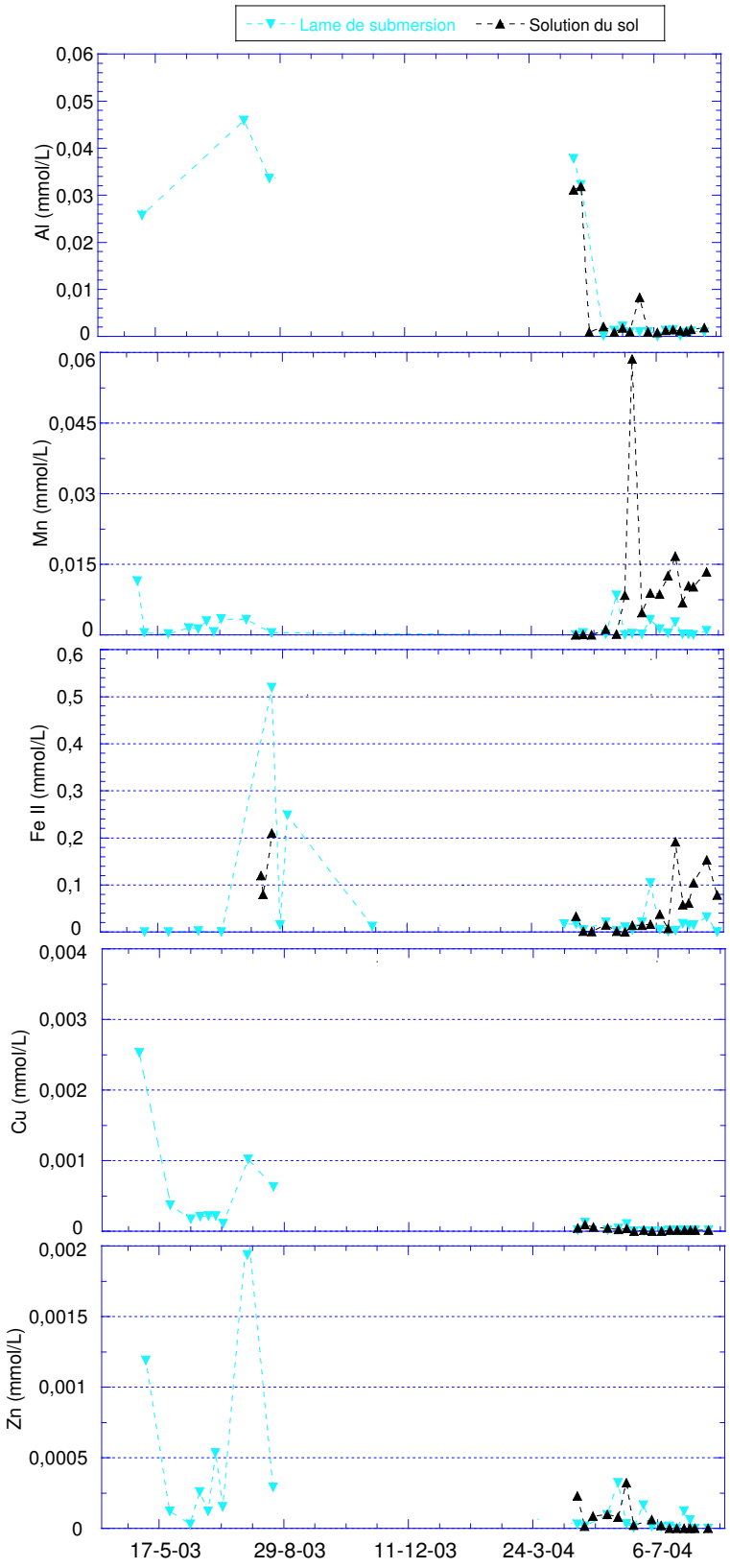

FIG. 4.3 – *Concentrations en éléments métalliques dans la lame de submersion en 2003 et 2004.*

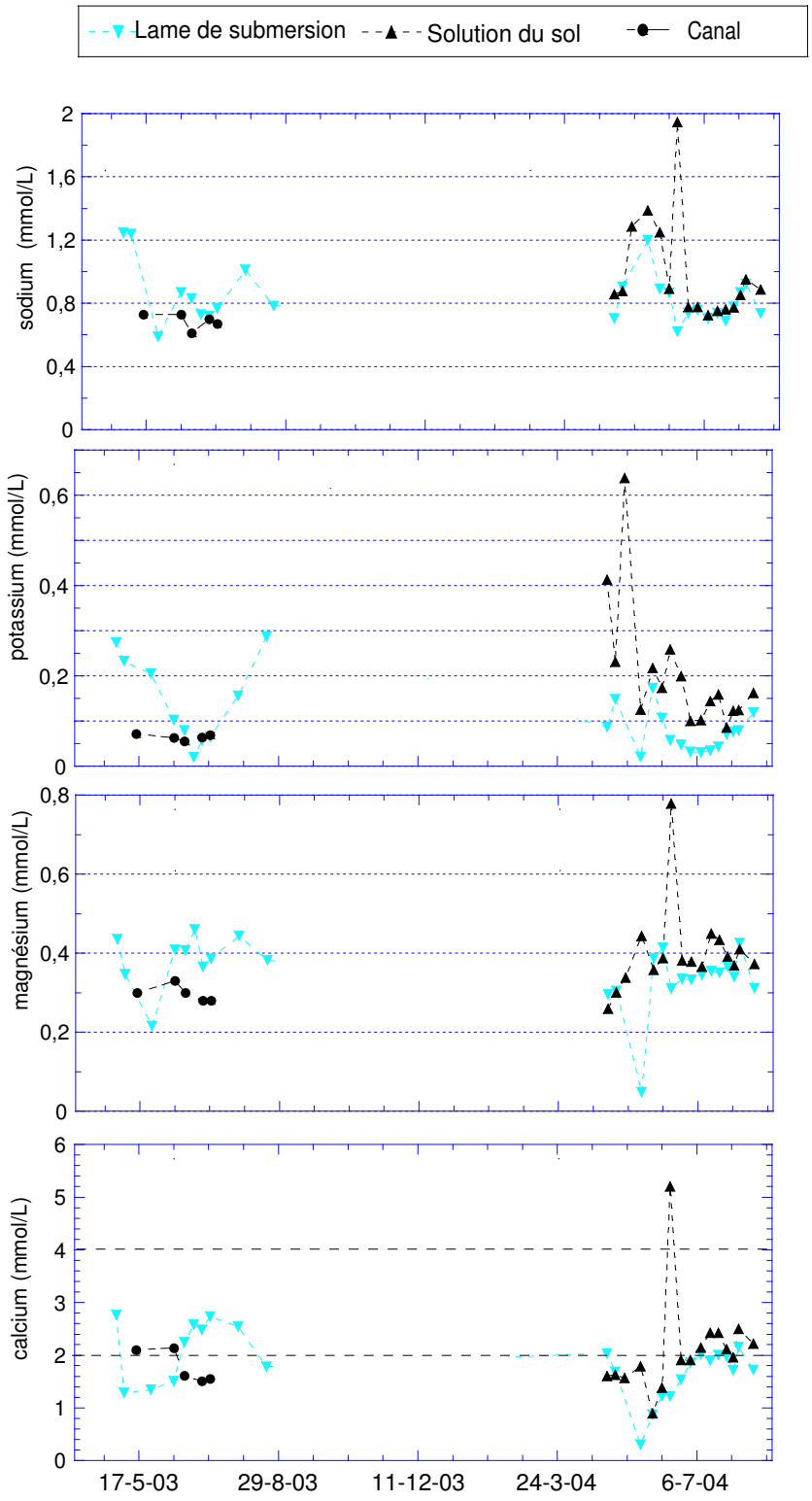

FIG. 4.5 – *Evolution des concentrations en éléments alcalins et alcalino-terreux dissous des eaux de la lame de submersion et de la solution du sol d'avril 2003 à juillet 2004. Les ronds noirs correspondent aux mesures dans l'eau d'irrigation dans le canal, avant son entrée dans la parcelle.*

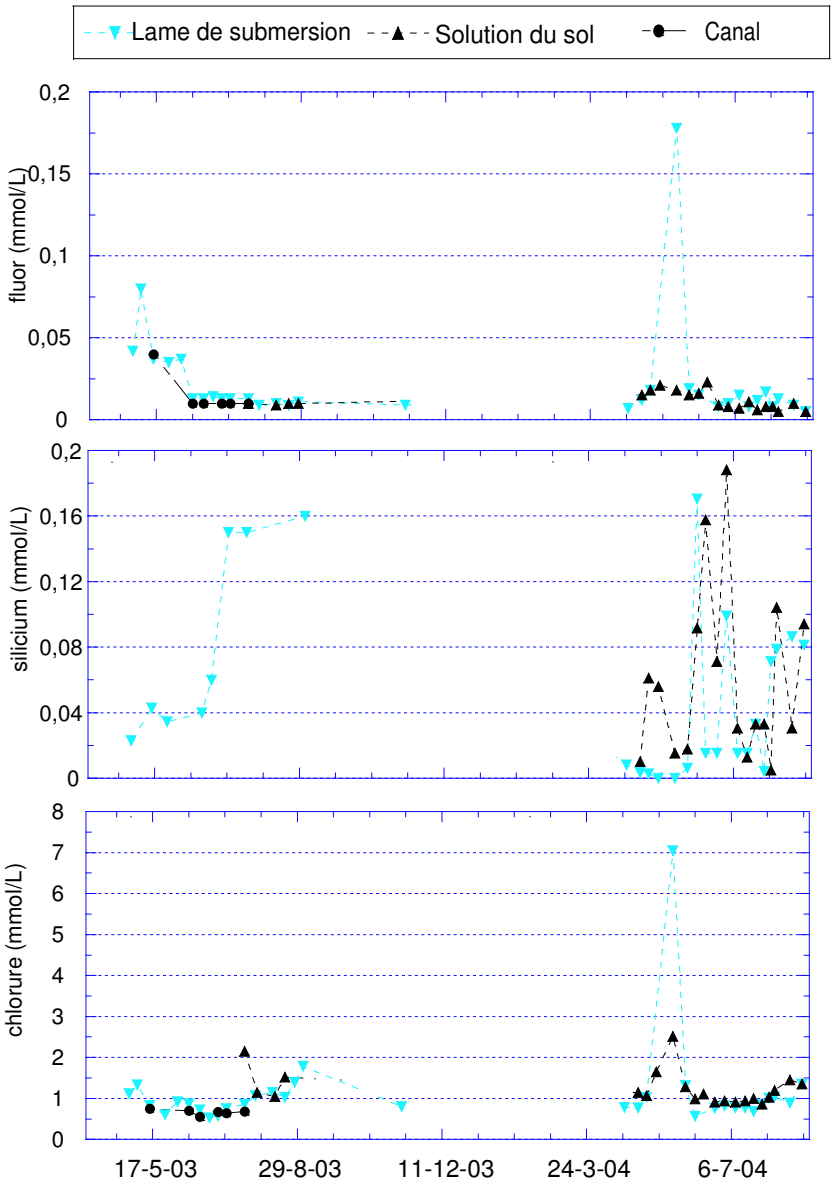

FIG. 4.6 – *Evolution des concentrations en éléments dissous (fluor, silicium et chlorure) des eaux de la lame de submersion et de la solution du sol d'avril 2003 à juillet 2004. Les ronds noirs correspondent aux mesures dans l'eau d'irrigation dans le canal, avant son entrée dans la parcelle.*

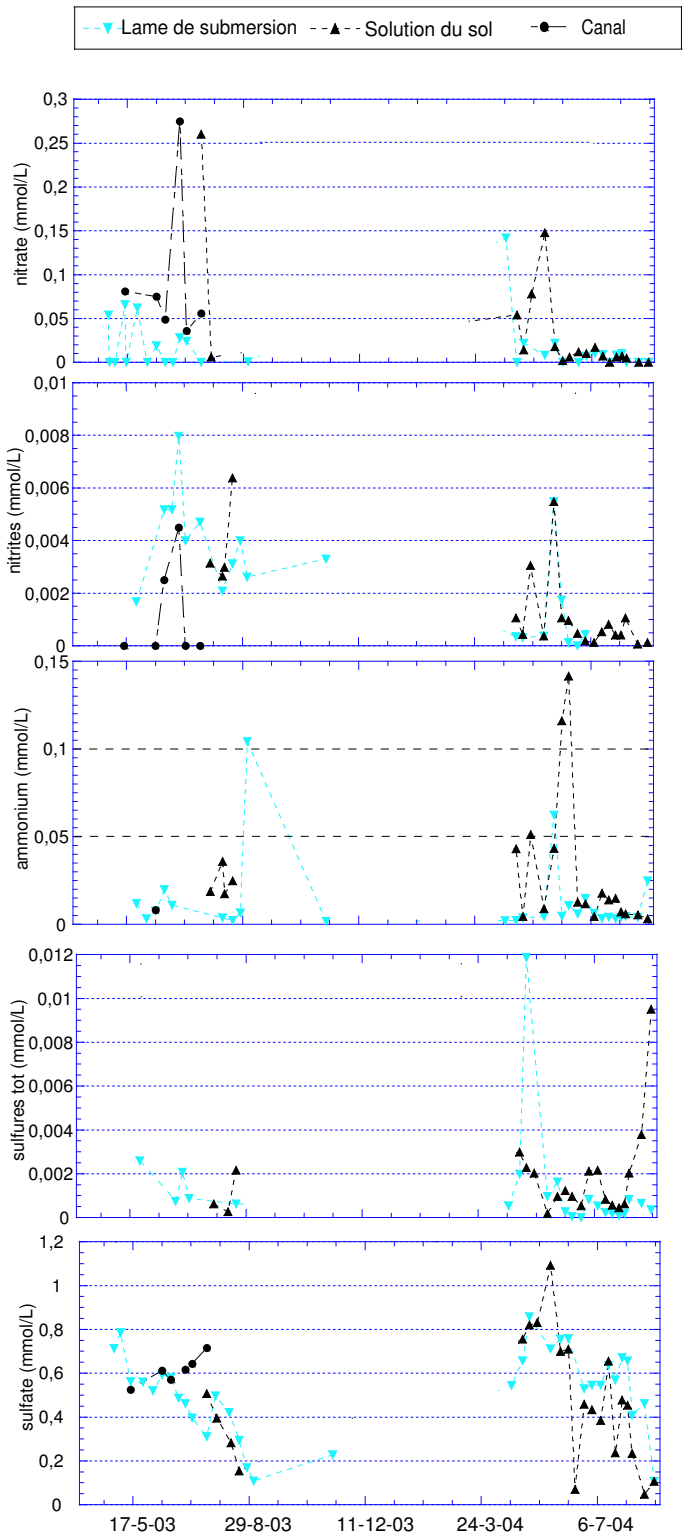

FIG. 4.7 – *Evolution des concentrations en éléments azotés et soufrés dissous des eaux de la lame de submersion et de la solution du sol d'avril 2003 à juillet 2004. Les ronds noirs correspondent aux mesures dans l'eau d'irrigation dans le canal, avant son entrée dans la parcelle.*

4.2 Evolution hebdomadaire de la solution du sol pendant un cycle de culture

Les phénomènes qui affectent la solution du sol à l'échelle du cycle cultural seront décrits en fonction des événements majeurs qui affectent le milieu, qu'ils soient d'origine "agricole" ou naturelle.

4.2.1 Mise en place de l'appareil de mesure dans la lame de submersion et équilibration du système

Des événements parfois fugaces, rapides comme les variations journalières de température dans le sol non cultivé de la friche ou l'impact d'un orage sur la nappe superficielle d'un sol cultivé à un mètre de profondeur sont accessibles grâce à une analyse au pas de temps horaire.

Les questions se posent alors de savoir :

- quel est l'effet "tampon" thermique de la lame d'eau sur la température de la solution du sol ;
- comment se déroule le basculement de l'état réduit à l'état oxydé et quelle est sa cinétique ;
- quelle est l'influence des actions humaines comme la succession de mises en eau et de vidanges ;
- à l'interface avec l'atmosphère, quel est l'impact des variations journalières de température et d'ensoleillement et des pluies sur les conditions physico-chimiques ;
- comment caractériser l'impact du développement du riz et de ses prélèvements dans le sol.

Afin d'y répondre, des enregistrements au pas de temps horaire des paramètres physico-chimiques dans la solution du sol est effectué en continu sur le cycle cultural. Les analyses des teneurs en éléments de la solution du sol seront toujours effectuées au pas de temps hebdomadaire.

A partir du 31 juillet 2003, la sonde multiparamétrique a été installée dans la couche bourbeuse de l'horizon hydragrique, au milieu des racines du riz. L'appareil fut placé avec précaution de façon à ce que les eaux étudiées de la couche de sol saturée ne soient pas artificiellement mises au contact des eaux libres de la lame de submersion. La phase d'équilibration du système se déroule du 31/07/03 au 4/08/03. L'équilibration se fait très rapidement en avril 2004 (figure 4.8).

4.2.2 Effet tampon thermique de la lame de submersion au fil de la saison

Afin de montrer l'importance du tampon thermique crée par la lame d'eau et le couvert végétal, les données concernent d'abord l'été 2003. Ensuite, l'évolution globale en 2004 (figure 4.8) est interprétée selon les modifications du milieu (augmentation de la hauteur d'eau, cycle solaire, climat). En avril, la moyenne des températures de l'air varie entre 12 et 15°C, avec une amplitude journalière de 10°C (figure 4.9). Dans la solution du sol, les variations sont de l'ordre de 15°C. Les températures maximales dans l'eau dépassent les températures maximales de l'air, l'eau étant directement soumise au rayonnement solaire. Pendant cette période, la lame d'eau est peu épaisse, environ

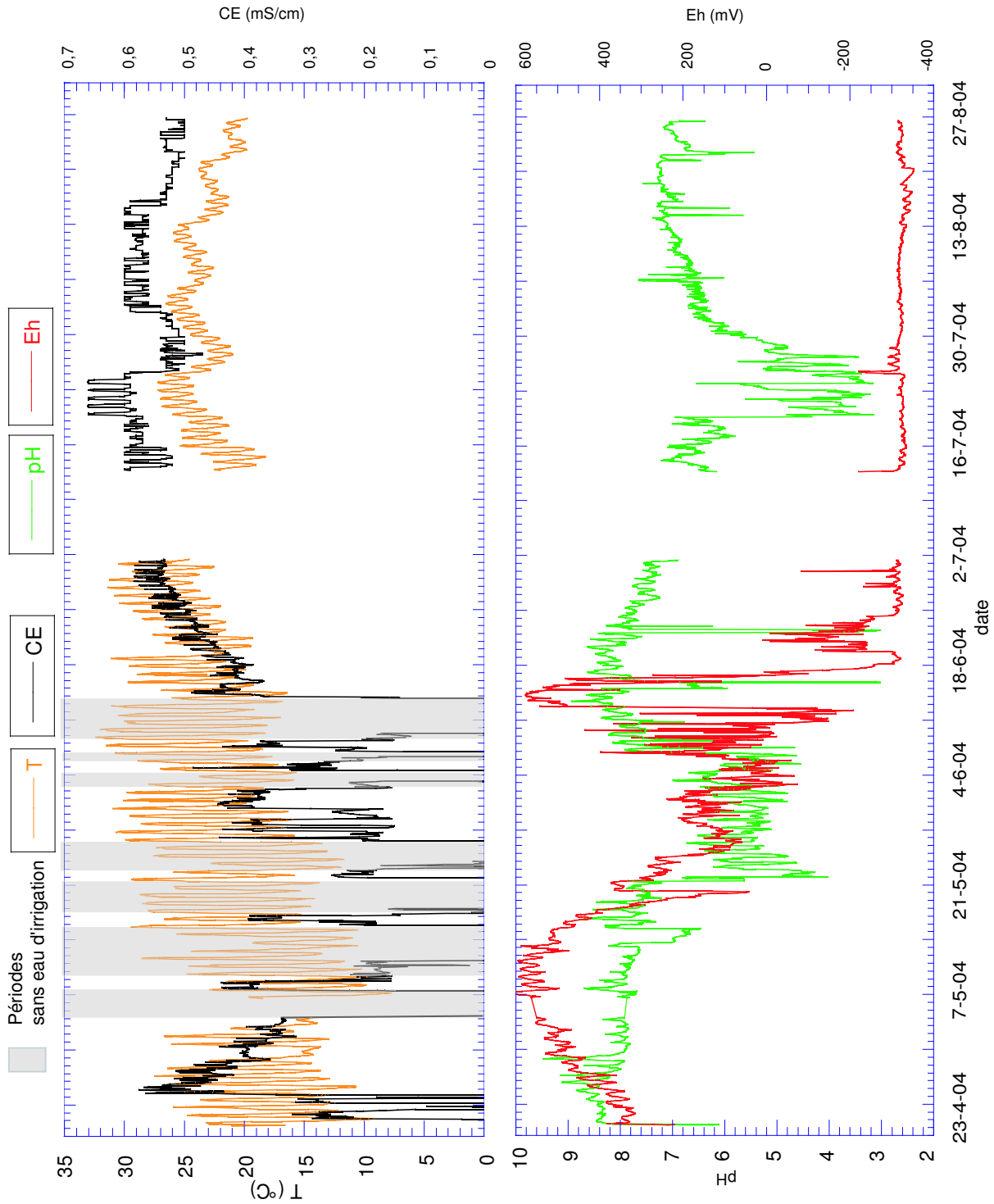

FIG. 4.8 – *Evolution de la température et de la conductivité électrique, du pH et du potentiel d'oxydo-réduction de la solution du sol d'avril à août 2004. Les données ont été récoltées par Pierre Moreau (2004).*

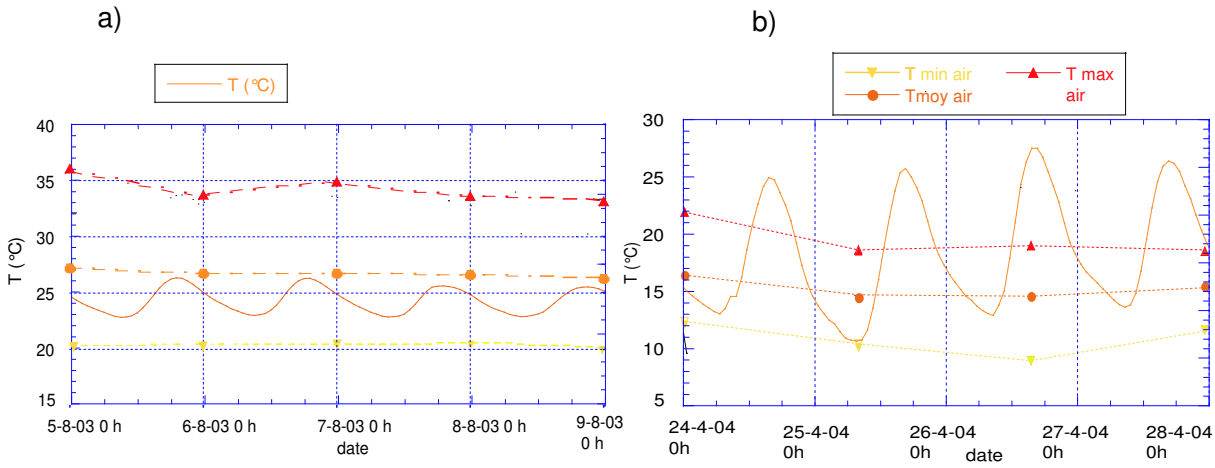

FIG. 4.9 – *Evolution horaire de la température de la lame de submersion, avec les moyennes journalières des températures horaires de l'air et les pluies pour deux périodes : a) août 2003, b) avril 2004.*

dix centimètres, le riz est germé mais son recouvrement au sol dans la parcelle est négligeable. L'effet tampon thermique est donc faible. Ce n'est pas le cas en août (figure 4.1).

Au plus fort des températures de l'air début août 2003 (en considérant que la variabilité annuelle entre 2003 et 2004 est insignifiante au regard du propos), avec des maxima à 35°C (figure 4.10), les températures maximales au niveau des racines du riz ne dépassent pas 26°C. Durant le mois, les variations journalières sont de l'ordre de 10 à 15°C dans l'air et de 2°C dans l'eau. La pluie de 17 mm le 17/08/03 perturbe très momentanément ce cycle en refroidissant les eaux. Le couvert végétal et la hauteur d'eau de vingt centimètres atténuent donc de l'ordre de cinq fois les variations journalières de l'influx thermique solaire en août et régule la température des milieux.

L'enregistrement complet d'un cycle d'irrigation (figure 4.8), la diminution des amplitudes de variation thermique journalières dans l'eau, en fonction du temps et donc de la croissance du riz, est nettement observable. Les amplitudes thermiques dans l'eau sont de 15 °C en avril, 6°C en juin et 2°C en août.

En conclusion, les variations journalières de température de l'air sont équivalentes à toute période. L'effet tampon s'accroît non seulement avec l'augmentation de la hauteur d'eau, mais aussi avec la surface recouverte par le végétal.

4.2.3 Impact des alternances aérobie/anaérobie sur l'évolution du pH et du potentiel d'oxydo-réduction

L'attention est portée sur les modifications du système dues à l'intervention humaine, puis sur les modifications d'origine naturelle.

La parcelle a été exondée cinq fois entre la première mise en eau du 20 avril et le 13 juin, date à laquelle l'inondation a été définitive (figure 4.8). Ces exondations durent trois ou quatre jours et visent à priver les nématodes d'un milieu favorable à leur développement. Les apports successifs d'oxygène par renouvellement de la lame d'eau ou agitation ont favorisé le maintien des conditions oxydantes.

Le pH fluctue entre 8 et 9, cohérentes avec celles mesurées en 2003. Il décroît ensuite

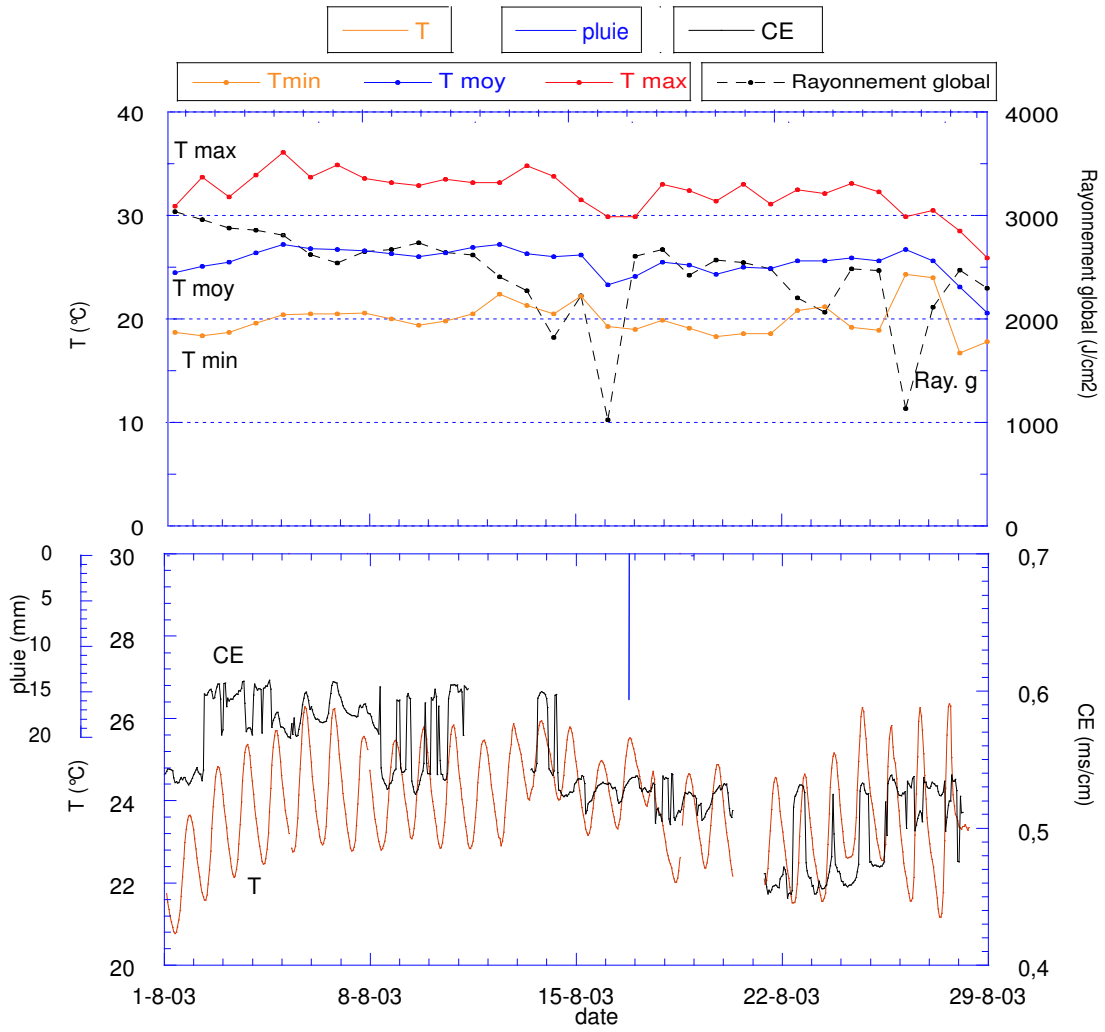

FIG. 4.10 – *Pluies et évolutions de la température et de la conductivité électrique de la solution du sol en août 2003. Les températures journalières sont enregistrées par la station météo à 15 mètres de la parcelle et fournies par l'unité Agroclim de l'INRA d'Avignon.*

fortement jusqu'à des valeurs de 5, qui correspondent à des périodes sans eau. En 2004, le potentiel d'oxydo-réduction augmente d'avril à mi-mai de 300 à 600 mV. Il atteint 0 mV le 2 juin.

La mise en eau définitive est un événement majeur car les conditions réductrices s'installent de façon permanente. Le pH atteint à nouveau des valeurs de 8 - 8,5 puis se stabilise seulement à partir de fin juillet entre 6,8 et 7,2, malgré une forte chute de 14 jours vers pH 4 (cf page 156).

Après deux semaines d'immersion continue, l'établissement de conditions très réductrices dans le sol se produit du 16 juin (482 mV à six heures) au 18 juin (-307 mV à 13 heures). Le potentiel se stabilise ensuite à -300 mV.

La vidange est commencée le 30 août 2004 mais l'assèchement ne commence réellement qu'à partir du 8 septembre, lorsque la conductivité atteint 0 mS/cm. Le pH chute et l'amplitude des variations de température augmente. Ce n'est que le 10/09 que les conditions deviennent à nouveau oxydantes.

Pour des sols carbonatés de rizières aux Philippines, Ponnamperuma (1972) montre

une décroissance du pH depuis le début de l'irrigation suivie par une stabilisation du pH dans une gamme comprise entre 6,7 et 7,2. Cette description correspond à celle observée en Camargue.

4.2.4 Etude d'un événement ponctuel : un orage méditerranéen dans la rizière irriguée pendant l'été 2004

La lame de submersion, en contact direct avec l'atmosphère, est soumise aux événements météorologiques. L'impact d'une pluie orageuse sur une nappe en profondeur a déjà été montré précédemment, mais qu'en est-il d'une pluie affectant la lame de submersion ? L'illustration est donnée par une pluie orageuse de 280 mm en deux heures le 13/08/2004 (figure 4.11). La perturbation engendrée est minime. La solution acquiert un pH moyen de 7 avec deux chutes très brèves vers des valeurs de 5,6 et 6. Ces quelques basses valeurs de pH sont toujours acquises aux plus basses températures de la journée. Il n'existe pas d'interprétation de ces chutes brusques de pH pour l'instant.

En revanche, si le potentiel d'oxydo-réduction continue à osciller selon une dynamique journalière, l'amplitude de ses oscillations passe de 5 à 20 voire 30 mV. En période non perturbée, le potentiel d'oxydo-réduction a des valeurs de -325 en moyenne. Durant la période perturbée, les maxima de potentiel atteints entre 10 et 11 heures sont proches de -325 mV. Les minima, acquis en début et milieu de nuit, eux, sont compris entre -340 et -350 mV. Ils sont diminués de quelques dizaines de millivolts par rapport à un état non perturbé. Sept jours après l'orage, le potentiel d'oxydo-réduction retrouve des oscillations identiques à celles d'avant la pluie. Il semble qu'il y ait là des perturbations d'origine microbiologique dont l'interprétation est inconnue.

4.2.5 Etude d'un événement phénologique à l'échelle de la semaine : la reproduction du riz

Durant la période du 19/07 au 1/08, les trois paramètres pH, Eh et CE, montrent une importante perturbation de leur signal. Du 20/07 au 28/07, le pH de la solution du sol passe d'une moyenne journalière de 6,5 à 4 (figure 4.12). Exactement à la même période, la conductivité électrique subit deux évolutions : des oscillations journalières accrues du 20 au 25/07 puis une diminution moyenne de 0,15 mS/cm ainsi que des oscillations journalières du 25/07 au 01/08. Du 25 au 28/07, le potentiel d'oxydo-réduction augmente, la moyenne des valeurs, se situant autour de -325 mV avant la perturbation, atteint environ -310 mV, avec des amplitudes journalières accentuées de 20 mV. Pendant cette même période du 25 au 29, une diminution de température est observable mais ne semble pas être la cause de ces perturbations : le pH décroît avant cette date et d'autres diminutions de températures ne causent pas de tels effets (figure 4.8). La perturbation s'atténue à partir du 29/07 et conductivité électrique, pH et potentiel d'oxydo-réduction retrouvent des valeurs moyennes similaires à celles de mi-juillet. Cependant, il est notable que les amplitudes journalières de variation de pH et de potentiel d'oxydo-réduction sont moindres par rapport à celles précédant l'événement.

Quels processus peuvent être à l'origine d'une telle diminution de pH ?

Premier point, le potentiel d'oxydo-réduction est stable à -320 mV et une mesure réalisée le 22 juillet montre une forte valeur des teneurs en Fe^{2+} et Mn^{2+} en solution,

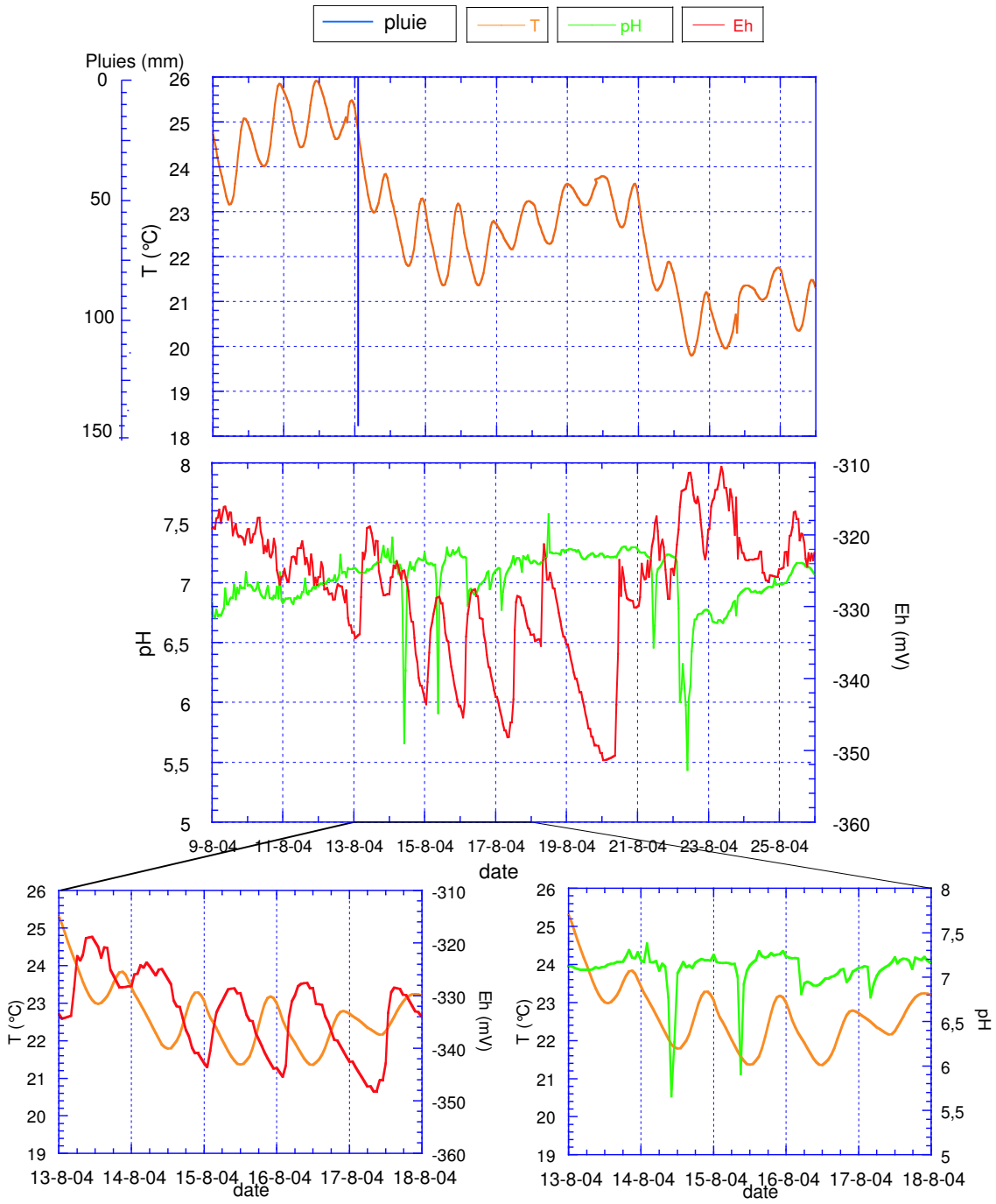

FIG. 4.11 – *Effet d'une pluie orageuse dans la lame de submersion en août 2004.*

nettement supérieures aux mesures précédant et suivant cette période.

A un potentiel d'oxydo-réduction inférieur à -300 mV, le processus en jeu est la réduction des oxydes de fer et de manganèse par oxydation des matières organiques selon la combinaison des deux demi-réactions rédox (en prenant la goethite pour exemple et en notant CH_2O les matières organiques):

(1) $FeOOH + 3\ H^+ + e^- \rightarrow Fe^{2+} + 2\ H_2O$

(2) $1/4\ CH_2O + 1/4\ H_2O \rightarrow 1/4\ CO_{2(g)} + H^+ + e^-$

La réaction bilan d'oxydo-réduction s'écrit :

$$FeOOH + 1/4\ CH_2O + 2\ H^+ \rightarrow Fe^{2+} + 1/4\ CO_{2(g)} + 7/4\ H_2O$$

Ceci résulte en une consommation de protons et une augmentation de la teneur en éléments métalliques dissous en solution. L'acidification du milieu n'est pas expliquée par ce processus.

Deuxième point, Fe^{2+} et Mn^{2+} en solution contribuent à l'alcalinité de la solution, entraînant une diminution du pH (Bourrié et al., 1999).

Ce processus peut contribuer à l'acidification du milieu fin juillet mais ne l'explique pas totalement. Les teneurs en éléments dissous mesurées durant cette période sont identiques à celles mesurées fin août.

Troisième point, d'après Kirk (2004), le pH des sols en condition aérobie décroît après la submersion car le CO_2 formé durant la respiration aérobie ne s'échappe que très lentement et s'accumule dans le sol. Comme la production de CO_2 se poursuit en période anaérobie, la pression partielle du gaz augmente et entraîne une diminution du pH des sols alcalins vers des pH compris entre 6,5 et 7.

Ce phénomène se déroule généralement peu après la submersion. Dans le cas précis, il a lieu avant la forte diminution du pH de fin juillet. Il ne peut pas en être à l'origine.

Quatrième point, la forte acidification se déroule pendant la phase de pré-reproduction du riz, précédant de quelques jours la phase de reproduction du riz. La floraison est observée au champ fin juillet[2]. Begg et al. (1994) montrent que cette période reproductrice marque une étape phénologique incontournable pour le riz. Elle se traduit aussi par des bouleversements importants du milieu : durant la période pré-reproductive, la quantité de protons excrétée par la plante par rapport à la quantité totale est de 90 %.

En conclusion, parmi les processus décrits, celui qui semble le plus probant pour expliquer la forte acidification du milieu est l'excrétion racinaire de protons par le riz.

Le retour à l'état initial des conditions physico-chimiques s'accompagne d'une diminution des amplitudes journalières des variations de pH et de potentiel d'oxydo-réduction.

Ceci est interprété comme la conséquence de deux phénomènes. Le premier est un net ralentissement des prélèvements du riz après la floraison, la maturation du grain se faisant avec les réserves accumulées de la plante. Le second est attribué au déclin de la communauté microbienne après la période de reproduction du riz, parallèlement à un stress nutritif (Reichardt et al., 1997) et à une diminution de la photosynthèse. Le

2. La floraison correspond à l'ouverture des épillets et s'étend sur cinq à neuf jours pour une panicule. La plante entière fleurit pendant trois semaines environ. Après l'autofécondation, le fruit, un caryopse comprimé latéralement et inclus dans les deux glumelles, atteint sa dimension définitive après environ vingt-huit jours.

riz n'ayant plus besoin de nutriments, les microorganismes associés dans sa rhizosphère deviennent inutiles. Il est aussi probable que la forte acidification du milieu ait été fortement préjudiciables aux communautés. Par ailleurs, le déclin des microorganismes ne semble pas modifier de façon importante l'état réduit du sol. Il se pourrait donc qu'une autre communauté soit en activité. La somme de ces phénomènes conduit à une diminution de la quantité de protons dans le milieu à partir de la fin de la période reproductive. Ceci induit le retour de la conductivité et de pH vers des valeurs neutres équivalentes à celles de la période pré-reproductrice.

4.2.6 Conclusion

L'analyse au pas de temps horaire a permis de mettre en évidence des processus contrôlés par l'activité biologique et le cycle solaire non perceptibles au pas de temps hebdomadaire. Au cours de la saison d'irrigation, l'augmentation des températures et de la hauteur d'eau, ainsi que la croissance du riz, engendrent un effet tampon thermique important, atténuant l'impact des oscillations journalières de température extérieures dans la solution du sol. La température influe sur le pH, la conductivité et le potentiel d'oxydo-réduction, qui oscillent journalièrement. Le milieu évolue nettement sous l'influence de processus biotiques ou abiotiques. L'impact de l'activité du riz sur la solution du sol semble bien déterminé pendant la période de pré-reproduction, qui se traduit par un changement net des conditions physico-chimiques du milieu. En particulier, le passage d'un pH moyen de 6,5 à 4 pourrait être causé essentiellement par une forte excrétion racinaire de protons par le riz. L'activité microbiologique, fortement corrélée à l'évolution phénologique du riz, semble être perturbée par les eaux d'un orage méditerranéen et par la forte acidification du milieu qui précède la reproduction du riz.

La question se pose alors de savoir si les oscillations journalières mesurées au pas de temps horaire ont un impact sur les teneurs en éléments dans la solution du sol. Pour répondre à cette question, des analyses horaires pendant quelques journées ont été réalisées. Ceci permettra de distinguer quels processus biologiques ont un impact sur la solution du sol.

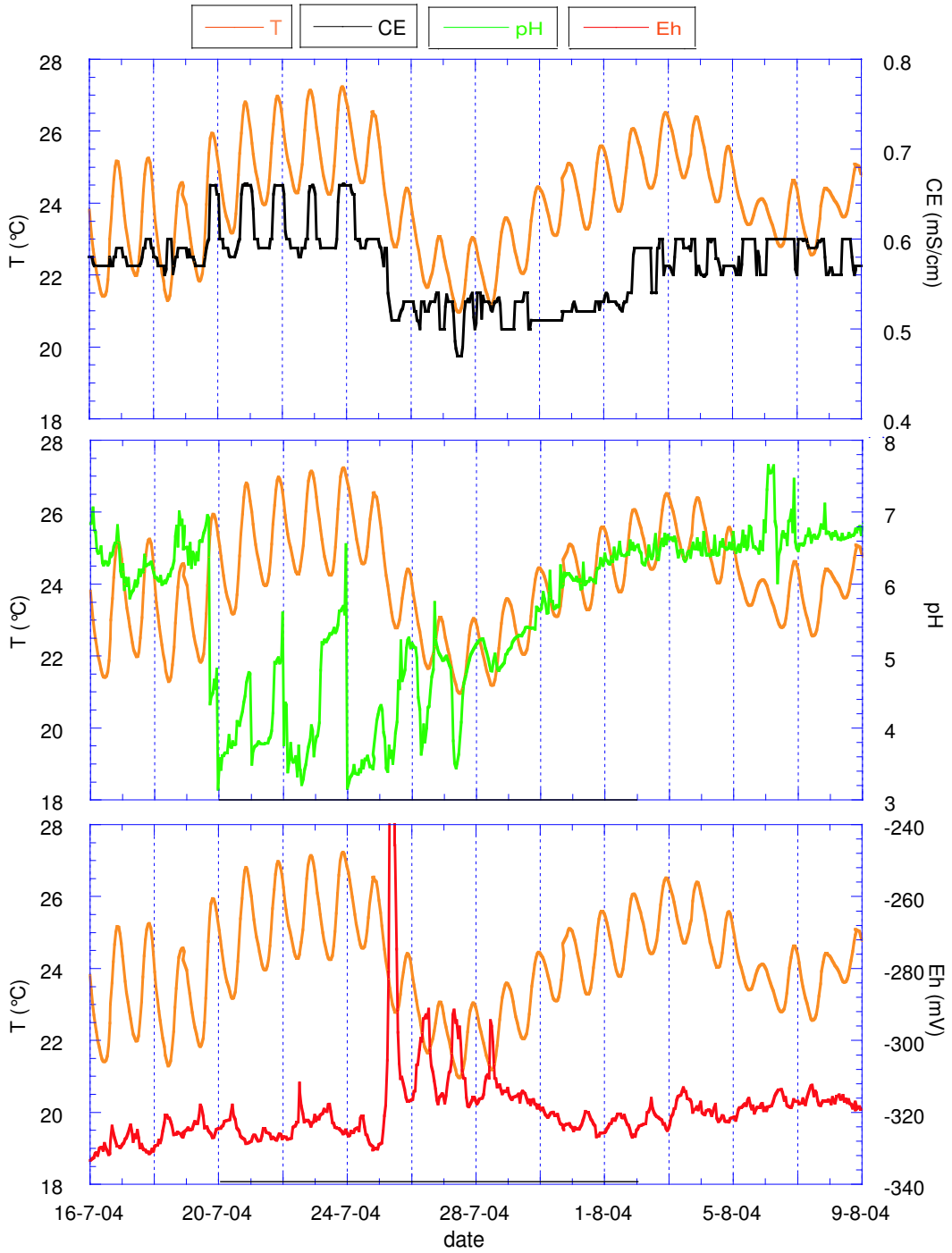

FIG. 4.12 – *Evolution de la solution du sol pendant la période de reproduction du riz.*

4.3 Evolution journalière des processus affectant la solution du sol

Les jours d'analyse au pas de temps horaire sont choisis en fonction des différents stades de développement du riz. En juin, le riz est dans sa phase végétative ; sur la parcelle, la plante venait de sortir sa septième feuille. Début août, le riz termine sa floraison. En septembre enfin, il est en phase de maturation. Les deux journées de 2004 ont été réalisées par Pierre Moreau (Moreau, 2004), les prélèvements faits à partir de pièges à solution installés dans l'horizon hydragrique dix jours plus tôt (figure 4.13). Les figures 4.14, 4.18 et 4.20 présentent les résultats des prélèvements réalisés au long des trois journées. Le 02/09/03, la solution a été lentement prélevée dans l'horizon hydragrique à l'aide d'un tuyau protégé par un tissu inerte. L'objectif est de savoir

FIG. 4.13 – *Flacons de prélèvements installés dans l'horizon hydragrique du sol le 16/06/04. Photographie de Pierre Moreau.*

si les teneurs en éléments subissent eux aussi des variations notables au cours d'une journée. Ceci sera fait :

- en précisant les transferts solution du sol-lame de submersion ;
- en caractérisant les interactions atmosphère-eau-sol-plante en conditions d'irrigation, en les précisant à l'échelle de la journée ;
- en mettant en évidence le signal du riz sur son environnement en fonction de son activité physiologique.

4.3.1 Influence du cycle solaire sur la lame de submersion et dans la solution du sol

L'objet de cette partie est de comparer les paramètres physico-chimiques de la solution du sol et de la lame de submersion. Les mesures effectuées par la sonde viennent en complément des mesures manuelles. La raison est que la sonde étant installée de façon permanente, les électrodes sont à l'équilibre et peuvent montrer par comparaison la validité des mesures manuelles. Ensuite, les mesures de la sonde se font dans un espace entouré par les racines du riz, mais pas directement en contact avec la rhizosphère contrairement aux électrodes manuelles.

Pendant tout le cycle d'irrigation, des variations journalières des paramètres se produisent. Dans le détail, les températures des eaux d'avril atteignent leur maxima à 16-17 heures et leurs minima entre 7 et 8 heures (figure 4.9 et tableau 4.1). En revanche,

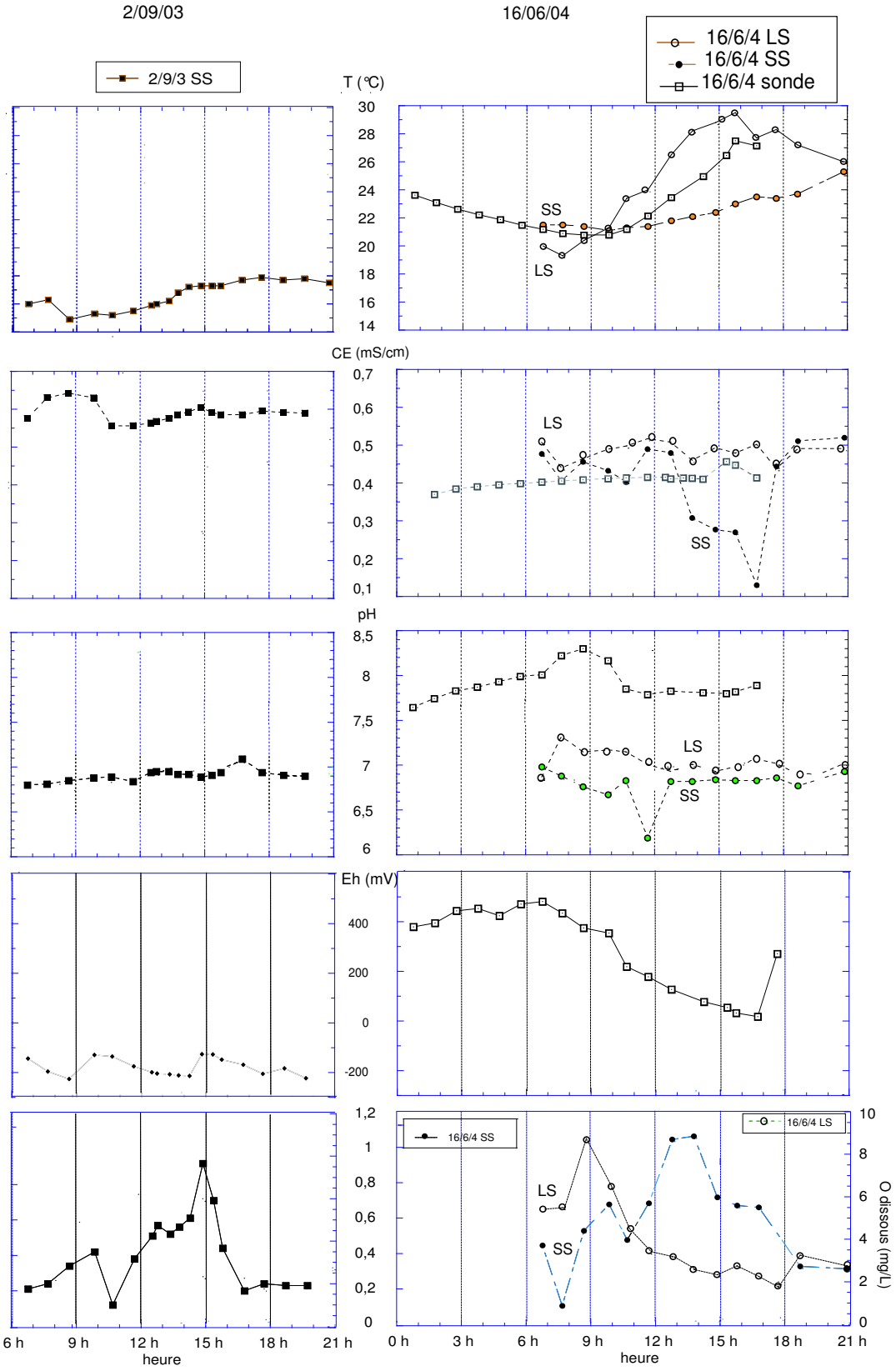

FIG. 4.14 – *Evolutions horaires de paramètres de la solution du sol le 02/09/03, de la lame de submersion le 16/06/04 et enregistrements de la sonde multiparamétrique.*

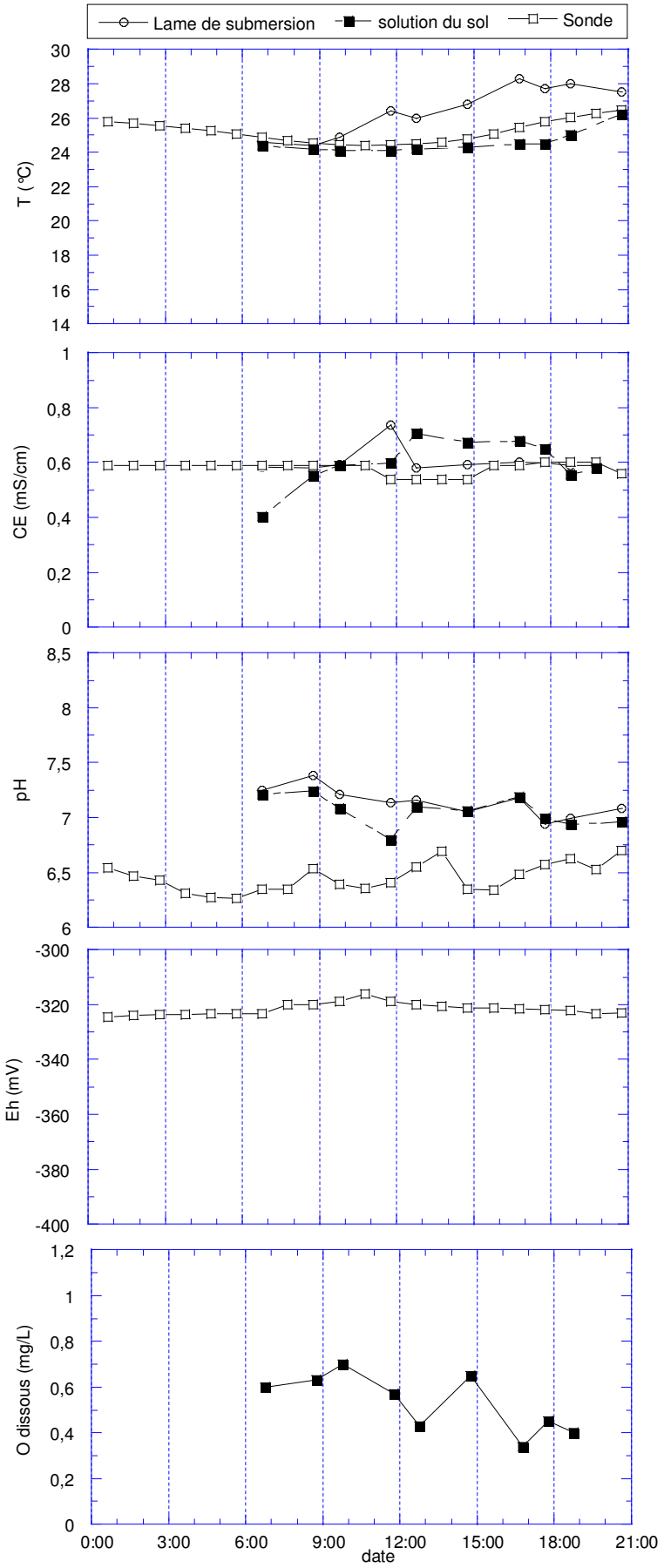

FIG. 4.15 – *Evolutions horaires de paramètres de la solution du sol le 02/08/04, de la lame de submersion et enregistrements de la sonde multiparamétrique.*

TAB. 4.1 – *Heures des maxima et minima des paramètres physico-chimiques enregistrés dans la solution du sol.*

	h_{Tmin}	h_{Tmax}	h_{pHmin}	h_{pHmax}	h_{Ehmin}	h_{Ehmax}	h_{CEmin}	h_{CEmax}
27/04/04	8 h	16 h	11 h	22 h	10 h	8 h	20 h	9 h
26/06/04	11 h	19 h	18 h	4 h	22 h	14 h	1 h	11 h
16/07/04	10 h	20 h	13 h	2 h	1 h	16 h	18 h	10 h
18/08/04	11 h	23 h	5 h	22 h	23 h	9 h	22 h	12 h

celles d'août sont maximales à 19-20 heures et minimales à 10 heures. Les amplitudes des variations thermiques de l'air en avril et en août étant comparables, l'origine de la différence des températures dans l'eau de submersion provient essentiellement du couvert végétal et secondairement de la hauteur d'eau. En corollaire, le décalage entre les heures des maxima et des minima est la résultante d'au moins trois facteurs : allongement de la durée du jour, croissance du couvert végétal et augmentation de la hauteur d'eau.

Pour le pH, les variations journalières atteignent une unité pH jusqu'en juillet (figure 4.16). Avant le mois de juin, les maxima de pH correspondent aux minima de température. Avec la fin des exondations en juin, les minima de pH en fin de nuit suivent de quelques heures les minima de température. Les maxima de pH ont lieu durant la nuit, suivant de quelques heures les maxima de température. L'amplitude des variations journalières de pH diminue en fonction du temps, parallèlement à celles de la température de l'eau. D'une manière générale, sur tous les cycles journaliers (figure 4.16), les maxima de conductivité correspondent aux minima de température. Dans la solution du sol, des mesures des variations journalières de pH, de potentiel d'oxydo-réduction et de teneur en oxygène dissous ont été effectuées par Loyer et al. (1982) dans un sol de rizière au Sénégal, à 92 jours et à 10 cm de profondeur, lors du dernier apport d'eau, la récolte ayant lieu 22 jours après. Ces conditions correspondent à celles du 02/09/03 en Camargue, où le dernier apport d'eau a eu lieu mi-août et la récolte mi-septembre. La figure 4.17 montre que des oscillations journalières comparables se produisent dans les deux cas. Les valeurs moyennes des paramètres sont différentes : la température de la solution du sol en Camargue est inférieure de 10 °C à celle du Sénégal, la teneur en oxygène dissous divisée par 3 et le pH inférieur d'une unité. La différence entre maxima et minima est beaucoup plus grande dans la rizière sénégalaise. Les maxima se produisent dans un même intervalle de 3 heures. Le potentiel d'oxydo-réduction a des valeurs identiques, bien que la décroissance en milieu de journée constatée en Camargue ne soit pas présente au Sénégal.

Signification de la variabilité horaire

Les teneurs en sodium, potassium, magnésium et calcium sont très variables au cours de la journée de juin (figure 4.18). Pour ces quatre éléments, deux pics apparaissent à 11 et 13 heures, le premier étant supérieur au second. Un seul échantillon d'eau étant prélevé par heure, et les mesures uniques, des doutes pourraient être émis sur la représentativité des résultats pour les heures 11 et 13 de la journée. Toutefois, l'analyse des concentrations métalliques montrera que des variations importantes se produisent dans une journée.

Evaporation des eaux de la lame de submersion le 02/09/03

Les teneurs en éléments alcalins et alcalino-terreux et chlorure de la solution du sol le 02/09/03 sont stables mais soumises à une légère augmentation au cours de la journée, hormis le pic du potassium à 14 heures. L'augmentation des concentrations de ces éléments le 2/9/3 pourrait traduire une légère évaporation. Cette hypothèse est confortée par un faible niveau d'eau dans la parcelle, dont la vidange est presque totale. Les analyses physico-chimiques sont présentées en annexe G, page 235 pour le 2 septembre 2003 et en annexe H, page 237 pour le 16 juin 2004.

Nitrates et ammonium

Les concentrations de nitrates en juin sont supérieures à celles de septembre (figure 4.19). Deux pics se produisent à 9 et 13 heures en septembre et à 8 et 13 heures en juin. L'occurrence de pics aux mêmes moments de la journée est causé par l'activité biologique, le décalage des heures étant imputable à la variation du cycle solaire.

La concentration en ammonium en septembre augmente régulièrement dans la journée, passant de 0,03 mmol/L à 6 h à 0,16 mmol/L à 18 heures, et semblant amorcer une baisse à 19 heures. En juin, elle est beaucoup plus variable, les maxima correspondant à ceux de septembre. Le pic d'ammonium de 13 heures est à relier avec celui des nitrates et des nitrites. Le 16/06/04, les quantités d'ammonium oscillent beaucoup autour d'une moyenne de 0,1 mmol/L, soit une valeur comparable à celle de septembre.

Variation de l'état réduit

Le potentiel d'oxydo-réduction diminue jusqu'en milieu de journée pour croître ensuite. L'augmentation matinale des teneurs en Fe^{2+}, Mn^{2+} est bien corrélée avec l'augmentation de la réduction du milieu (figures 4.14, 4.15 et 4.20).

Solubilisation de la silice

A l'exception de la valeur mesurée à 14 h le 2/8/4, les concentrations en silicium sont constantes au long des journées du 16/6/4 et du 2/8/4. Celle du 2/9/3 est cinq fois supérieure aux précédentes, 0,3 mmol/L en moyenne, et augmente à partir de 12 h, pour atteindre un maximum de 0,4 mmol/L à 16 h.

Il se pourrait que la forte augmentation de la teneur en silicium dans la solution du sol provienne de la dissolution de phases silicatées. Le lien avec la phase solide est fait dans le chapitre 5 page 203. Toutefois, les valeurs en silicium dissous variant beaucoup avec le temps (figure 4.6 page 150), il est difficile de conclure.

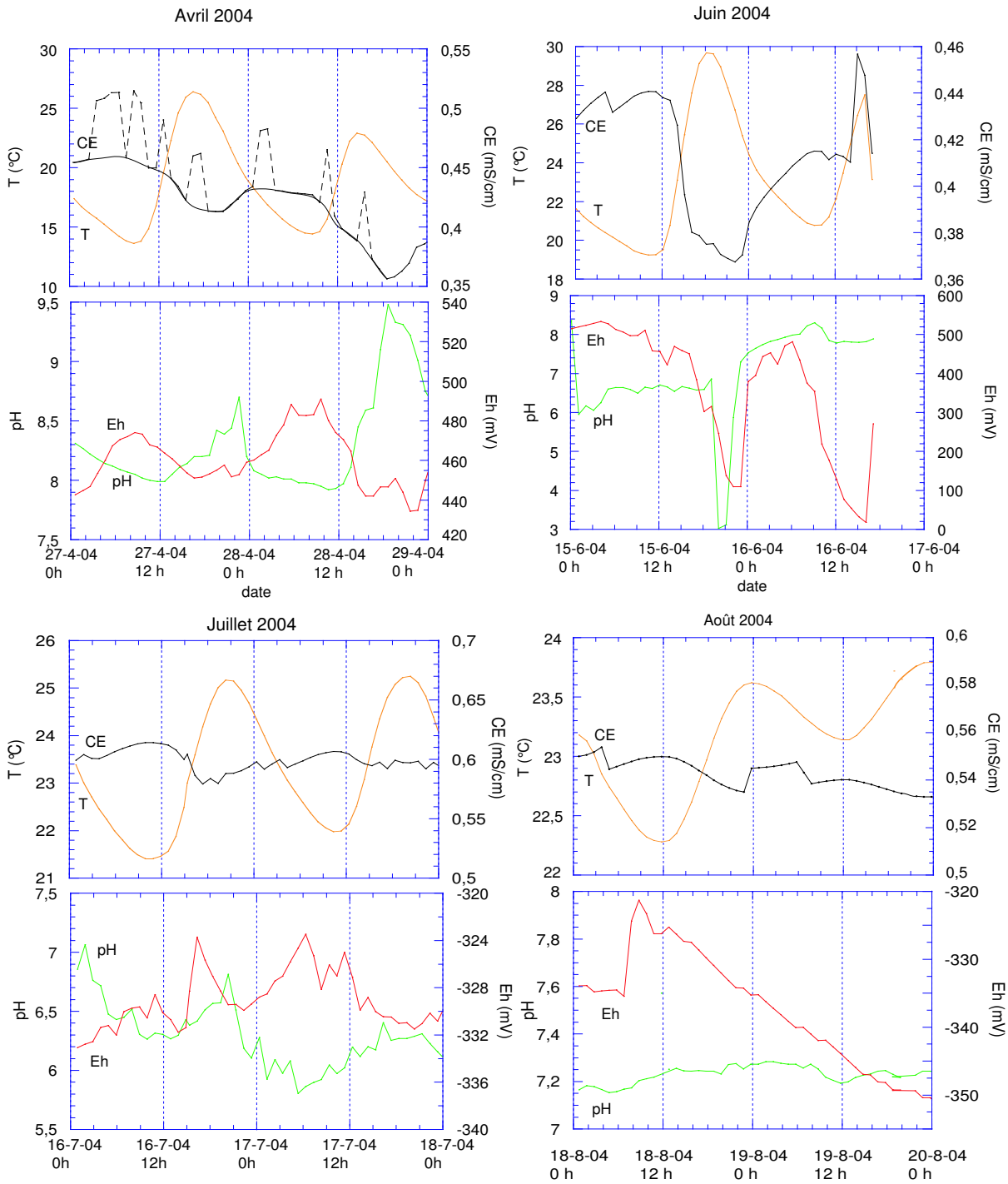

FIG. 4.16 – *Evolution horaire de la température, de la conductivité électrique, du pH et du potentiel d'oxydo-réduction des eaux de la lame de submersion.*

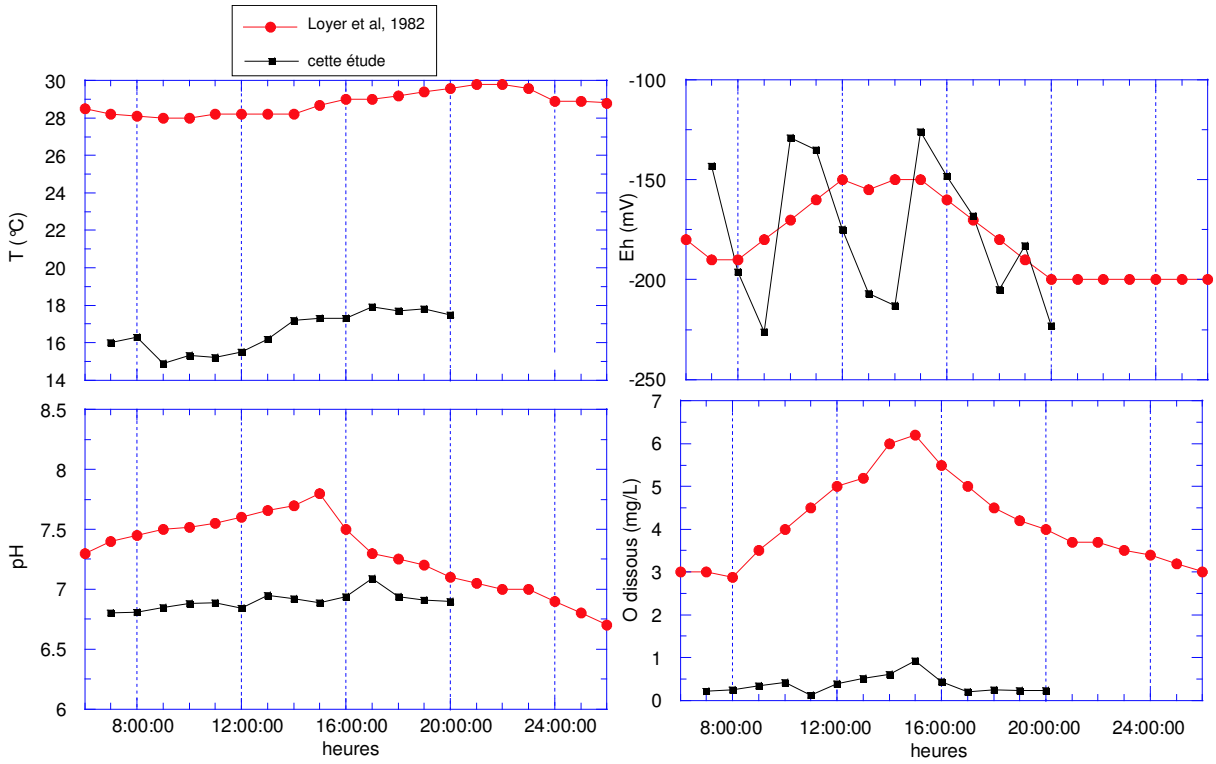

FIG. 4.17 – *Comparaison des évolutions des paramètres physico-chimiques mesurés à une profondeur de 10 cm dans une rizière sénégalaise (Loyer et al., 1982) et dans une rizière camarguaise à des stades de culture identiques.*

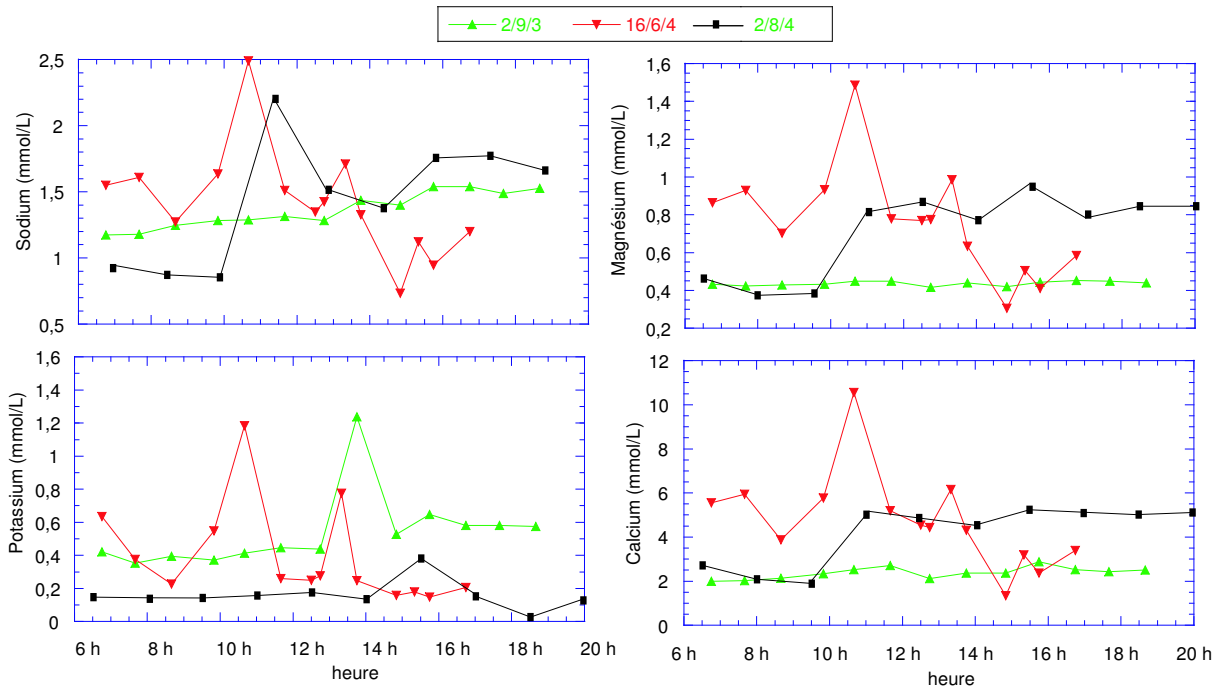

FIG. 4.18 – *Concentrations horaires des éléments majeurs et nutritifs dans la solution du sol le 02/09/03, le 16/06/04 et le 02/08/04.*

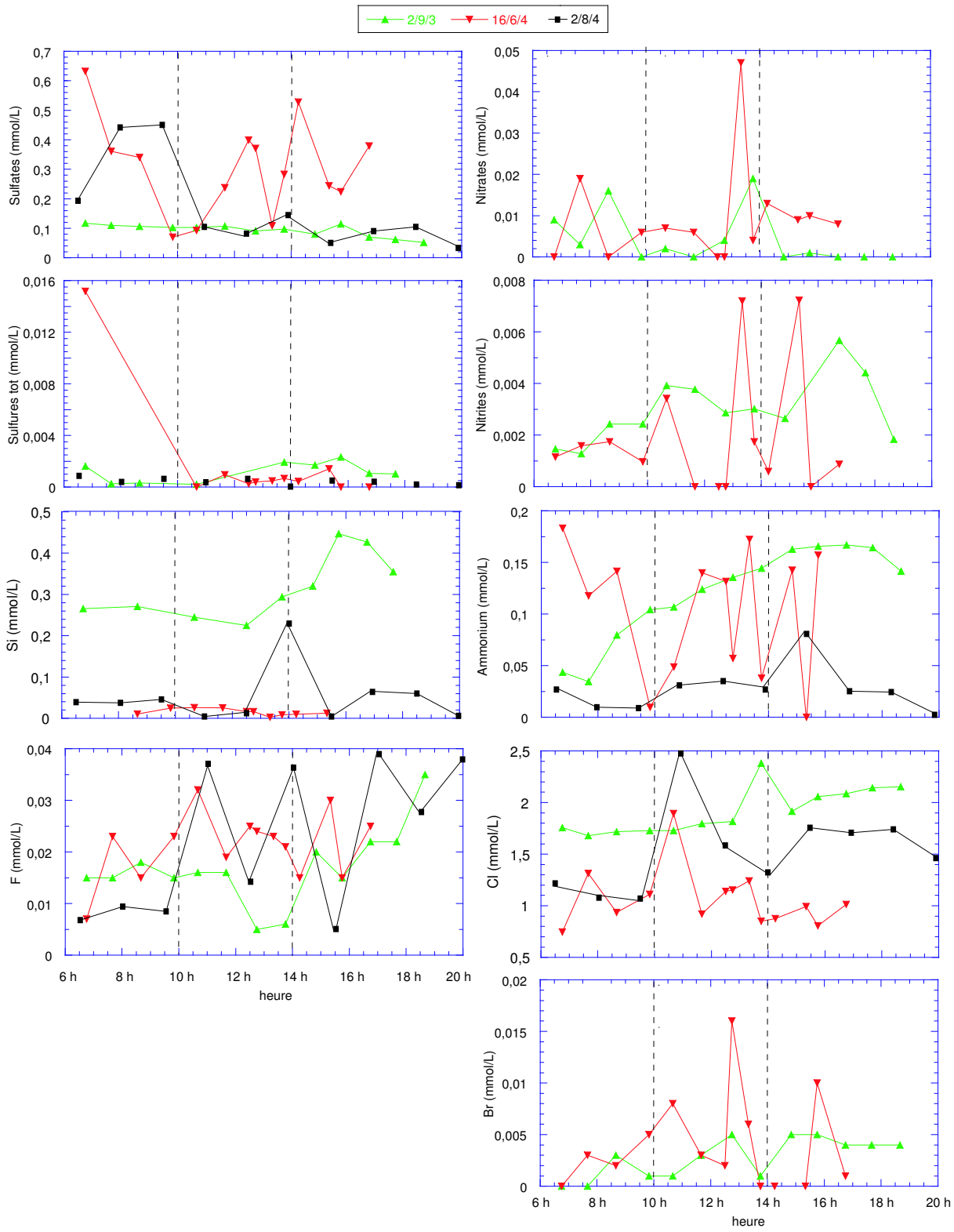

FIG. 4.19 – *Concentrations horaires des éléments non métalliques dans la solution du sol le 02/09/03, le 16/06/04 et le 02/08/04.*

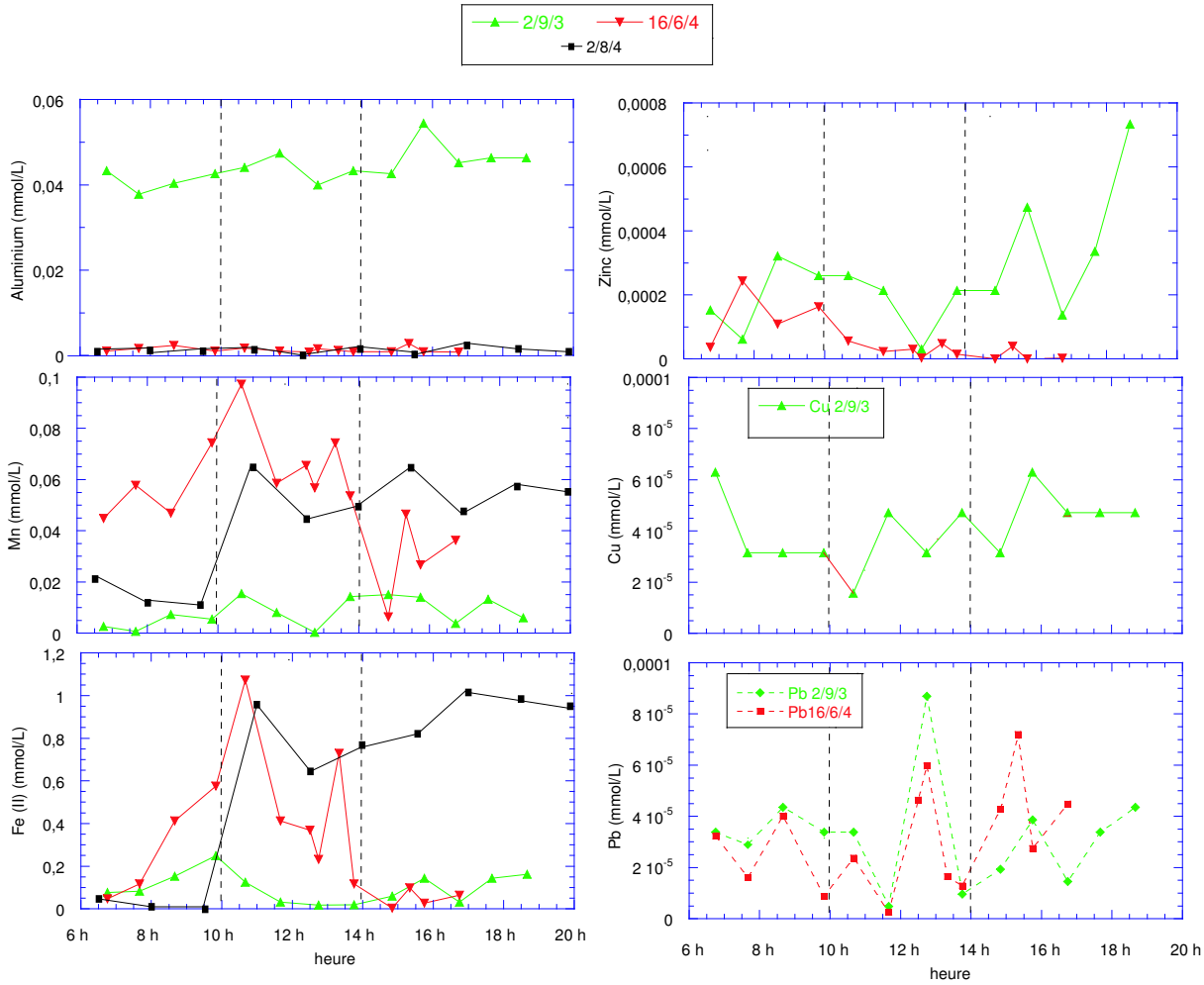

FIG. 4.20 – *Concentrations horaires des éléments métalliques dans la solution du sol le 02/09/03, le 16/06/04 et le 02/08/04.*

4.3.2 Impact de la respiration et de la photosynthèse dans la solution du sol

Dans la journée, des fluctuations des paramètres physico-chimiques par rapport à l'évolution au cours de la saison sont mises en évidence. Plusieurs points importants sont à souligner. En premier lieu, les oscillations journalières de la conductivité électrique, de la teneur en oxygène dissous, du pH et du potentiel d'oxydo-réduction, sont significatives et analysables au pas de temps horaire. En second lieu, elles apparaissent durant tout le cycle cultural, quel que soit le stade phénologique du riz. Ces variations journalières sont contrôlées par le cycle solaire (température et ensoleillement).

Impact de la photosynthèse et de la respiration sur le pH

Pendant la journée, les processus biologiques de nutrition carbonée (photosynthèse) et minérale (absorption racinaire) se déroulent pour les plantes. La source principale d'azote est constituée par l'ammonium. Des protons sont libérés lors de la photosynthèse, entraînant par ailleurs une diminution de l'alcalinité par consommation d'éléments nutritifs (Sigg et al., 2000).

A l'échelle journalière, le maxima de pH en début ou milieu de nuit et la diminution jusqu'au matin suggèrent que la photosynthèse et l'absorption racinaire s'arrêtent, remplacées par la respiration. En effet, la respiration étant la minéralisation de la matière organique, elle libère du CO_2, causant l'augmentation de la concentration en $H_2CO_3^*$ [3] et la diminution du pH. Le système est insuffisamment tamponné pour que des variations nycthémérales de pH se remarquent.

Les pH de la solution sont minimaux quelques heures avant que la température ne le soit, au petit matin (tableau 4.1), sauf à partir de mi-août. L'acidification est donc importante pendant la période nocturne de refroidissement thermique. Or, si les températures nocturnes ne diminuent pas suffisamment, la respiration nocturne des plantes s'accroît (Peng et al., 2004). De plus, les sucres stockés par la photosynthèse sont dégradés lors de la respiration, dégageant ainsi l'énergie indispensable (ATP) aux autres fonctions (croissance, floraison, fructification...). La remontée du pH en fin de nuit pourrait traduire la diminution de l'activité respiratoire causée par la diminution de la quantité disponible de composés carbonés synthétisés au cours de la journée.

Par ailleurs, si les températures augmentent, le cycle de vie des plantes est plus court ; Peng et al. (2004) ont montré qu'il existe une relation négative significative entre les températures minimales nocturnes, dont l'augmentation est imputée au réchauffement climatique global[4], et la production des cultures. Or, l'augmentation de la température nocturne a aussi un impact sur la microfaune et la microflore. Ceci a donc directement des conséquences sur l'état de réduction du système, puis sur les nutriments disponibles pour le riz. La diminution des rendements est donc à analyser au regard, non seulement des variations de températures, mais aussi de l'évolution des microorganismes sous l'influence de ces variations dans une parcelle rizicole.

3. $H_2CO_3^*$ correspond à l'acide carbonique mesuré analytiquement, de pK égal à 6,3, avec $[H_2CO_3^*] = [H_2CO_3] + [CO_2]$

4. Les températures nocturnes ont augmenté davantage que les températures diurnes (GIEC, 1995).

Approvisionnement et consommation de l'oxygène dissous

Les teneurs en oxygène dissous de la solution du sol sont croissantes jusqu'à 15 h le 2/9/3 et le 16/6/6 puis décroissantes pour atteindre des valeurs minimales durant la nuit. Dans la lame de submersion, le maximum est atteint à 9 h le 16/6/04 (figure 4.14) et les teneurs, 10 fois supérieures à celles de la solution du sol, décroissent ensuite au cours de la journée. La tendance est la même le 2/8/4, hormis la mesure à 15 h.

Les variations du taux d'oxygène dissous sont causées par plusieurs facteurs. La densité du couvert végétal en août limite la photosynthèse des algues. De plus, la présence de blooms algaires (figure 4.21) augmente la teneur en oxygène dissous dans l'eau, alors que la présence de têtards (nombreux en août et septembre) peut l'abaisser (Loyer et al., 1982). Par ailleurs, le taux d'oxygène dissous dans les différents compartiments est soumis à de fortes variations journalières. L'oxygène de la lame de submersion en équilibre avec l'atmosphère est consommé au fur et à mesure de la journée. L'augmentation du taux d'oxygène dissous dans la solution du sol témoigne de l'entrée d'oxygène dans le milieu, acheminé par les aérenchymes vers les racines dans la journée (Armstrong, 1969), pendant la phase d'activité photosynthétique du riz. L'oxygène, bien qu'étant

FIG. 4.21 – *Le 15/08/2004, développement d'algues et batraciens au niveau du canal d'évacuation de l'eau en bordure de la rizière.*

très localement introduit dans la rhizosphère par les aérenchymes et produit par la photosynthèse des algues, est consommé de façon importante dans le sol par les bactéries, permettant ainsi l'établissement de conditions réductrices. Celles-ci favorisent la mise en solution d'éléments nutritifs du riz. De plus, l'oxygène n'étant pas introduit la nuit par le riz, les conditions réductrices s'intensifient légèrement.

4.3.3 Comparaison de la solution du sol et de la lame de submersion

Les températures (figure 4.14) augmentent régulièrement au cours de la journée. A partir de 10 heures, la température de la solution du sol est inférieure à la température mesurée par la sonde, elle-même inférieure à celle de la lame de submersion. Ceci indique que le flux thermique arrivant sur la lame de submersion est atténué en profondeur ; le capteur de température de la sonde étant de plus petite taille que les électrodes pH et potentiel d'oxydo-réduction, les valeurs enregistrées correspondraient à la partie supérieure de l'horizon de sol.

La conductivité de la lame de submersion est constante (figure 4.14). Dans la lame de submersion, les mesures de la sonde sont très légèrement croissantes dans la journée, tandis que les variations mesurées manuellement et plus profondément dans la solution du sol sont importantes, en moyenne à 0,45 mS/cm, avec une forte décroissance dans l'après-midi (0,12 mS/cm). Cette chute de conductivité correspondrait à une diminution des teneurs en ions, imputable aux prélèvements nutritifs du riz ou des microorganismes.

Le pH décroît à partir de sept heures le matin dans chaque compartiment, les petits pics synchrones observés dans la lame de submersion et par la sonde suivent peut-être un autre pic tard dans la nuit non mesuré dans la solution du sol (figure 4.14).

Le potentiel d'oxydo-réduction passe de valeurs très positives à une valeur nulle à 17 heures. Le jour choisi est donc celui où le système bascule de conditions oxydantes à réductrices.

Les variations journalières du taux d'oxygène dissous dans les différents compartiments sont importantes (figure 4.14). Dans la lame de submersion, la teneur atteint rapidement 8 mg/L à 9 heures puis décroît progressivement pour se stabiliser à 2 mg/L au cours de l'après-midi. Cette décroissance a lieu parallèlement à celle du pH et du potentiel d'oxydo-réduction (enregistrés par la sonde).

Dans la solution du sol, l'augmentation de la teneur en oxygène dissous est forte pour culminer à 13 heures à 8 mg/L (figure 4.14). La faible valeur à 8 heures n'est pas interprétée. Cette forte augmentation est suivie d'une diminution progressive. Les processus biologiques sont à l'origine de ces variations. Le riz véhicule l'oxygène depuis l'atmosphère vers sa rhizosphère par l'intermédiaire des aérenchymes durant toute la matinée. En conséquence, la microflore consomme cet oxygène pour respirer. Sa raréfaction et les produits de la respiration l'après-midi, le CO_2, accentuent l'état réduit du système.

Les concentrations en éléments dans la lame de submersion sont généralement inférieures à celles de la solution du sol (figure 4.22). Dans le premier compartiment, les concentrations sont constantes au long de la journée. Les nitrites, en quantités minimes, montrent deux pics, à 14 et 17 heures, à la fois dans la solution du sol et dans la lame de submersion, synchrones avec ceux d'ammonium dans la solution du sol. Les nitrates suivent une augmentation ponctuelle passant de 0 à 0,35 mmol/L à 15 heures. La fin des prélèvements ne permet pas de savoir si un pic de nitrates suit. L'après-midi du 16/06/04, en conditions aérobies (potentiel d'oxydo-réduction supérieur à 200), montre un exemple de nitrification suivie de dénitrification et/ou réduction des nitrates.

4.3.4 Impact des prélèvements nutritifs du riz sur la solution du sol

La conductivité comme indicateur de l'état biologique ?

L'augmentation matinale de la conductivité tout au long du cycle illustrerait la présence importante d'ions conducteurs en solution tandis que la diminution de l'après-midi traduirait leur consommation. Sachant que la conductivité est principalement liée à la teneur en calcium, magnésium et potassium, l'augmentation matinale découlerait de la phytodisponibilité de ces éléments, tandis que la diminution qui s'ensuit résulterait de la consommation des ions nutritifs. Ceci est cohérent avec les données enregistrées le 16 juin, montrant une évolution semblable de la concentration des alcalins et alcalino-terreux. Les microorganismes, le riz et les algues influent probablement de la même façon sur le milieu, en absorbant les éléments nutritifs aux mêmes heures de la journée et en diminuant leur nutrition en dehors des périodes nécessaires.

Or, quelles que soient les conditions, la conductivité oscille toujours journalièrement en déphasage avec la température ; la seule modification dans le cycle est l'amplitude de ces oscillations. Le premier facteur imputable est la diminution des oscillations de température causée par la hauteur d'eau et le couvert végétal.

La période de pré-reproduction du riz est identifiée par la baisse rapide et homogène de pH dans le milieu. La conductivité évolue selon deux phases : les six premiers jours, l'amplitude des oscillations et les maxima augmentent tandis que les jours suivants, la moyenne des conductivités et l'amplitude journalière décroissent. Ainsi, une hyper consommation et solubilisation accrue se produiraient dans les premiers jours. La présence de nutriments disponible pour la plante, facteur trophique essentiel, déclencherait la floraison. Ensuite, après fécondation, le riz cesse de prélever et sa microflore associée subit des perturbations intenses : la conductivité ne varie presque plus. Ainsi, seule l'activité algale apparaîtrait (cf figure 4.21). Les algues pourraient profiter de l'absence de concurrence pour se développer, consommer les éléments nutritifs, empêchant ainsi la conductivité d'augmenter de façon importante.

Par ailleurs, en période chaude, le riz subit des stress thermiques puisque des phénomènes d'enroulement de feuilles s'observent *in situ*. Le seuil de stress est fixé à 25-26°C pour la majorité des plantes, mais n'est pas déterminé pour le riz. Ainsi, au-delà d'une certaine température, l'absorption est stoppée et pourrait se traduire par une forte conductivité moyenne, comme début août 2003 (figure 4.10) et une diminution des oscillations journalières.

Cela étant, la multiplicité des facteurs rend délicate toute affirmation, l'activité microbiologique et algale étant invoquée sans avoir de mesure directe. Il serait intéressant de réaliser des mesures instantanées de l'activité de la microflore au cours d'un cycle journalier pour prouver que la microflore est impliquée dans les variations journalières cycliques.

Evolution des teneurs en éléments de la solution du sol (figures 4.18, 4.19, 4.20)

Des tendances sont observables en moyennant les concentrations par journée dans chaque compartiment. Pour les trois jours de suivi, les concentrations sont plus élevées dans la solution du sol que dans la lame de submersion pour la quasi-totalité des éléments, exceptions faites des nitrates et des sulfates. La comparaison, entre les trois

journées permet de mettre en évidence :

- dans la solution du sol, une baisse des concentrations entre le 16 juin et le 2 août pour dix éléments : ammonium, sulfure, silicium, nitrite, sulfate, calcium, potassium, manganèse, zinc et plomb ;
- dans la solution du sol, une hausse pour le fer II, le nitrite et le chlorure et une stagnation pour le fluorure, l'aluminium, le sodium et le magnésium ;
- dans la lame de submersion, l'inverse se produit. On observe une hausse des concentrations entre le 16 juin et le 2 août pour 12 éléments et une baisse pour cinq autres (fer II, ammonium, nitrite, sulfure et nitrate) ;
- dans la solution du sol le 02/09/03, potassium, ammonium et silicium ont des concentrations supérieures à celles mesurées le 16/06/04 et le 02/08/04 ;
- les concentrations en élément subissent des maxima aux mêmes heures de la journée en juin et en septembre.

Plusieurs phénomènes apparaissent :

Nutrition du riz

La diminution en solution des concentrations en ammonium, silicium et potassium, trois éléments nutritifs majeurs pour le riz, signifie que leur consommation est supérieure à la quantité disponible dans l'eau de submersion. L'activité photosynthétique du riz est intense jusqu'à la phase de maturation, et se traduit physiologiquement par une forte absorption d'ammonium avec excrétion d'ions H^+. La plante dissolvant des phases minérales pour sa nutrition, l'impact sur la phase solide est traité dans le chapitre 5 page 202.

Effet de latence suite à l'arrêt des prélèvements du riz

L'augmentation des teneurs de ces mêmes éléments dans la solution du sol le 02/09/03, montre que les besoins nutritifs du riz sont satisfaits. De plus, les concentrations de septembre en silicium et aluminiun sont respectivement six et dix fois supérieures à celles de juin et août. L'aluminium étant un élément non indispensable au riz et la silice un élément quasi-essentiel, leur présence en solution indiquent l'altération des argiles et l'arrêt des prélèvements nutritifs. Les molécules excrétées par le riz pendant sa période de croissance ainsi que l'effet abiotique de la réduction sur le sol favorisent la dissolution de phases minérales. Ceci sera vérifié dans le chapitre 5, section 5.6 page 203.

Rôle des microorganismes

Les concentrations en éléments subissent des maxima aux mêmes heures de la journée en juin et en septembre. Cela prouve que des phénomènes identiques se reproduisent sans être contrôlés par les différents stades phénologiques du riz. Certains sont induits par la microflore et la microfaune, contrôlés par la température et l'ensoleillement.
Les particularités de l'évolution journalière des teneurs en éléments métalliques, soumis essentiellement aux conditions d'oxydo-réduction, elles-mêmes induites par la microflore, sont un bon indice pour déterminer la part de l'activité bactérienne.
Les concentrations en Mn^{2+} et en Fe^{2+} montrent un pic à 11 heures en juin, en août et en septembre. Les concentrations sont faibles ou constantes en début et milieu d'après-midi. Ces variations ne sont pas directement corrélées avec une décroissance du potentiel

d'oxydo-réduction. En revanche, les pics se produisent lors des faibles teneurs en oxygène dissous et la période de constante ou de diminution correspond à leurs maxima. Ce phénomène se produit pour des stades phénologiques très différents, notamment en juin et en septembre où l'influence directe du riz sur le sol est minime. Il n'est pas induit par le riz.

Conséquences et conclusion partielle

Des mesures horaires pendant une journée permettent de montrer que le système est fermé et contrôlé par l'activité des microorganismes. A l'échelle du cycle cultural, le riz n'affecte réellement les conditions physico-chimiques du milieu que de juillet à août, depuis la période de reproduction jusqu'à sa maturation. La première période se manifeste par une forte diminution du pH dans la solution du sol. La raison est une forte consommation de cations nutritifs dont l'absorption se fait grâce à l'excrétion de protons. A partir de la période de maturation, le riz ne prélève pratiquement plus de nutriments.

4.4 Synthèse, conclusion et perspectives

Une dynamique nycthémérale des processus physico-chimiques, contrôlée par la température, est mise en évidence. Elle participe à une dynamique plus globale d'évolution du milieu sous l'emprise des conditions réductrices, de l'activité des microorganismes et du riz. Le cycle solaire contrôle la physiologie du riz et des microorganismes en régulant photosynthèse et respiration. Le rôle des microorganismes pendant la submersion est très important puisque le riz n'influe sur l'état physico-chimique du sol que pendant une période bien restreinte allant de juillet à mi-août. L'étude à divers pas de temps permet de montrer que :

- au pas de temps hebdomadaire entre avril et juillet, le système n'est pas en équilibre mais en régime transitoire, sous l'influence de l'activité des microorganismes ;
- de juillet à août, le système acquiert un équilibre stationnaire, perturbé par l'activité du riz mais qui s'estompe en août ;
- à cette même période, au pas de temps horaire et sur une journée, le système peut être considéré à l'équilibre stationnaire, fermé et contrôlé par les microorganismes ;

Les données acquises à haute fréquence permettent d'envisager un couplage entre processus biologiques (photosynthèse-respiration) et processus géochimiques (néoformation de phases minérales).

L'impact des pratiques agricoles est appréciable sur la qualité de la solution du sol. Les différences de teneurs en éléments d'une année à l'autre découlent des conditions de mise en eau, de la rotation des cultures et de l'apport ou non de fertilisants.

Il reste de nombreuses variations de paramètres (pH, concentrations en éléments) qui ne sont pas expliquées. Une étude microbiologique poussée, comme des mesures instantanées de l'activité de la microflore au cours d'un cycle journalier, pour distinguer les différents groupes et leurs impacts sur le milieu à partir de prélèvements de sol au même pas de temps horaire, pourrait apporter des éléments d'explication. A ce jour, il n'existe cependant aucune méthode définie et applicable.

Il serait enfin intéressant de comparer ces variations observées dans un milieu irrigué et cultivé avec celles d'un sol submergé non cultivé. Ceci permettrait de s'affranchir de l'activité du riz et de la microflore associée.

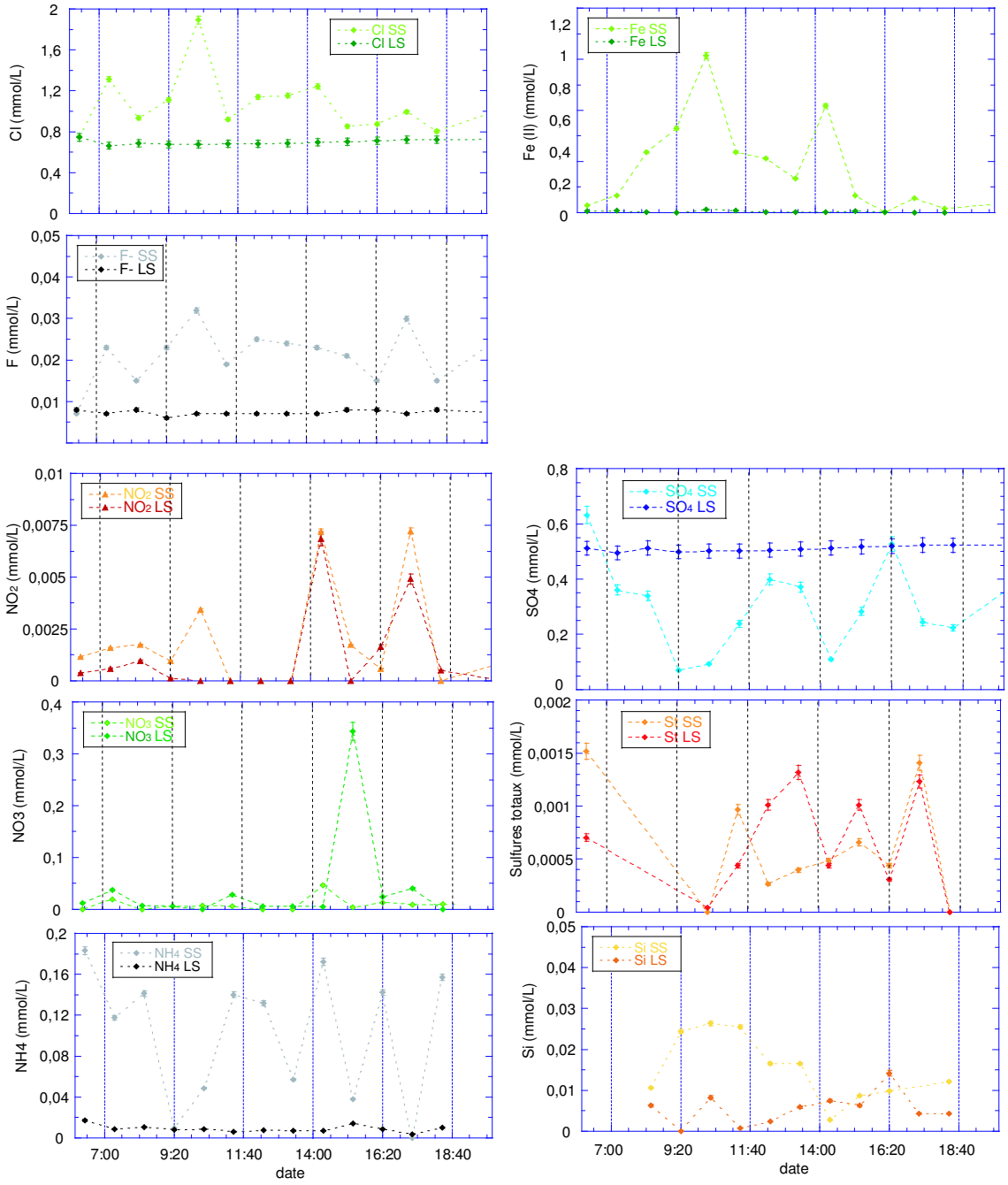

FIG. 4.22 – *Evolution horaire des concentrations en éléments dissous de la solution du sol et de la lame de submersion le 16/06/04.*

Chapitre 5

Pédogenèse dans le système rizicole

Les alternances aérobie-anaérobie, liées au cycle annuel d'irrigation ou à des pluies, ont un impact sur les mécanismes de mobilisation et d'immobilisation des éléments chimiques. Pour déterminer celui-ci, des systèmes très dynamiques ont été étudiés à différents pas de temps et d'espace. Afin de conclure l'étude géochimique des solutions, les interactions entre les phases solides minérales et la phase aqueuse (la phase gazeuse n'est pas prise en compte) ainsi que les cinétiques de transferts dans un profil de sol doivent être considérées. L'objectif de ce chapitre de synthèse est de montrer :

- quels sont les équilibres de solubilité qui contrôlent la composition des eaux des différents systèmes étudiés ;
- par quelles phases solides les concentrations en éléments sont régulées ;
- dans quelles conditions une phase solide est sur- ou sous-saturée par rapport à sa solubilité à l'équilibre ;

afin d'expliquer les deux caractères pédologiques du sol de rizière mis en évidence dans le chapitre 2 de la partie II : l'horizon d'accumulation et le front d'oxydo-réduction. Dans l'horizon cultivé du sol de rizière, il s'agit de montrer comment le riz influe sur la phase solide.

5.1 Préalable

Les concepts théoriques utilisés sont présentés avant de traiter des équilibres sol et solution.

5.1.1 Approche thermodynamique

Diverses interactions peuvent avoir lieu entre les ions d'une solution : formation de complexes avec des liaisons chimiques, interactions à longue distance impliquant des liaisons électrostatiques et des interactions à courte distance faisant intervenir les forces de Van der Waals. Les ions ayant plus ou moins d'énergie pour réagir, l'activité des ions et non la concentration est utilisée pour les calculs d'équilibre entre les minéraux et la solution du sol.

Pour tout minéral, la dissolution dans l'eau peut être représentée par une réaction entre le minéral et différentes espèces aqueuses. La dissolution est irréversible jusqu'à ce que la solution soit saturée relativement au minéral considéré. Cet équilibre est caractérisé par une constante thermodynamique K, ou produit de solubilité, associée à la

réaction :

Minéral + αA + βB $\longrightarrow$ γC + δD

S'il s'agit d'une phase solide pure, l'activité de la phase solide est fixée égale à 1. Le produit de solubilité K peut s'écrire :

$K = [(C_e)^\gamma . (D_e)^\delta] / [(A_e)^\alpha . (B_e)^\beta]$

les indices e indiquant qu'il s'agit des activités à l'équilibre.
Tant que l'équilibre n'est pas atteint, on considère le produit ionique Q du minéral tel que :

$Q = [(C)^\gamma . (D)^\delta] / [(A)^\alpha . (B)^\beta]$

L'état de saturation vis-à-vis du minéral se traduit de trois façons à l'aide de l'indice de saturation (IS) :

IS = log Q - log K

- IS $>$ 0 : la solution est sur-saturée par rapport au minéral ;
- IS = 0 : la solution est à l'équilibre avec le minéral ;
- IS $<$ 0 : la solution est sous-saturée par rapport au minéral.

Le calcul des activités des espèces aqueuses permet donc de prévoir les saturations par rapport aux minéraux dont le produit de solubilité est connu.

5.1.2 Présentation du logiciel de spéciation Phreeqc

Il est possible de déterminer théoriquement les coefficients d'activité individuels à partir de modèles physiques en prenant en compte les interactions coulombiennes, les forces de Van der Waals et les interactions dipôle-dipôle.

Les calculs thermodynamiques sont réalisés par le logiciel de spéciation Phreeqc (Parkhurst et Appelo, 1999). Celui-ci permet de calculer la distribution des espèces chimiques présentes en solution aqueuse à basse température à partir des concentrations mesurées dans les eaux. Le programme est fondé sur un modèle aqueux d'association d'ions. Il applique l'expression de Debye-Hückel pour la non-idéalité des solutions diluées.

La théorie suppose que l'écart à l'idéalité d'une solution donnée est dû entièrement aux forces électrostatiques produites entre deux ions de charge de signes opposés. L'équation permettant le calcul du coefficient d'activité est :

$-\log\gamma_i = \frac{AZ_i^2\sqrt{I}}{1+a_i^o B\sqrt{I}}$

où Z_i est la charge de l'ion, I est la force ionique de la solution, A et B sont des constantes caractéristiques du solvant, A = 0,5 et B = 0,33 pour l'eau à 25°C. a_i^o est un coefficient prenant en compte le diamètre de l'ion hydraté i.

L'équation de Debye-Hückel n'est valable que pour des solutions diluées. Phreeqc est donc indiqué pour les faibles forces ioniques. Il ne convenait pas pour les solutions de

force ionique importante, du type de l'eau de mer. La gamme d'application du modèle aqueux a donc été élargie ; Phreeqc est maintenant supposé fiable dans les systèmes dominés par le chlorure de sodium.

5.2 Principaux processus à l'origine de différents états thermodynamiques

A pH égal à 7, trois domaines d'état de réduction du sol sont définis par Sposito (1981) : le domaine I de sol modérément réduit, avec le pe supérieur à 2, le domaine II de sols réduits avec -2 < pe < 2 et le domaine III de sols très réduits à pe inférieur à -2.

Afin de mieux percevoir l'impact des perturbations sur le milieu, l'ensemble des données est présenté dans un diagramme Eh = f(pH). Les équations des droites d'équilibre sont calculées pour pH égal à 7 et $\log(Fe^{2+}) = -7$. Les données thermodynamiques utilisées figurent dans le tableau 5.1.

TAB. 5.1 – *Equations des droites d'équilibre des phases ferrifères et soufrées utilisées pour la figure 5.1.*

αFeOOH goethite/Fe^{2+}	$\log(Fe^{2+})$+ 3 pH + pe = 14,97 [a]
γFeOOH lépidocrocite/Fe^{2+}	$\log(Fe^{2+})$+ 3 pH + pe = 16,65
$Fe_3(OH)_7$ fougérite /Fe^{2+}	$\log(Fe^{2+})$ + 1/3 pe + 7/3 pH = 9,4 [b]
sulfate/sulfures	$\log(HS^-)$ - 1/8 $\log(SO_4^{2-})$ + pH + pe = 2,52
MnO_2/Mn^{2+}	1/2 $\log(Mn^{2+})$ + 2 pH + pe = 20,7

[a] (Détournay et al., 1975)
[b] (Féder, 2001)

Avant de définir les différents états thermodynamiques crées en fonction des perturbations du milieu, pluies ou irrigation, il convient d'abord de définir un état initial. D'une façon générale, le milieu est depuis trente années soumis à une alternance saisonnière irrigation/non irrigation, interrompue en 2002 par une année complète sans irrigation. A chaque fin de cycle rizicole, le système tend à retrouver un état stationnaire initial. L'état stationnaire le plus proche qui soit connu est celui de 2002.

5.2.1 Etat stationnaire "initial" dans la nappe de la rizière

En période non irriguée dans la nappe de la rizière, le milieu est caractérisé par :
6,5 < pH < 7,2
-220 < Eh < -200 mV
La majorité des points de mesure se trouve dans cet intervalle (figure 5.1). Cet état stationnaire est cantonné au domaine III et la solution est sous-saturée par rapport à la fougérite sans magnésium $Fe_3(OH)_7$ et par rapport à la gœthite.

La solution évolue essentiellement entre les droites d'activité sulfates/sulfures tracées pour des rapports égaux à 10^6 et 1 dans la nappe de la rizière. La réaction de transformation des sulfates en sulfures conditionne le comportement physico-chimique des eaux. Cette réaction n'est jamais à l'équilibre puisque les sulfates sont très abondants dans la nappe superficielle.

5.2.2 Etat transitoire fugace

Lors de la remontée du niveau de la nappe après un orage, le système bascule d'un milieu réduit à un milieu oxydé. Cet état transitoire fugace est défini par une grande variation du potentiel d'oxydo-réduction et une légère acidification, suivant le cycle **1** (figure 5.1). Les points appartiennent à la limite inférieure du domaine I de sol modérément réduit et franchissent les droites d'équilibre des couples αFeOOH/Fe^{2+}, $Fe_3(OH)_7/Fe^{2+}$ et γFeOOH/Fe^{2+}. Ce cheminement de la solution en cas de perturbation induite par des précipitations météoriques est comparable à celui décrit par Féder (2001) dans des eaux de nappe d'un sol développé sur massif granitique sous forêt.

5.2.3 Etat transitoire crée par l'irrigation en profondeur

L'entrée d'eau d'irrigation cause un second basculement vers un autre état transitoire selon la flèche **2** de la figure 5.1. Le pH est plus élevé qu'en période non irriguée mais le système est toujours dans le domaine III. La solution apparaît sur-saturée par rapport à $Fe_3(OH)_7$ et toujours sous-saturée par rapport à la goethite. Le diagramme pH-Eh est construit pour une concentration arbitraire de Fe^{2+}, 10^{-7} M, et ne représente le système qu'en projection sur un plan. Afin de montrer la variation des teneurs en Fe^{2+}, un diagramme en trois dimension pH-Eh-log(Fe^{2+}) est construit (figure 5.2). Les droites d'équilibres dans le diagramme à deux dimensions deviennent des plans dans le diagramme à trois dimensions. Les points représentent les valeurs mesurées dans la nappe superficielle de la rizière en période non irriguée (automne 2002), en période irriguée (été 2003) et les mesures dans la lame de submersion en 2004. Le plan αFeOOH/Fe^{2+} apparaît en coupe. Les mesures de l'été 2003 en profondeur sont bien comprises entre les deux plans.

5.2.4 Etat transitoire et dynamique dans la lame de submersion

Dans l'horizon hydragrique, le système ne cesse d'évoluer en fonction du temps (figures 5.3 et 5.4). Les points de mesure balaient une gamme de pH importante, de 3,5 à 9. Lors des périodes de très fort potentiel d'oxydo-réduction dans les premiers temps de la mise en eau, les phases solides αFeOOH, γFeOOH et MnO_2 sont susceptibles de prédominer sur les phases aqueuses. La présence de carbonates limitant la réaction de formation de la lépidocrocite, la goethite est le seul oxyde de fer thermodynamiquement susceptible d'être rencontré dans le sol. Cette domination des phases solides explique les faibles concentrations en Fe^{2+} rencontrées dans les premiers mois de submersion. Ensuite, le basculement du système d'un état oxydé vers un état réduit se fait par une diminution du potentiel d'oxydo-réduction. Les points franchissent la droite d'équilibre αFeOOH/Fe^{2+}. Le stade terminal de l'évolution du système correspond à un état stationnaire de pH inférieur ou égal à 7 et de potentiel d'oxydo-réduction de -320 mV environ. L'ensemble de ces points se situe autour de la droite d'équilibre de la fougérite sans magnésium.

A l'échelle de vingt-quatre heures, le système est en continuelle évolution (figure 5.4). Le 18 juin, le système n'est pas encore stationnaire, le point de minuit de la veille ne correspond pas du tout à celui du lendemain. En revanche, le 28 juillet, le cycle journalier est bien bouclé.

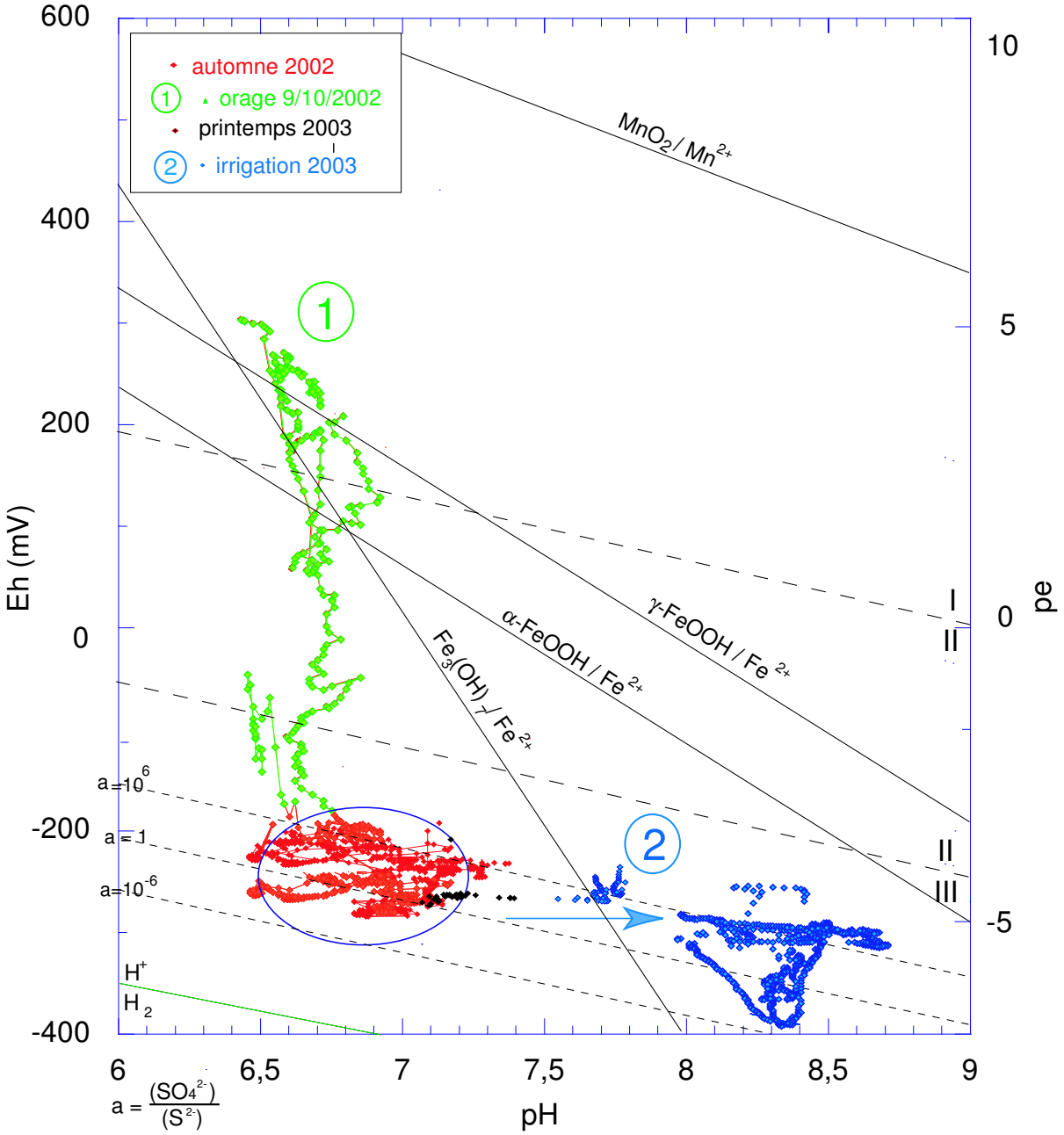

FIG. 5.1 – *Diagramme Eh en fonction de pH pour les eaux de la nappe de la rizière à 1,1 et 1,6 mètre de profondeur en 2002 et 2003. Les droites d'équilibres correspondent à des pe critiques pour lesquels le seuil fixé pour l'activité de l'espèce aqueuse est* 10^{-7}.

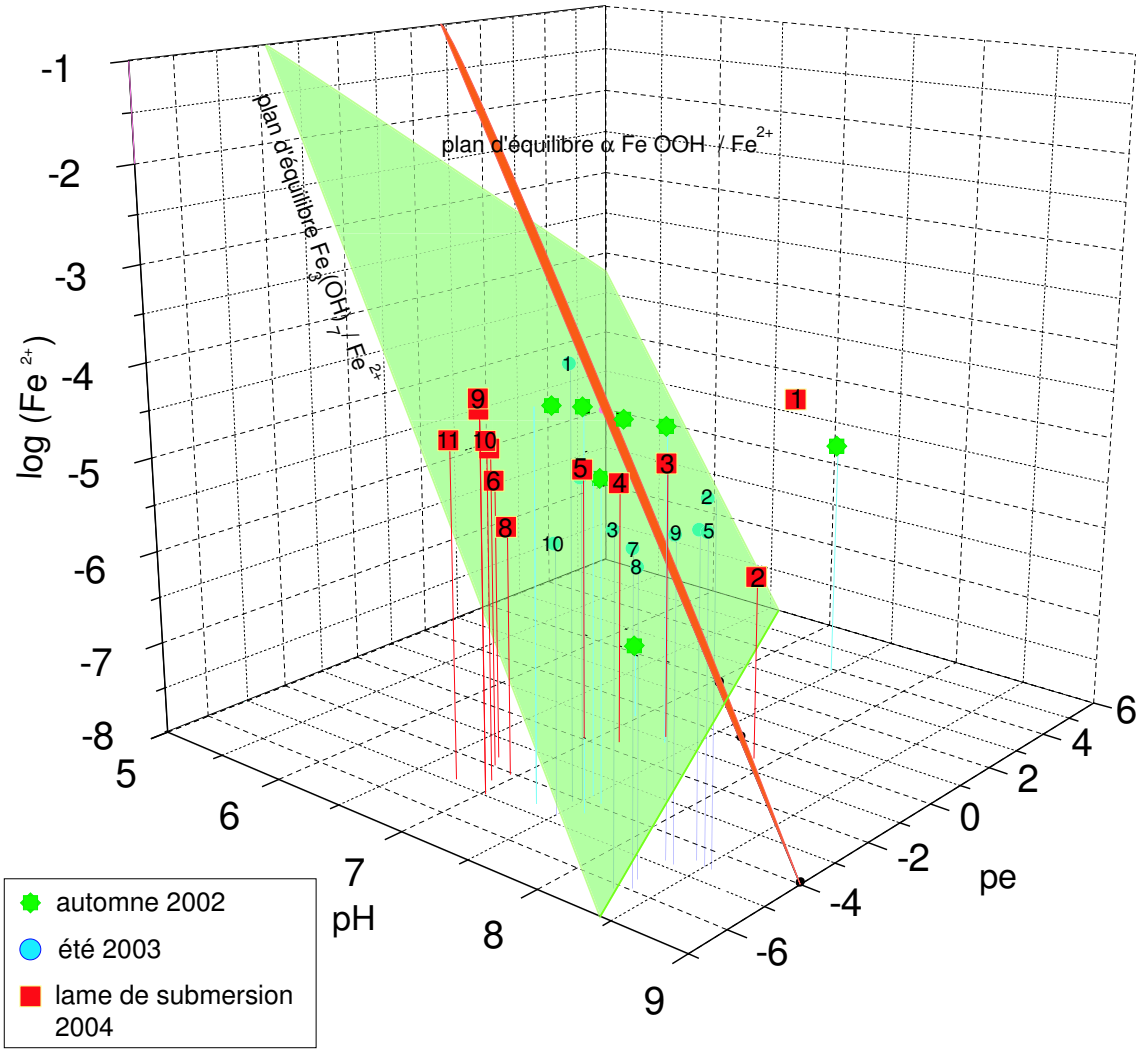

FIG. 5.2 – *Diagramme en trois dimensions log (Fe^{2+}) = f(Eh, pH) pour les eaux de la nappe de la rizière en profondeur en 2002 et 2003. Le plan $\alpha FeOOH$ / Fe^{2+} apparaît presque comme une droite car il est perpendiculaire au plan choisi pour la représentation de la figure. Les numéros indiquent l'ordre chronologique de prélèvement.*

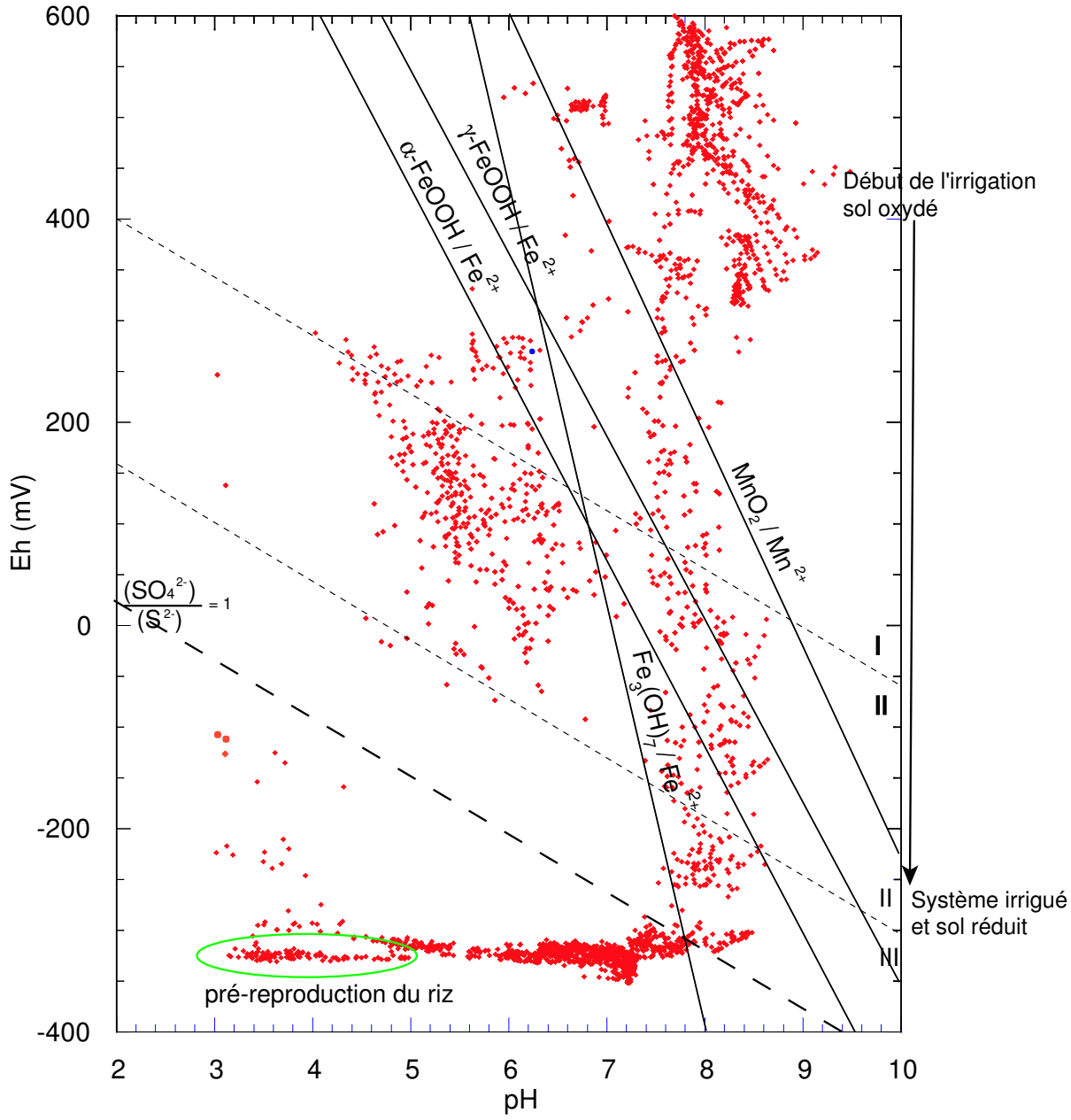

FIG. 5.3 – *Diagramme Eh en fonction de pH pour les eaux de la lame de submersion de la rizière en 2004. Les droites d'équilibres correspondent à des pe critiques pour lesquels le seuil fixé pour l'activité de l'espèce aqueuse est* 10^{-7}.

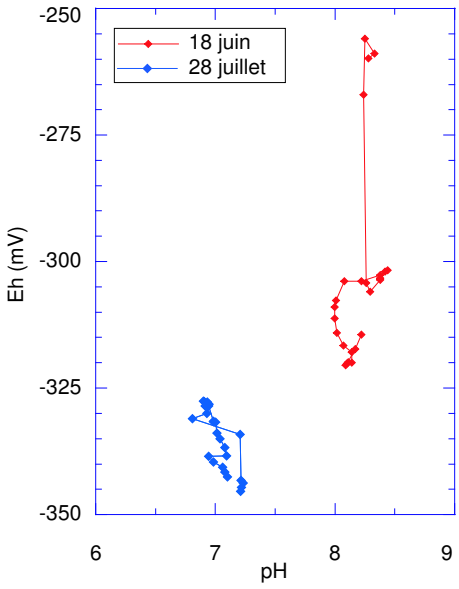

FIG. 5.4 – *Diagramme Eh en fonction de pH pour les eaux de la lame de submersion de la rizière pour les points mesurés pendant une journée.*

5.3 Contrôle des teneurs en fer dans la solution et front d'oxydo-réduction

L'objectif est de montrer quelles phases contrôlent les teneurs en fer dissous dans les eaux de profondeur et de surface et comment les processus physico-chimiques sont à l'origine de l'accumulation de fer et de manganèse dans l'horizon sous la semelle de labour et du développement du front d'oxydo-réduction dans la zone de battement de la nappe. Une attention particulière est portée aux différentes fougérites et aux sulfures de fer. Au préalable, les calculs thermodynamiques réalisés pour les espèces du soufre sont discutés.

5.3.1 Calculs thermodynamiques pour les espèces soufrées dans les eaux de nappe

La concentration des sulfures est mesurée par colorimétrie juste après prélèvement sur le terrain. Celle des sulfates est mesurée par chromatographie ionique. Elle est élevée et n'est pas cohérente avec la mesure du potentiel d'oxydo-réduction. En effet, aux valeurs très négatives de celui-ci, les sulfates devraient tous être réduits en sulfures.

A l'aide de l'équation d'équilibre sulfate/sulfure du tableau 5.1, le pe équivalent aux concentrations mesurées dans les eaux peut être calculé puis comparé au pe mesuré sur le terrain. Le potentiel de l'électron (pe) calculé (figure 5.5 a) est beaucoup plus élevé que celui mesuré. La différence augmente avec la diminution du potentiel de l'électron mesuré. Ceci découle du fait que l'électrode n'est pas sensible au couple sulfate/sulfure et que le potentiel d'oxydo-réduction mesuré est seulement dépendant des couples métalliques Fe^{2+}/Fe^{3+}, Fe^{2+}/oxydes de fer (s.l.), Mn^{2+}/oxydes de manganèse (s.l.), Fe^{2+}/sulfures, Mn^{2+}/sulfures... (Stumm et Morgan, 1970 ; Boulègue, 1978). En conséquence, l'hypothèse avancée est que le pe calculé à partir des activités est correct.

De la même façon, l'activité de HS^- calculée à partir de la même équation peut

être comparée à celle obtenue par la mesure (figure 5.5 b). Les activités mesurées sont 10 000 fois inférieures à celles calculées quel que soit le milieu considéré.

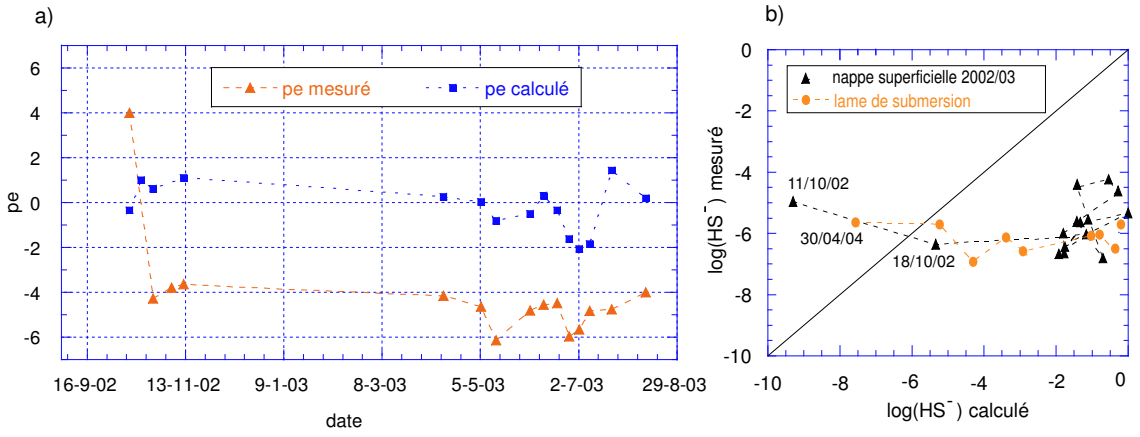

FIG. 5.5 – *a) pe calculé et mesuré dans les eaux de la rizière en 2002 et 2003, b) Activité de HS^- mesurée en fonction de l'activité de HS^- calculée dans les eaux de nappe de la rizière en 2002 et 2003.*

Les concentrations en sulfures sont prises en compte par le modèle Phreeqc, malgré l'incompatibilité entre la teneur en sulfate et le potentiel d'oxydo-réduction. Afin de vérifier si les calculs de spéciation de Phreeqc sont corrects, les activités de HS^-, H_2S et S^{2-}, notées entre parenthèses, sont calculées manuellement à partir des mesures de concentrations des sulfures totaux notées $[S]_t$.
H_2S est considéré comme un diacide, avec $pK_{A1} = 6{,}98$ et $pK_{A2} = 19$ à 25°C (Sigg et al., 2000). En posant :

$$[S]_t = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}],$$

on a :

$$(HS^-) = \frac{\gamma_{HS^-}.S_t}{1+[H^+]/K_{A1}+K_{A2}/[H^+]}$$

(H_2S) et (S^{2-}) s'écrivent en suivant la même méthode.

$$(S^{2-}) = \frac{\gamma_{S^{2-}}.S_t}{1+([H^+]^2/K_{A1}K_{A2})+[H^+]/K_{A2}}$$

$$(H_2S) = \frac{\gamma_{H_2S}.S_t}{1+K_{A1}/[H^+]+(K_{A1}K_{A2}/[H^+]^2)}$$

La distribution des sulfures dans les eaux de nappe de la rizière est présentée dans le tableau I.1 en annexe I. L'activité de HS^- est de l'ordre de 10^{-7}. Les valeurs sont proches de celles données par le modèle Phreeqc, hormis pour (S^{2-}) dont les valeurs calculées manuellement sont inférieures d'un facteur 10^5 à celles du modèle. La différence entre (HS^-) calculée et (HS^-) donnée par Phreeqc provient de la prise en compte des espèces $Fe(HS)_2$ et $Fe(HS)_3^-$ par le modèle ; (H_2S) est au second rang d'abondance après HS^-.

Un exemple des résultats obtenus après modélisation pour le 09/07/03 est présenté dans les figures J.1 et J.2 en annexe J, où ne sont indiqués que les logarithmes de l'activité de l'espèce. Par exemple, pour le fer, les espèces prédominantes sont, dans

l'ordre décroissant, Fe^{2+}, $FeSO_4$, $FeHCO_3{}^+$, $FeCl^+$, $FeOH^+$, $FeCO_3$, FeF^+, $Fe(HS)_2$, de molalité comprise entre 10^{-4} et 10^{-8} M. Les espèces ferriques ont des molalités de l'ordre de 10^{-22} M.

5.3.2 Les phases ferrifères et soufrées

Les calculs thermodynamiques sont effectués à partir des activités données par le programme Phreeqc. Pour les phases ferrifères et soufrées, les calculs de l'indice de saturation sont effectués sans le modèle Phreeqc.

Les équations de formation du sulfure de fer amorphe choisi et de la mackinawite ne dépendent pas du potentiel de l'électron. En revanche, celui-ci intervient pour la formation de la pyrite. Ainsi, les indices de saturation sont calculés de deux façons différentes : avec le pe mesuré sur le terrain (pyrite) et avec le pe calculé d'après l'équation d'équilibre sulfate/sulfure du tableau 5.1 (pyrite bis). Les autres équations et équilibres thermodynamiques sont présentés dans le tableau 5.2. Les équilibres thermodynamiques

TAB. 5.2 – *Equations et constantes thermodynamiques utilisées, à 298,15 K.*

Pyrite	$FeS_2 + 2H^+ + 2\,e^- \leftrightarrows Fe^{2+} + 2\,HS^-$	log K = 7,49 [a]
Mackinawite	$FeS + H^+ \leftrightarrows Fe^{2+} + HS^-$	log K = -4,2 [a]
FeS (amorphe)	$FeS + H^+ \leftrightarrows Fe^{2+} + HS^-$	log K = -2,93 [a]
Calcite	$CaCO_3 \leftrightarrows Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	log K = -8,37 [b]
Halite	$NaCl \leftrightarrows Na^+ + Cl^-$	log K = 1,58 [b]
Gypse	$CaSO_4.2H_2O \leftrightarrows Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2\,H_2O$	log K = -4,85 [b]
Sidérite	$FeCO_3 \leftrightarrows Fe^{2+} + CO_3^{2-}$	log K = -10,69 [b]
Magnésite	$MgCO_3 \leftrightarrows Mg^{2+} + CO_3^{2-}$	log K = -8,04 [b]
Dolomite	$CaMg(CO_3)_2 \leftrightarrows Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2\,CO_3^{2-}$	log K = -17,02 [b]
Sulfate de magnésium	$MgSO_4 \leftrightarrows Mg^{2+} + SO_4^{2-}$	log K = 5,04 [c]

[a] (Boulègue, 1978)
[b] (Helgeson et al., 1969)
[c] (Wagman et al., 1968)

sont testés dans la nappe de la friche, de la rizière non irriguée puis irriguée et de la lame de submersion.

Les équilibres de la solution par rapport aux fougérites contenant du magnésium sont testés en prenant en compte différents anions interfoliaires possibles, $HCO_3{}^-/CO_3{}^{2-}$, Cl^-, $SO_4{}^{2-}$ et OH^- (tableau 5.3). Les fougérites choisies sont celles déterminées par Féder et al. (2005) dont le rapport x, Fe^{3+}/Fe_{total}, est établi à partir des résultats de spectres Mössbauer effectuées sur le terrain. x varie entre 1/3 et 2/3. En l'absence de spectres Mössbauer sur les échantillons de sol de la rizière, ces valeurs de x sont utilisées dans cette étude car le pH, le potentiel d'oxydo-réduction et les teneurs en fer en solution du milieu rizicole sont comparables à ceux du milieu forestier décrit par Féder et al. (2005).

Cas de la friche

La principale caractéristique des eaux de la nappe de la friche est leur forte minéralisation. Malgré l'élargissement de la gamme d'application du modèle Phreeqc, celui-ci n'est pas fiable au regard de l'alcalinité. Les eaux de la friche sont sur-saturées, dans

TAB. 5.3 – *Equations et constantes thermodynamiques d'après Feder et al. (2005).*

Fougérite 1 - Cl (F1 Cl) $5/12 \log(Fe^{2+}) + 7/12 \log(Mg^{2+}) + 1/4 \log(Cl^{-}) + 2 \log a_w + 2\ pH + 1/4\ pe = 13{,}68$
Fougérite 1 - OH^{-} (F1 OH) $5/12 \log(Fe^{2+}) + 7/12 \log(Mg^{2+}) + 9/4 \log a_w + 9/4\ pH + 1/4\ pe = 4{,}33$
Fougérite 1 - 1/2 ${SO_4}^{2-}$ (F1 SO_4) $5/12 \log(Fe^{2+}) + 7/12 \log(Mg^{2+}) + 1/8 \log({SO_4}^{2-}) + 2 \log a_w + 2\ pH + 1/4\ pe = 6{,}82$
Fougérite 1 - 2/3 ${HCO_3}^{-}$/ 1/6${CO_3}^{2-}$ (F1 HCO_3/CO_3) $5/12 \log(Fe^{2+}) + 7/12 \log(Mg^{2+}) + 5/24 \log({HCO_3}^{-}) + 2 \log a_w + 49/24\ pH + 1/4\ pe = 5{,}73$
Fougérite 2 - Cl (F2 Cl) $5/9 \log(Fe^{2+}) + 4/9 \log(Mg^{2+}) + 1/3 \log(Cl^{-}) + 2 \log a_w + 2\ pH + 1/3\ pe = 15{,}06$
Fougérite 2 - OH^{-} (F2 OH) $5/9 \log(Fe^{2+}) + 4/9 \log(Mg^{2+}) + 7/3 \log a_w + 7/3\ pH + 1/3\ pe = 7{,}26$
Fougérite 2 - 1/2 ${SO_4}^{2-}$ (F2 SO_4) $5/9 \log(Fe^{2+}) + 4/9 \log(Mg^{2+}) + 1/6 \log({SO_4}^{2-}) + 2 \log a_w + 2\ pH + 1/3\ pe = 11{,}71$
Fougérite 2 - 2/3 ${HCO_3}^{-}$/ 1/6${CO_3}^{2-}$ (F2 HCO_3/CO_3) $5/9 \log(Fe^{2+}) + 4/9 \log(Mg^{2+}) + 5/18 \log({HCO_3}^{-}) + 2 \log a_w + 37/18\ pH + 1/3\ pe = 12{,}33$

l'ordre décroissant, par rapport à la fougérite 1- OH^- et la fougérite 2 sulfatée (figure 5.6) : ces fougérites sont susceptibles de précipiter dans le milieu. La solution est à l'équilibre avec la gœthite.

Ces résultats sont cohérents avec les observations pédologiques, montrant que les fougérites et la gœthite sont présentes à 1,1 m de profondeur.

Les résultats entre les fougérites F1 et F2 contenant le même anion interfoliaire sont dispersés. En conséquence, les fougérites ne contrôlent pas les teneurs en fer dissous dans le milieu.

Concernant le soufre, la solution est légèrement sous-saturée par rapport au sulfure de fer amorphe et à la mackinawite. Elle est très sous-saturée par rapport à la pyrite obtenue à partir des mesures indépendantes de terrain, et moins par rapport à la pyrite recalculée avec le pe correspondant aux teneurs en sulfates et sulfures.

Cas de la nappe superficielle de la rizière

Durant la période non irriguée et la période irriguée, la solution oscille à l'équilibre avec la gœthite (figure 5.7). Hématite et lépidocrocite ne sont pas prises en compte car les conditions du milieu vont à l'encontre de leur formation. La présence de carbonates limite la précipitation de la lépidocrocite (Schwertmann et Fechter, 1994). La présence de gœthite est validée par les observations de couleur des sols (chapitre 2 de la partie II) et avec les données acquises par diffraction des rayons X (chapitre 2, page 64). Elle est aussi cohérente avec l'interprétation des diagrammes pH-Eh critiques. Les indices de saturation de la sidérite et de la gœthite varient parallèlement aux teneurs en Fe^{2+} de la solution. Ceci tend à montrer que ces deux phases contrôlent la teneur en fer dissous.

Afin de confirmer cette analyse, des tests d'équilibre sont réalisés. Quatre phases minérales sont choisies pour leur importance dans le milieu. Les variations des indices de saturation de toutes les fougérites étant comparables, seule la fougérite carbonatée F1 a été choisie pour les tests. Sidérite, gœthite et sulfure de fer amorphe sont également pris en compte. L'indice de saturation de ces phases est analysé en fonction du pH, du pe et de log(Fe(II)) (figure 5.8). L'indice de saturation de la sidérite est constant sur une large gamme de pH et de log(Fe(II)) et reste proche de 0. L'indice de saturation de la gœthite varie avec une amplitude plus importante autour de 0. Ceci montre que la sidérite et dans une moindre mesure la gœthite sont susceptibles de contrôler la teneur en Fe^{2+} dans la solution.

Le 11/10/2002, après un orage de soixante millimètres, l'entrée d'oxygène dans le milieu entraîne la précipitation des oxydes de fer. En particulier, pendant la période oxydée, Fe^{3+} précipite avec Fe^{2+} et Mg^{2+} jusqu'à ce que la quantité de Fe(III) atteigne une limite au-delà de laquelle la fougérite se réorganise sous la seule forme de gœthite (Bourrié et al., 2004).

Des sulfures de fer amorphes sont susceptibles de précipiter lors de la période de fortes concentrations en HS^- de juillet 2003.

En conclusion, il n'existe pas un contrôle permanent de la teneur en Fe^{2+} en solution par une seule phase : la solution est **momentanément** à l'équilibre avec certaines phases, comme la sidérite et la gœthite.

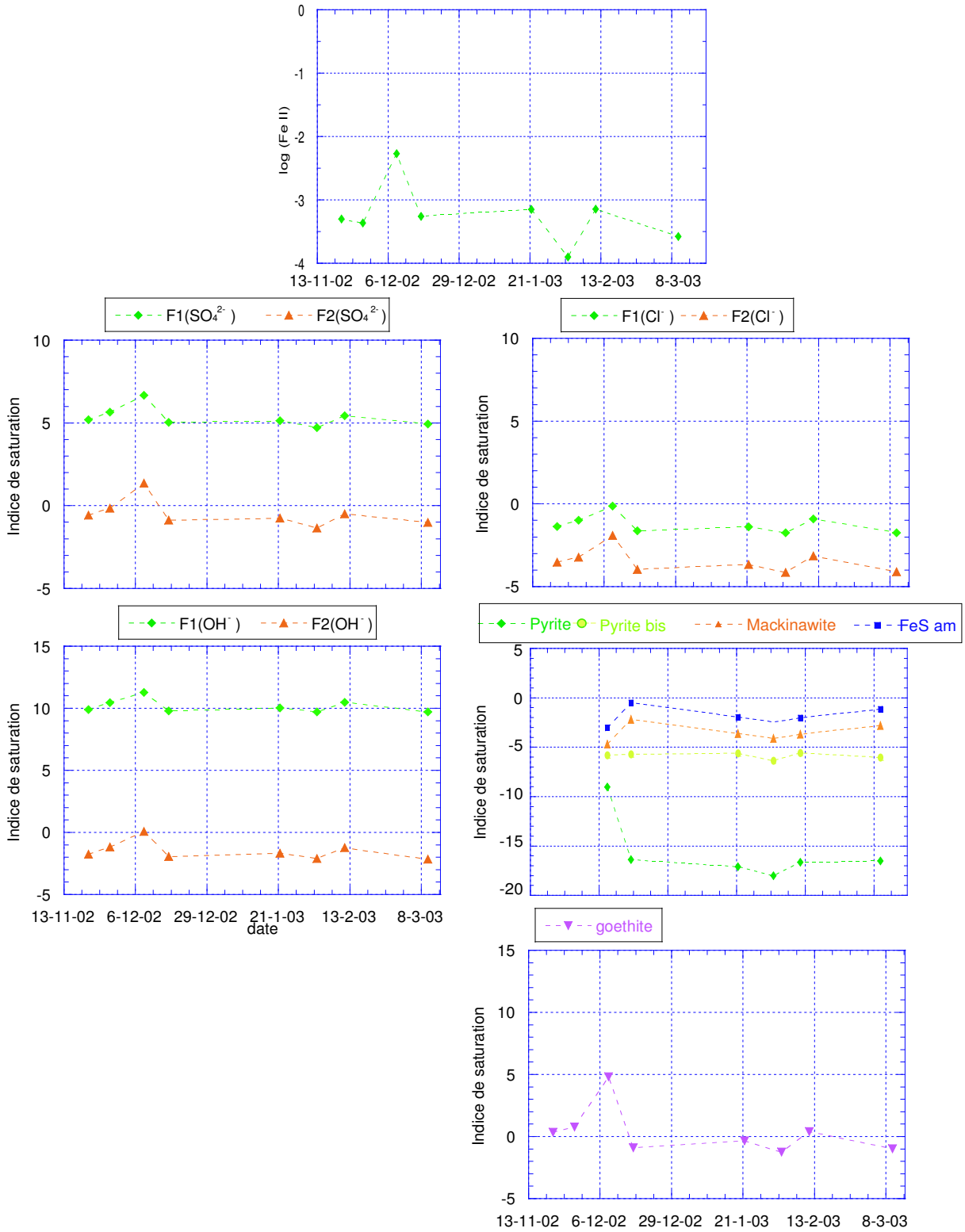

FIG. 5.6 – *Dans la nappe de la friche, indice de saturation des phases minérales ferrifères, soufrées à 1,1 mètre de profondeur en 2002 et 2003.*

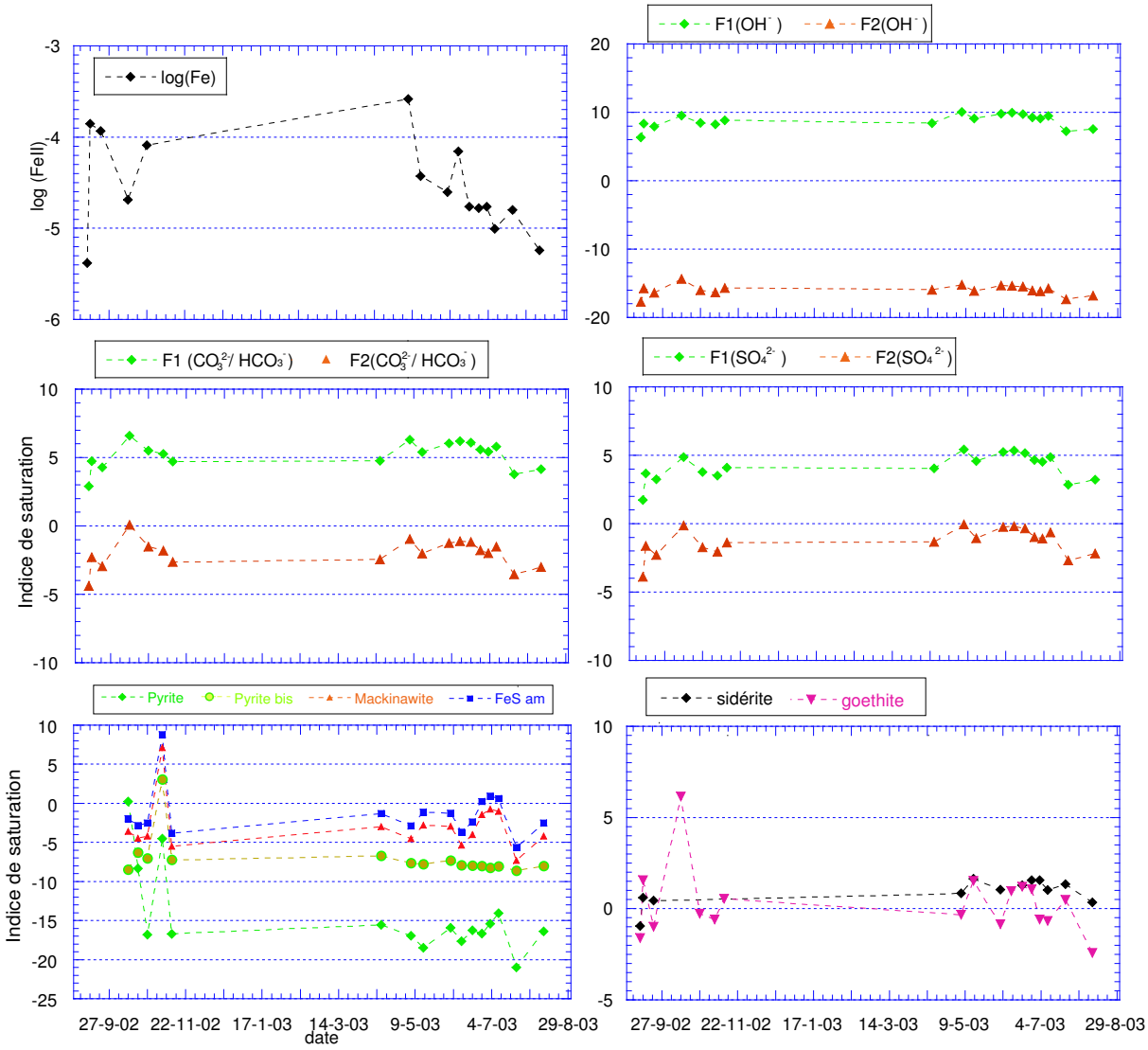

FIG. 5.7 – *Dans la nappe superficielle de la rizière à 1,1 et 1,6 mètre de profondeur, indice de saturation des fougérites 1 et 2 avec les anions* HCO_3^-/CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, OH^- *en 2002 et 2003 ainsi que des phases soufrées, de la goethite et de la sidérite.*

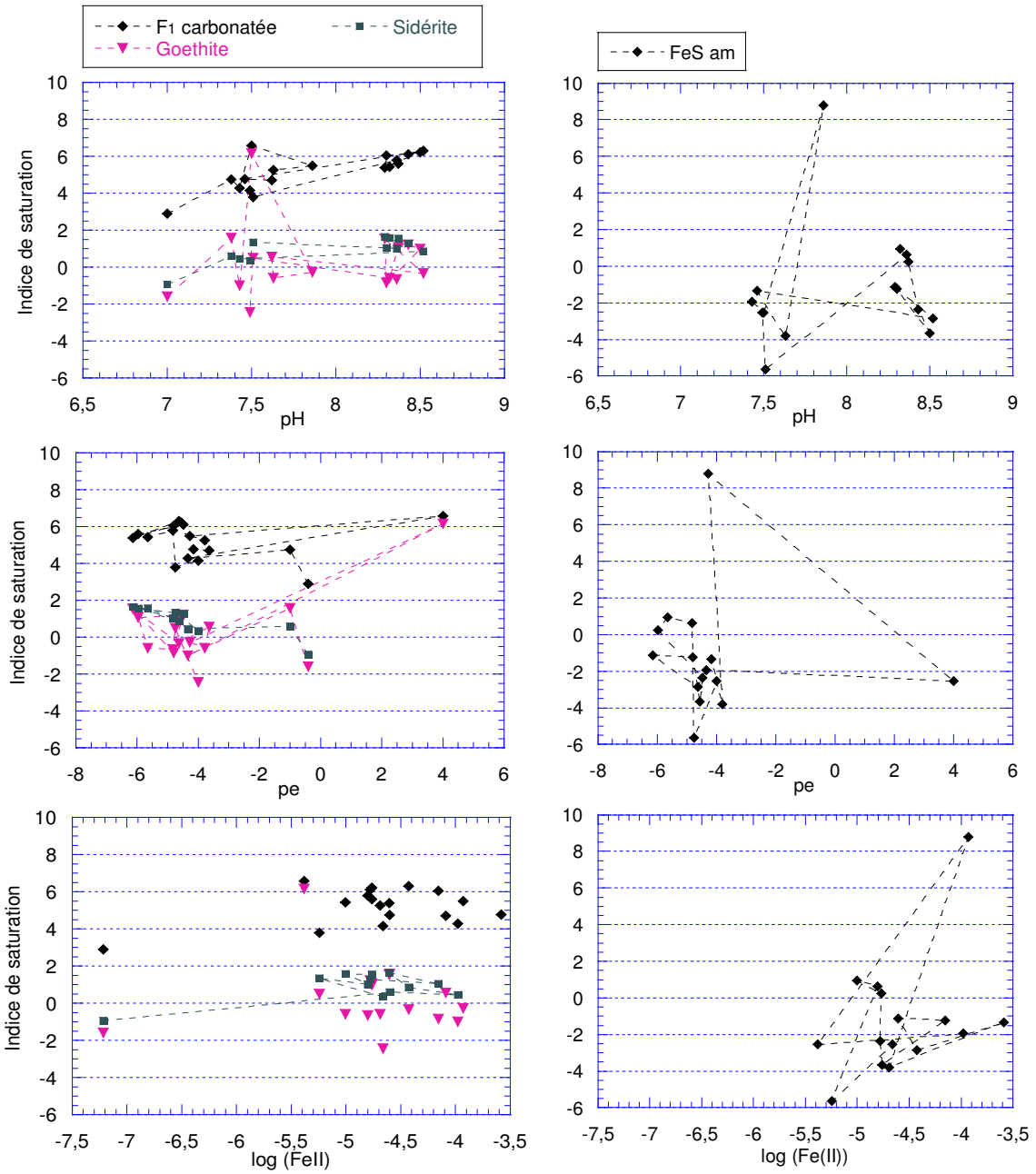

FIG. 5.8 – *Dans la nappe superficielle de la rizière, tests des équilibres en fonction du pH, du pe et de log(Fe(II)) pour les phases fougérite 1 HCO_3^-/CO_3^{2-}, gœthite, sidérite et sulfures de fer amorphe.*

5.3.3 Accumulation d'éléments métalliques sous la semelle de labour

La saturation de la solution par rapport aux espèces manganésifères n'a pas été étudiée. Cependant, le fer et le manganèse ayant des comportements proches, les conditions physico-chimiques permettant la précipitation d'oxydes de fer permettent également celle des oxydes de manganèse dans l'horizon d'accumulation.

En période de haut niveau piézométrique et en l'absence d'irrigation en surface, les conditions réductrices régnant dans la zone saturée induisent des teneurs importantes en fer et manganèse dissous (cf figure 2.5 page 119), qui proviennent de la dissolution des oxydes de fer et de manganèse de l'horizon d'accumulation.

En période irriguée, la gœthite, la sidérite, les sulfures de fer amorphes mais aussi probablement d'autres phases ferrifères ou manganésifères amorphes s'accumulent dans la zone saturée de la nappe entre 50 et 110 cm de profondeur. Ceci contribue donc à créer un horizon d'accumulation en fer, manganèse et éléments traces métalliques entre 50 et 110 cm. Ce phénomène se produit chaque année d'irrigation depuis trente ans.

En période non irriguée, les conditions oxydantes dominent au-dessus de la zone saturée de la nappe en particulier en période de bas niveau piézométrique. De plus, les fortes pluies introduisant de l'oxygène dans le milieu favorisent la précipitation d'oxydes dans la zone de battement de la nappe entre 80 et au moins 160 cm de profondeur. En conséquence, les oxydes sont favorisés.

Chaque année, une nouvelle génération d'oxydes est créée, susceptible de précipiter en couche autour de nucleus comme des particules argileuses. Ce stock alimenté annuellement constitue probablement le compartiment labile à l'origine de la grande quantité de fer et de manganèse après seulement 3 heures de réduction par le dithionite à 50 et 80 cm de profondeur (11 et 20 % pour le fer et 19 et 45 % pour le manganèse (tableau 3.4 page 85)).

Les oxydes présents dans la zone de battement de la nappe sont susceptibles d'être dissous en période non irriguée en raison des conditions réductrices qui règnent dans les eaux. Un front d'oxydo-réduction est donc crée par l'irrigation, soumis à une évolution annuelle selon les pratiques culturales.

5.3.4 Cas de l'horizon hydragrique de la rizière

Pendant toute la période irriguée, la solution est sur-saturée par rapport à la fougérite-OH^-, la fougérite-HCO_3^-/CO_3^{2-} et la fougérite-SO_4^{2-}, avec toujours une grande dispersion des mesures. Il n'est pas possible de conclure sur un contrôle de la teneur en fer dissous par les fougérites. Le pôle de fer-manganèse-magnésium très labile mis en évidence par les extractions sélectives est probablement la phase contrôlant le teneur en fer, en manganèse et en magnésium dans les eaux (cf section 3.2 page 84). Des particules de très petite taille soumises alternativement à des périodes aérobie et anaérobie se dissolvent et précipitent. Ces conditions d'alternance pourraient empêcher la formation de particules de plus grande taille. La présence éventuelle de silicium pourrait aussi interrompre la croissance du cristal.

La sur-saturation de la solution par rapport à la gœthite décroît d'avril à mi-juin (figure 5.9). Cet oxyde de fer, qui s'est formé pendant la période aérobie hivernale et printanière, à la faveur de conditions oxydantes, se dissout progressivement dans un milieu de plus en plus réducteur. La solution est à l'équilibre avec la sidérite. La teneur en fer dissous dans la solution du sol augmente tandis que la saturation de la solution

diminue par rapport à la gœthite et augmente par rapport à la sidérite. Cette dernière semble contrôler la teneur en Fe(II) dans le milieu car l'indice de saturation est proche de 0, constant sur une large gamme d'activité de Fe^{2+}, de pH et de pe (figure 5.10).

La solution est sous-saturée par rapport aux phases soufrées. Les concentrations en soufre sont insuffisantes pour que les sulfures de fer jouent un rôle thermodynamique. Le sulfure de fer amorphe ne contrôle pas la teneur en Fe^{2+} du milieu (figure 5.10).

Du 19/07 au 02/08/04, lors de la forte acidification du milieu par le riz, la solution devient très sous-saturée par rapport à l'ensemble des phases ferrifères et soufrées. Tous les indices de saturation diminuent fortement sauf celui de la sidérite, qui ne décroît que de 3 unités. Une grande partie des phases minérales sensibles aux réactions acides est alors solubilisée. La variabilité horaire des équilibres des phases minérales ferrifères et soufrées dans la lame de submersion, le 02/09/03, est présentée dans le graphique 5.11. Les équilibres testés ne montrent pas de différence avec ceux calculés à la fin de la période culturale de la figure 5.9. Il apparaît une faible mais observable variabilité horaire qui pourrait montrer la formation quasi-instantanée de la fougérite sur une journée.

5.4 Interactions entre surface et profondeur

L'examen de la variabilité géochimique affectant les eaux de nappe montre qu'il est nécessaire de comprendre le système carbonaté et toutes les réactions acides-bases qui s'y rattachent. L'accent est mis sur les phases solides calcite, dolomite, gypse et chlorure de sodium, d'abord dans la solution du sol de l'horizon hydragrique puis dans la nappe superficielle à 1,6 m de profondeur. L'objectif est de montrer quelles sont les interactions entre les deux systèmes et comment les processus physico-chimiques sont à l'origine de la "part carbonatée" de l'horizon d'accumulation, par opposition avec la "part métallique" décrite précédemment.

5.4.1 En surface dans la lame de submersion

Le pH de la solution du sol diminue tandis que la pression partielle en CO_2 augmente (figure 5.12). La solution est légèrement sous-saturée par rapport à la calcite, un peu plus relativement à la dolomite et à la magnésite. La sous-saturation de la solution s'accentue avec l'augmentation de l'alcalinité et de la pression en CO_2 (figure 5.12 b et c). Cette dernière augmente lentement d'une valeur proche de la pression atmosphérique, $10^{-3,5}$ atm, vers une valeur de $10^{-1,5}$ atm, en fonction du temps et de la température. La forte chute de pH de la période de pré-reproduction du riz entraîne une sous-saturation prononcée de la solution par rapport aux trois phases. La solubilisation de la dolomite, observée aux Rayons X, fournit du magnésium, élément nutritif du riz. A l'échelle horaire, les mesures du 2/09/03 montrent des indices de saturation équivalents à ceux d'août 2004 (figure 5.12 d et e). Ils varient très peu dans la journée car les teneurs en éléments sont constantes. En revanche, les variations de concentrations étant très importantes le 16/06/04, avec des maxima nettement supérieurs à ceux du 2/9/03, les variations de l'indice de saturation seront plus fortes. Ceci permet donc de mettre en évidence la précipitation/dissolution de phases minérales à haute fréquence.

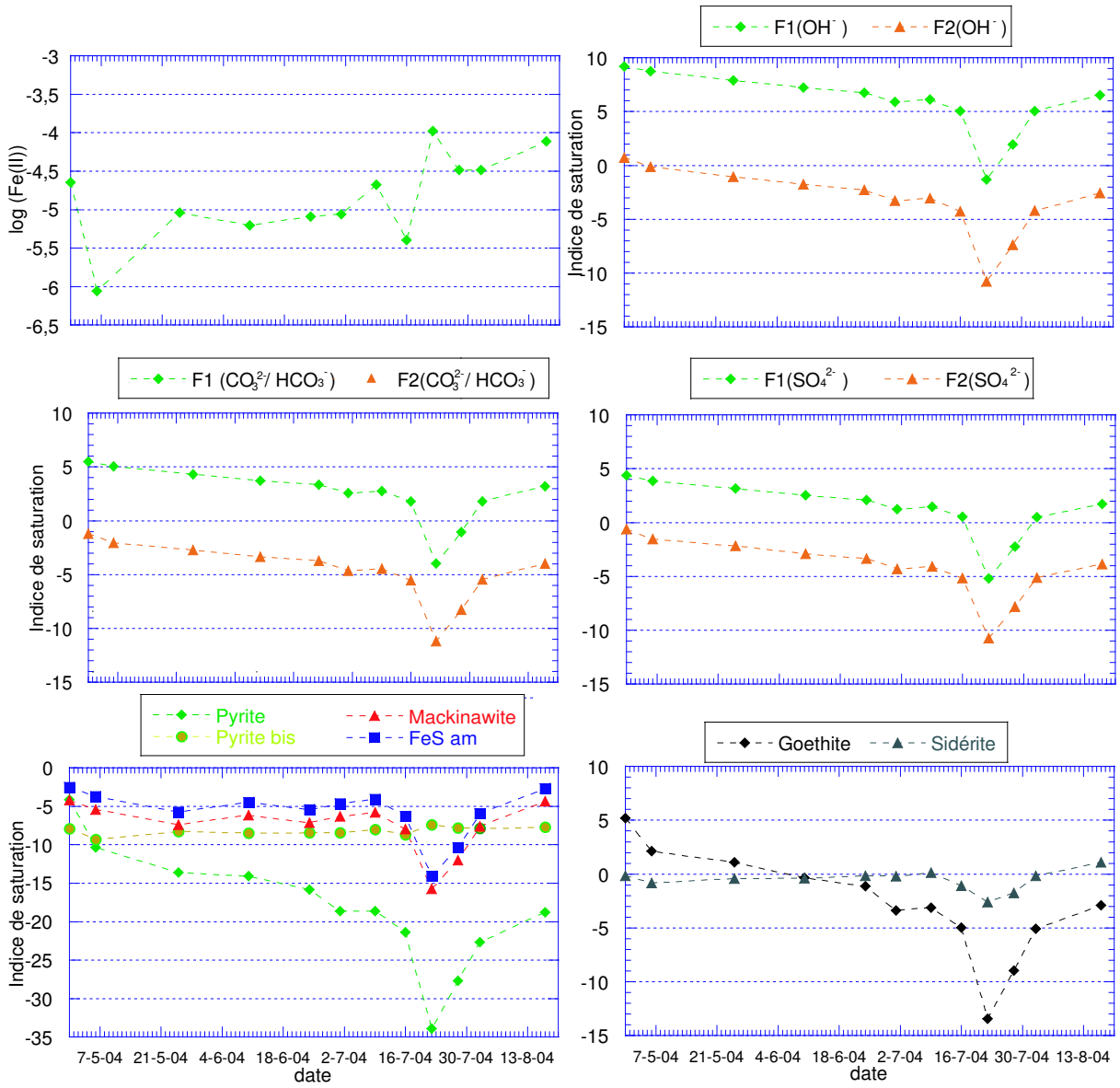

FIG. 5.9 – *Dans la lame de submersion de la rizière, indice de saturation des fougérites 1 et 2 avec les anions* HCO_3^-/CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, OH^- *en 2004 ainsi que de la gœthite, des phases soufrées et de la sidérite.*

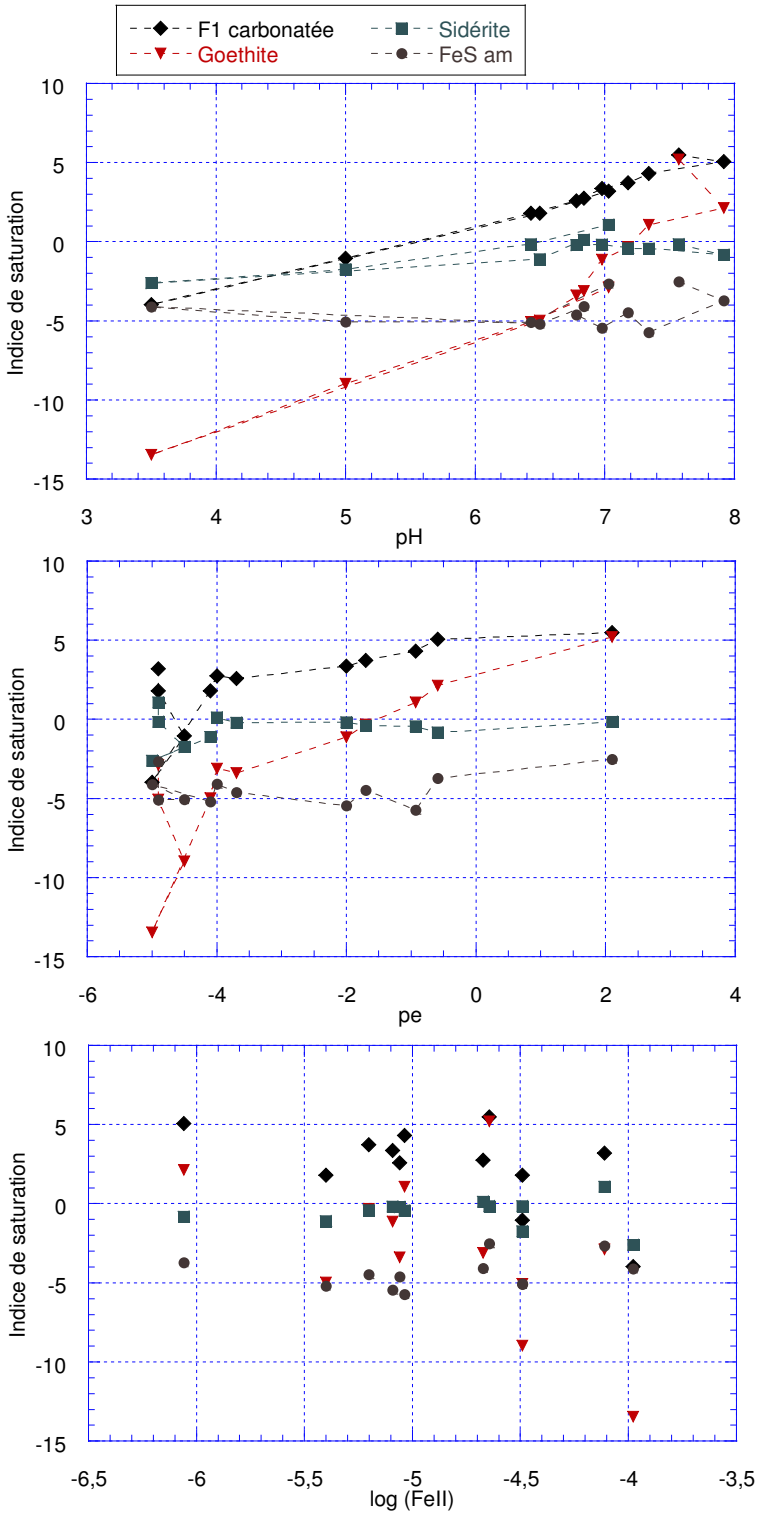

FIG. 5.10 – *Dans la lame de submersion de la rizière, tests des équilibres en fonction du pH, du pe et de log(Fe(II)) pour les phases fougérite 1 HCO_3^-/CO_3^{2-}, gœthite, sidérite et sulfures de fer amorphe.*

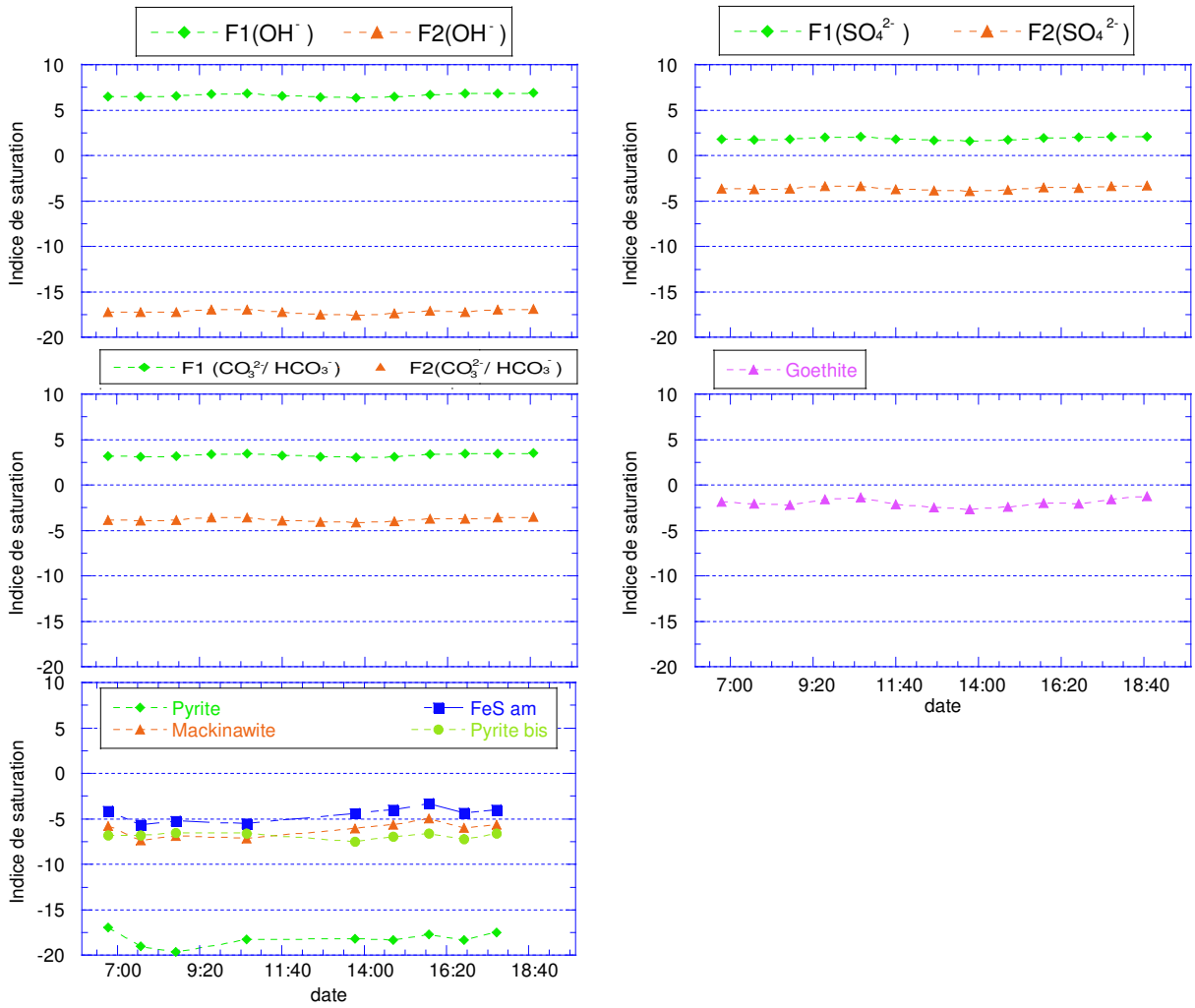

FIG. 5.11 – *Dans la lame de submersion de la rizière, variabilité horaire de l'indice de saturation des phases minérales ferrifères et soufrées le 2/9/2003.*

5.4.2 En profondeur dans la nappe superficielle

Modification des conditions physico-chimiques de la nappe superficielle par les eaux d'irrigation

Les eaux de surface influent sur la composition des eaux en profondeur par infiltration ou circulation d'eau dont la pCO_2 varie. Dans le chapitre 1.4, l'évolution de la pCO_2 dans la nappe en profondeur a été décrite (figure 3.5 page 134), montrant que le front d'humectation se mélange progressivement avec les eaux de nappe pour d'abord causer une diminution de la pCO_2 puis une augmentation en fonction du temps. Cette variation de la pCO_2 résulte du mélange d'eaux qui ont suivi deux voies de circulation différentes : les eaux s'infiltrant depuis la surface et les eaux circulant latéralement depuis les canaux de drainage. La pCO_2 n'est pas mesurée mais elle est probablement proche $10^{-3,5}$ atm puisqu'elles sont en contact avec l'atmosphère dans les canaux de drainage.

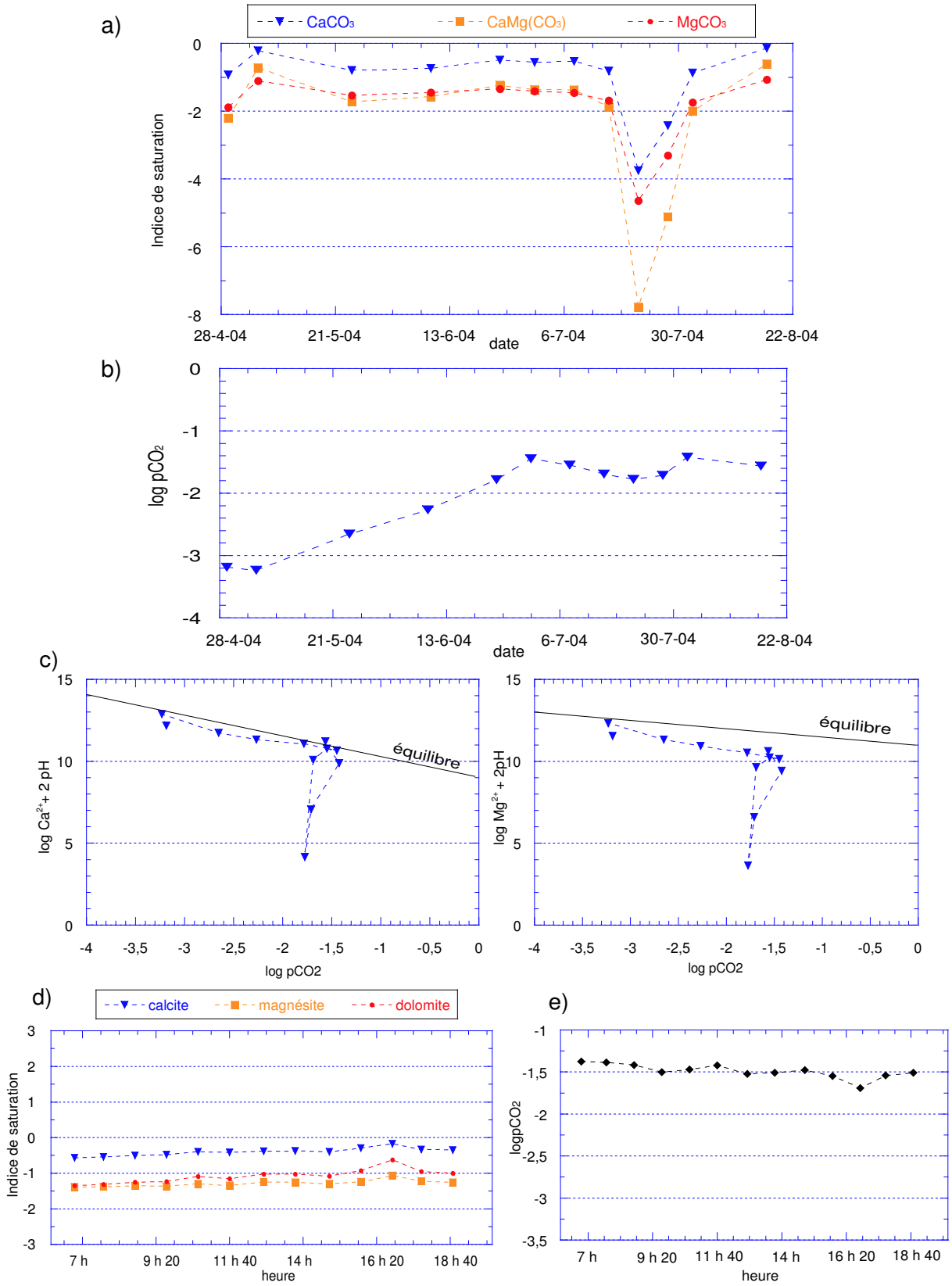

FIG. 5.12 – *a) Evolution de la saturation des eaux de la lame de submersion par rapport à la calcite, la dolomite et la magnésite. b) pCO_2 en fonction du temps c) Evolution de la saturation des eaux par rapport à la calcite et à la magnésite en fonction de la pCO_2. d) Le 2/09/03, évolution de la saturation des eaux de la lame de submersion par rapport à la calcite, la dolomite et la magnésite. e) pCO_2 en fonction du temps.*

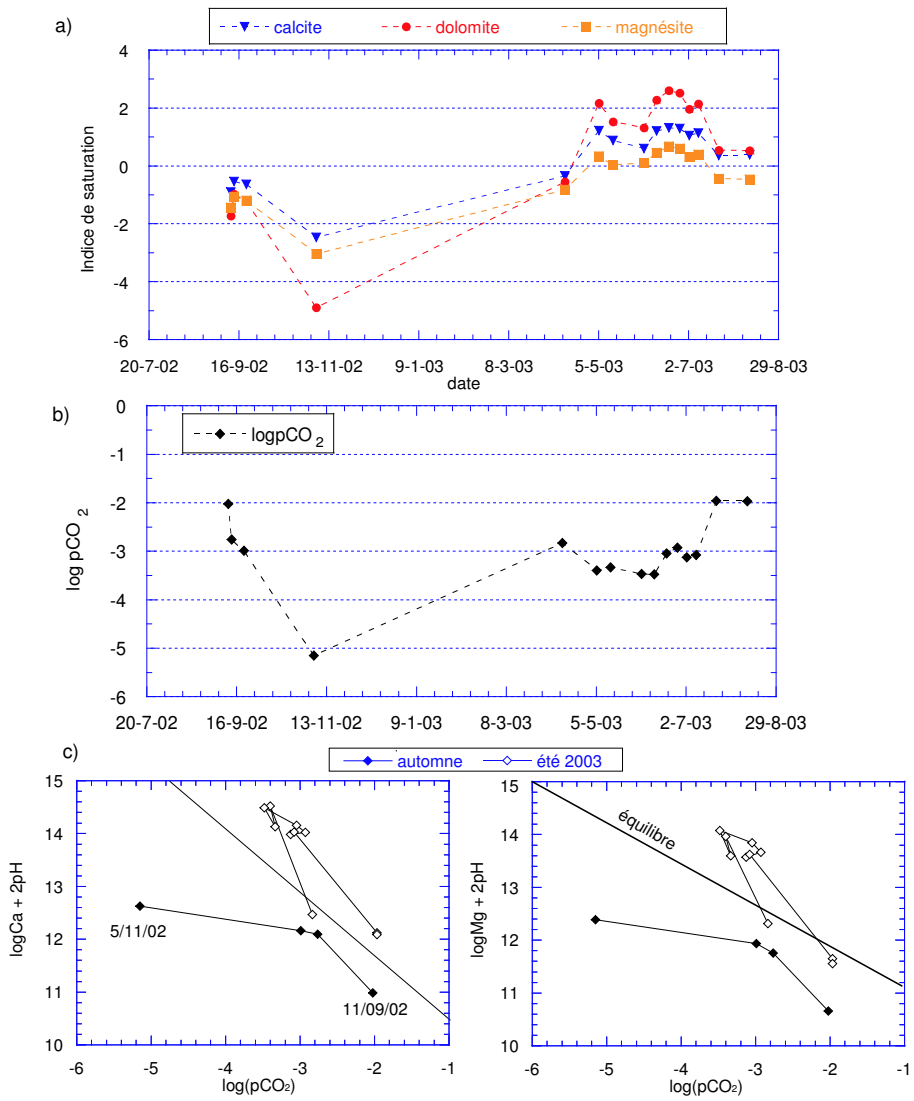

FIG. 5.13 – *a) Evolution de la saturation des eaux de la nappe de la rizière en automne 2002 et été 2003 par rapport à la calcite, la dolomite et la magnésite. b) pCO_2 en fonction du temps et c) Evolution de la saturation des eaux en fonction de pCO_2.*

Calcite

Durant l'automne 2002, le système non perturbé est défini avec une pCO_2 de $10^{-2,8}$ atm. Les solutions de la nappe sont sous-saturées par rapport à la calcite (figures 5.13 et 5.14). A partir de la mise en eau, les eaux de la nappe évoluent vers une solution sursaturée par rapport à la calcite. Celle-ci semble revenir à l'équilibre fin juillet avec une diminution de l'activité du calcium. La figure 5.13 présente les mêmes solutions de la nappe superficielle, cette fois évoluant en fonction du temps, pour la calcite, la magnésite et la dolomite. L'évolution se fait en quatre phases : (1) passage de la sous-saturation à la sursaturation, (2) diminution de la sur-saturation, (3) augmentation de la sur-saturation, (4) décroissance vers l'équilibre. Les étapes (1), (3) et (4) ont été observées en laboratoire par Lafon (1990), montrant la dissolution congruente, la précipitation puis l'arrivée à l'équilibre de calcite magnésienne provenant de la dissolution de tests d'oursins. Dans le cas de la nappe de la rizière, ceci montre que différentes générations de calcite précipitent, avec nucléation, croissance cristalline puis dissolution, suivie d'une

reprise de la croissance. Les étapes (1) et (4) se font avec une augmentation de la pCO_2 tandis que (2) et (3) se font avec une diminution de la pCO_2 (figure 5.13). L'irrigation entraîne donc un enrichissement du sol en carbonate de calcium. Ceci explique donc les trois observations pédologiques du chapitre 2 :

- la teneur en calcium mesurée sur la fraction totale du sol dans la zone située en 50 et 110 cm est la plus importante de tout le profil (figure 2.13 page 67) ;
- le taux de $CaCO_3$ mesuré après décarbonatation entre 50 et 110 cm de profondeur (zone 2 de la figure 2.6 page 60) est aussi le plus fort de tout le profil ; ces carbonates précipitent d'ailleurs essentiellement autour de nucleus formés par les argiles, formant de petites particules ; en effet, la fraction argileuse atteint 20 % dans la rizière après décarbonatation, tandis qu'elle n'est que d'environ 5 % dans les échantillons bruts ;
- la présence de calcite déterminée par la diffraction des rayons X.

Par ailleurs, la calcite contrôle la teneur en calcium dissous dans les eaux de nappe (figure 5.15).

Dolomite

Le cas de la dolomite est similaire à celui de la calcite. La solution de la nappe en profondeur est sur-saturée par rapport à la dolomite (figure 5.13, a) en période irriguée. La précipitation de dolomite dans l'horizon 50-110 cm est validée par la diffraction des rayons X (figure 2.10). Elle est à l'origine de l'enrichissement en magnésium mesuré sur la phase solide (figure 2.13). La teneur en magnésium est contrôlée par la précipitation et la dissolution de la dolomite (figure 5.15).

Il est également envisageable que la calcite précipite avec une certaine proportion de magnésium, celui-ci étant en quantités non négligeables dans la solution. Cependant, la diffraction des rayons X n'a révélé aucune calcite magnésienne. Il est donc pensable que la quantité de magnésium susceptible de précipiter dans la calcite est de l'ordre de quelques pour cent, n'affectant ni la cristallisation du minéral, ni sa solubilité.

En conclusion, l'irrigation a un impact important sur la mobilité des éléments calcium, magnésium et carbonates. Elle influe sur la pédogenèse en causant la création d'un horizon d'accumulation carbonaté.

Gypse

Les solutions de la nappe de la rizière sont sous-saturées par rapport au gypse (figure 5.14). Celles d'automne 2002 évoluent selon une droite très proche de celle de $(Ca^{2+}) = (SO_4^{2-})$. Celle-ci relie le prélèvement du 11/09/02 après l'orage provenant d'une solution très diluée, aux points de novembre 2002. Les eaux de nappe de l'été 2003 partent d'une zone à activités fortes correspondant à celle de l'automne 2002 vers une zone à activité moindre correspondant à celle des eaux de la lame de submersion. Les eaux sont plus éloignées de la première bissectrice et toujours sous-saturées par rapport au gypse. Un nuage de point relie les solutions "concentrées" à l'eau d'irrigation. L'irrigation induit ici une simple dilution de la solution du sol avec l'eau d'irrigation.

Chlorure de sodium

Les solutions de l'automne 2002 évoluent le long d'une droite passant par un point d'intersection avec la première bissectrice le 11/09 et allant vers un domaine où l'acti-

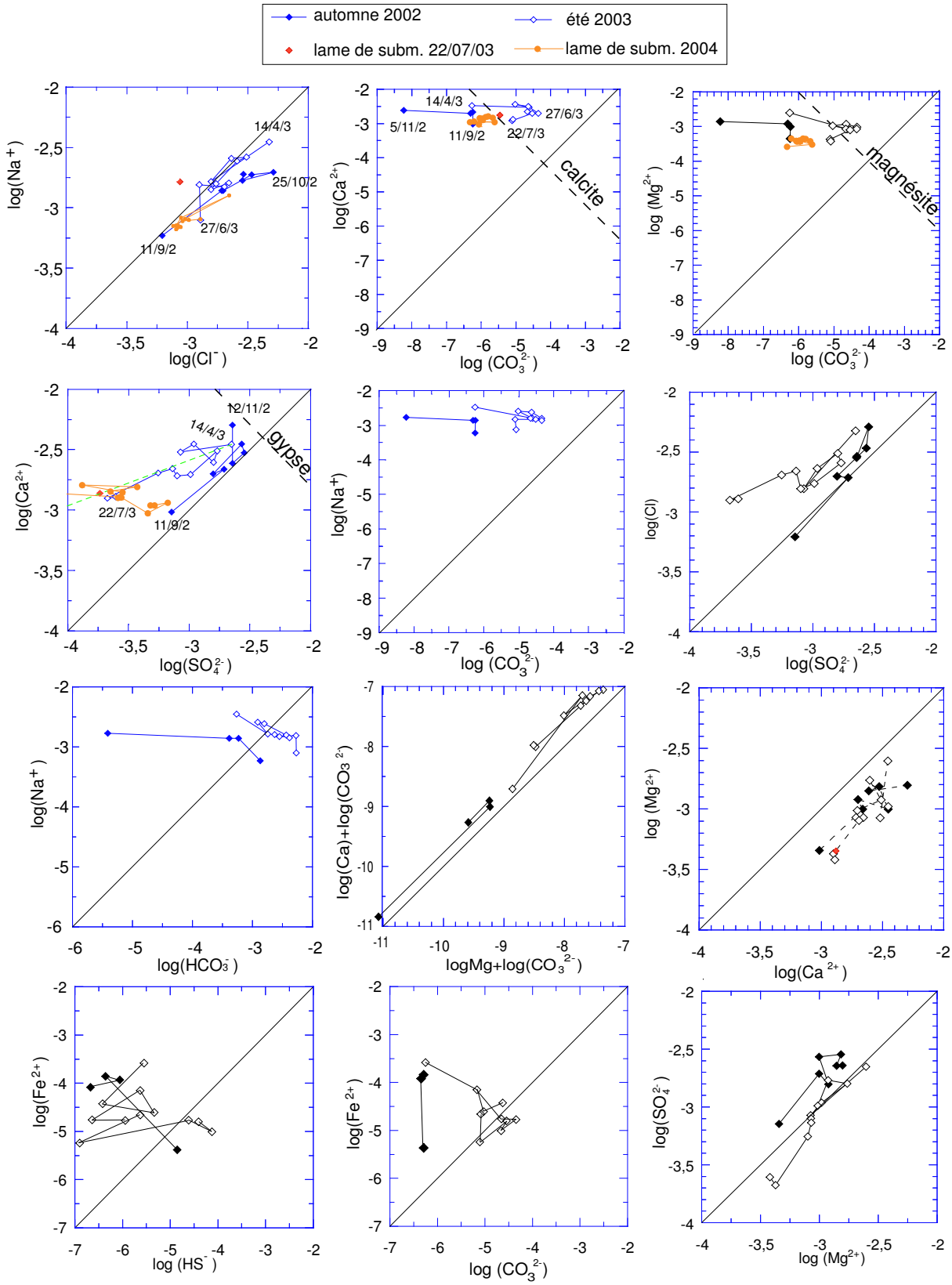

FIG. 5.14 – *Logarithmes des activités de couples d'éléments calculés pour les eaux de la nappe de la rizière en automne 2002 et été 2003, ainsi que pour les eaux de la lame de submersion en 2004.*

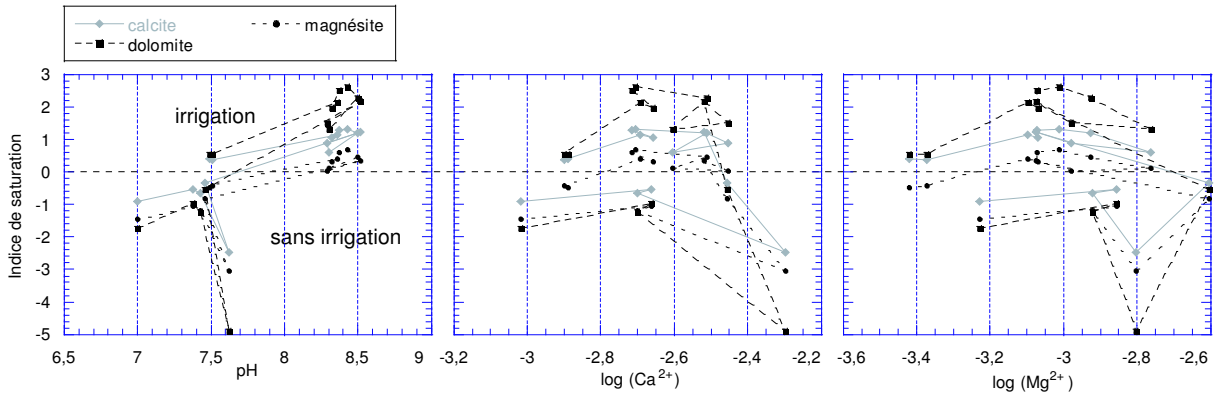

FIG. 5.15 – *Variation de l'indice de saturation de la calcite et de la dolomite en fonction du pH et du log de l'activité de l'ion calcium et magnésium.*

vité du chlorure augmente plus vite que celle du sodium (figure 5.14). Il semble donc qu'il y ait une autre source de chlorure que la dissolution du chlorure de sodium dans la solution, comme ceci a été avancé dans le chapitre 1.4 section 2.2.1. Ceci n'est pas surprenant car les eaux de mer sont voisines. Les eaux de l'été 2003 sont alignées le long de la première bissectrice, où $(Na^+) = (Cl^-)$, avec des activités décroissantes. Elles partent d'un pôle concentré originel (14/04/03) vers un pôle constitué par l'eau d'irrigation, montrant l'impact de l'irrigation. Les solutions sont sous-saturées par rapport à la halite.

5.4.3 Synthèse

Les phases minérales comme les oxydes de fer et de manganèse ainsi que les carbonates de calcium et de magnésium, dans la zone saturée du sol en période irriguée, précipitent entre 40 et 120 cm de profondeur. En période non irriguée, les conditions physico-chimiques sont propices à la dissolution de ces phases en profondeur. Parallèlement, la zone d'oxydo-réduction se développe en fonction des conditions du milieu et des battements de la nappe. Une représentation schématique du milieu est montrée dans la figure 5.16. 5.16). Pour reprendre la notion de sous-ensemble variant et invariant (cf chapitre 1.4 page 136), il apparaît que des phases solides précipitent en période irriguée mais :

- des phases comprenant les éléments fluor, sodium, calcium, manganèse, aluminium, cuivre, zinc et fer ne sont pas dissoutes pendant les 6 mois de période hivernale ;
- les phases comprenant les éléments magnésium, potassium, chlorure et sulfate sont dissoutes après 6 mois d'hiver ;
- les phases contenant du calcium et du magnésium, du manganèse et du fer c'est-à-dire les éléments majoritairement constitutifs de l'horizon d'accumulation sont dissoutes de façon importante après 19 mois de période non irriguée.

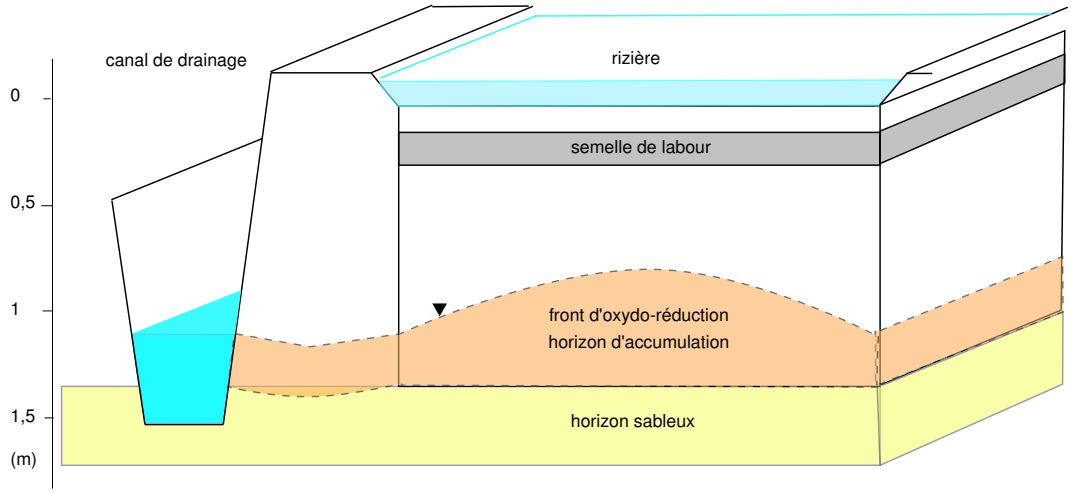

FIG. 5.16 – *Organisation spatiale du front d'oxydo-réduction en période irriguée dans une rizière. La coupe passe à mi-largeur de la parcelle et le dôme du front d'oxydo-réduction est représenté en coupe.*

Les 19 mois nécessaires à la solubilisation du calcium, fer et manganèse s'expliquent, non pas par la cinétique de dissolution des carbonates et des oxydes, mais plutôt par l'ampleur des battements de la nappe. En effet, en période irriguée, les précipitations se produisent de 40 à 120 cm de profondeur. La dissolution de ces phases n'a lieu qu'en période non irriguée, lorsque le niveau piézométrique des eaux de nappe réduites est compris entre 40 et 120 cm. Ce sont les mouvements verticaux de la nappe qui homogénéisent la solution du sol. En période de haut niveau piézométrique, souvent en automne et en hiver, la solution s'enrichit localement en éléments et en période de bas niveau piézométrique, la solution est homogénéisée et concentrée plus en profondeur, durant le printemps et l'été d'une année sans irrigation.

En regardant plus en détail, il apparaît que le niveau piézométrique de la nappe n'est jamais supérieur à 80 cm et que les teneurs en éléments dans le solum montrent une faible décroissance à cette profondeur (cf figure 2.13 et 2.14 page 67), signifiant que l'horizon d'accumulation est affecté de dissolution en particulier à partir de 80 cm de profondeur.

5.5 Altération du sol par la plante

La plante cultivée de façon intensive depuis trente ans consomme des éléments nutritifs. Ceci conduit à un appauvrissement généralisé en éléments dissous dans la solution du sol de l'horizon cultivé (cf chapitre 2).

Au pas de temps hebdomadaire ou horaire, les variations des teneurs en éléments dans la solution du sol en surface sont liées aux prélèvements par les plantes mais aussi à l'évolution de la phase solide selon les conditions physico-chimiques de précipitation et de dissolution (chapitre 4 page 173). La conductivité électrique est principalement liée à la teneur en calcium, magnésium et potassium. L'augmentation matinale de ce paramètre découlerait de l'altération de phases minérales par réaction acide générée par les produits excrétés par les organismes. La diminution qui s'ensuit dans la journée résulterait de la consommation des ions nutritifs.

Durant sa période pré-reproductrice, le riz contribue à l'acidification forte du milieu,

le pH de la solution du sol proche de 7 passant à une moyenne de 4 pendant 14 jours (cf chapitre 4 page 156). Cette forte acidification cause la solubilisation de nombreuses phases solides du sol par dissolution acide.

Le premier compartiment subissant cette dissolution est la gangue d'oxydes de fer voire de manganèse précipités autour des racines (Ponnamperuma, 1972). Ces oxydes de fer ont précipité en adsorbant d'autres éléments métalliques traces (Collectif, 1998). Fer, manganèse, cuivre et zinc sont autant d'oligo-éléments pour la plante (Dobermann et Fairhurst, 2000). La dissolution de ces phases solides rend ainsi phytodisponibles une grande quantité d'éléments.

Le second compartiment affecté est le stock de minéraux du sol, de degré d'altérabilité divers. Les phases les plus altérables sont d'abord dissoutes. Ceci concerne les carbonates de calcium, de magnésium (figure 5.12). Ensuite viennent les argiles et les hydroxydes. L'acidification peut ainsi aboutir à une perte d'éléments nutritifs avec baisse de la fertilité réelle (Collectif, 1998).

La dissolution de chacun de ces compartiments contribue à l'augmentation de la teneur en fer et manganèse dissous dans les eaux de nappe en août 2004 (cf figure 4.3 page 148).

5.6 Les argiles dans le milieu rizicole

Dans le cas des argiles, la forte acidification permet l'échange des cations saturant leur capacité d'échange par les protons. La désaturation des argiles conduit à leur altération. En surface, la solution apparaît sur-saturée par rapport à la gibbsite, la kaolinite, la chlorite magnésienne et aux micas potassiques, hormis pour la période de forte acidification de juillet (figure 5.17). La solution est à l'équilibre avec l'illite et les feldspaths potassiques. L'illite, qui est l'argile la plus représentée, contrôle probablement la teneur en silice dissoute dans la solution du sol. La faible variation de l'indice de saturation des argiles est expliquée par les prélèvements par la plante. En effet, les teneurs en silicium varient beaucoup entre des valeurs maximales et minimales (1 figure 5.17). Le riz prélève le silicium selon ses besoins. Ceci explique la grande variabilité de log H_4SiO_4 alors que le log Al^{3+} + 3 pH est peu variable hors période de forte acidification (1, figure 5.17).

Une fois le pH de la solution revenu à des valeurs proches de 7, des précipitations de phases minérales peuvent se produire car les prélèvements de la plante sont alors extrêmement réduits tandis que la solution du sol s'enrichit en éléments dissous. Une vidange de la parcelle intervient parfois à cette même époque, conduisant au départ des parcelles de grandes quantités d'éléments dissous voire particulaires. Le sol est alors fortement appauvri, et la quantité d'élément nutritifs évacuée est "perdue" pour les plants de l'année suivante. Cependant, l'évaporation naturelle de l'eau d'irrigation est parfois préférée à la vidange (X. Guillot, comm. pers.).

Dans les conditions cinétiques camarguaises, la précipitation d'argiles est peu probable. D'après les observations minéralogiques, les teneurs en argiles dans le sol de surface de la rizière sont de 22 % malgré l'entrée probablement importante dans la parcelle par l'eau d'irrigation. Les premiers centimètres du sol de la rizière contiennent une plus forte teneur en kaolinite, chlorite et illite par rapport à la friche. Si les argiles étaient originellement présentes en quantités équivalentes dans les deux sols, alors la différence des teneurs est liée aux entrées de particules par l'eau d'irrigation dans la rizière. Parallèlement, bien que smectites et interstratifiés illite/smectites soient appor-

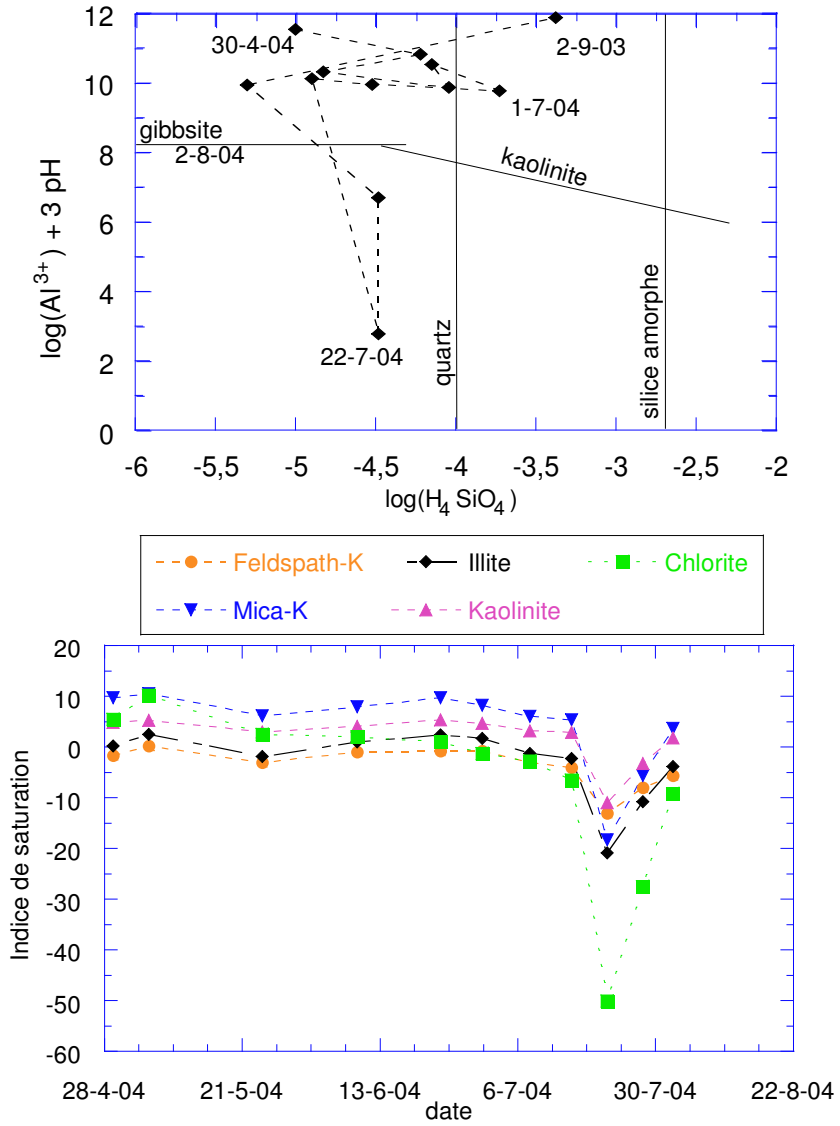

FIG. 5.17 – *1) Evolution de la saturation des eaux par rapport à la gibbsite et à la kaolinite, 2) Evolution de la saturation des eaux par rapport au feldspath potassique, mica potassique, illite, chlorite magnésienne et kaolinite dans la solution du sol.*

tés par l'eau d'irrigation, leur faible teneur dans le sol témoigne de leur dissolution, notamment pendant la période pré-reproductive (figure 5.17).

D'un point de vue agronomique, la fourniture d'argiles et de silice biogène par l'eau d'irrigation semble suffire à un bon développement du riz puisqu'aucune carence en silicium n'est notée. Cependant, si les apports se réduisaient ou si des changements dans la quantité de matières en suspension survenaient, la quantité de silice importée ne suffirait pas à satisfaire les besoins nutritionnels de la plante. Celle-ci pourrait - ou ne pourrait pas - altérer les particules argileuses les mieux cristallisées. Dans le second cas, des carences en silicium pourraient intervenir.

5.7 Conclusion

La thermodynamique d'équilibre a permis d'expliquer la précipitation de phases carbonatées et d'oxydes sous la semelle de labour.

Premier point, les oxydes de fer et de manganèse et d'éléments traces associés entre 50 et 110 cm de profondeur précipitent essentiellement en période irriguée. Ceci peut aussi se produire lors de l'entrée d'oxygène véhiculé par les pluies en période non irriguée de bas niveau piézométrique. Dans ce cas, le système géochimique est perturbé, les équilibres sulfate/sulfure sont déplacés vers la production de sulfures en période irriguée. Le pouvoir tampon du sol ne suffit pas à atténuer les variations d'acidité dans le milieu ; les réactions d'oxydo-réduction sont mieux tamponnées que les réactions acide/base. Pendant certaines périodes courtes, la solution est à l'équilibre avec une phase minérale (sulfures de fer).
En revanche, les oxydes dans le sol peuvent être partiellement dissous en période de haut niveau piézométrique durant une culture sèche, avec la remontée d'eaux réductrices. Une zone d'oxydo-réduction se développe dans la zone de battement de la nappe.

Deuxième point, les carbonates de calcium et de magnésium précipitent en période irriguée entre 40 et 120 cm de profondeur. Calcite et dolomite contrôlent les teneurs en calcium des eaux de nappe, dolomite et magnésite les teneurs en magnésium. Chaque année depuis trente ans, cet horizon se développe et s'enrichit en calcium, magnésium, fluor, sodium, zinc et cuivre.

Une période hivernale sans irrigation de l'hiver, entraîne une dissolution des phases minérales néoformées pendant la période irriguée, causant la solubilisation des éléments magnésium, potassium, chlorure et sulfate. Une période plus longue de 19 mois sans irrigation est nécessaire pour solubiliser le calcium, le magnésium, le fer et le manganèse en particulier.

L'impact de la plante sur la phase solide de l'horizon de labour est montré. La forte acidification du milieu (pH 4 pendant 14 jours) cause une forte dissolution de phases minérales, argiles inclues.

Un contrôle de la teneur en Fe^{2+} par les fougérites ne peut pas être mis en évidence dans l'horizon de surface de la rizière. Les teneurs en Fe^{2+}, manganèse et magnésium dissous ne semblent pas contrôlées par une phase connue.

Quatrième partie

Conclusions générales

Chapitre 1

Conclusions générales

Le thème de ce travail, la mobilité des éléments dans les sols en fonction des alternances aérobiose/anaérobiose, a nécessité tout d'abord une définition du contexte hydrogéologique. Grâce aux méthodes géophysiques, deux unités sédimentaires auxquelles appartiennent les différents solums et les eaux de nappes analysés sont distinguées : le paléochenal, ancien lit du Rhône, et l'encaissant. L'analyse pédologique et l'étude physico-chimique des eaux de nappe peuvent alors s'inclure dans un cadre géographique et géomorphologique bien déterminé.

1.1 Hydrogéologie et pédologie dans le paléochenal du Rhône

A l'échelle régionale, les domaines rizicoles s'étendent sur les anciens lits et bourrelets alluviaux du Rhône, seuls reliefs de la Moyenne Camargue. Situé au nord-ouest de l'étang de Vaccarès, le paléochenal de Saint-Ferréol creuse son lit dans l'encaissant, de largeur et de profondeur maximales respectivement de 500 et 15 mètres. A partir du XVeme siècle, ce bras du Rhône est totalement abandonné par le fleuve et, la végétation se développant, une pédogenèse à "long terme", de 600 ans, affecte les sédiments fluviatiles.

Le paléochenal constitue un aquifère de résistivité forte, indiquant des eaux faiblement minéralisées, indépendant de l'aquifère encaissant. La constance de la résistivité sur toute la profondeur du chenal indique une minéralisation homogène de l'eau (Revil et al., 2005). L'aquifère de la formation encaissante contient en revanche une nappe fortement minéralisée. Cette forte différence de salinité entre les deux nappes voisines a pour conséquence une répartition nette des zones cultivées et des zones non cultivées. La plupart des parcelles cultivées se situe géographiquement à l'intérieur du chenal. Lorsque les rizières se trouvent en bordure du paléochenal, où l'épaisseur de sédiments fluviatiles est trop faible pour limiter l'intrusion des eaux salées, les sels précipitent inévitablement dans et à la surface du sol en période de culture sèche. Parmi ces sols, certains ne sont pas cultivés car ils se situent dans les zones les plus basses en altitude, où la surface piézométrique de la nappe est à moins de 50 cm de profondeur.

Tous les sols de la zone étudiée se développent sur des dépôts sédimentaires dont l'un est commun à tous : une zone sableuse présente à partir de 120 cm de profondeur. Témoin de la dernière poussée hydrodynamique du fleuve, zone de circulation préférentielle des eaux par sa texture, cette passée sableuse constitue le toit des nappes. La

circulation des eaux pluviales et d'irrigation depuis la surface vers cette zone suit deux voies :

- une voie rapide et latérale depuis les canaux de drainage à la faveur de cet horizon sableux ;
- une voie lente et à dominance verticale à travers une épaisseur de sol non saturée, à la faveur de macropores, d'anciens conduits racinaires, des parois externes de prismes structuraux.

La nappe superficielle est verticalement captive. Sa surface piézométrique peut varier entre 80 et 160 cm de profondeur. En période irriguée, la zone saturée du sol n'apparaît qu'à partir de 80 cm de profondeur tandis que la surface piézométrique se trouve à 40 cm.

Dans un milieu où les contrastes de salinité sont forts sur de petites distances, l'entrée massive d'eau douce dans le milieu, environ 17 000 m^3/ha (après soustraction de l'évapotranspiration) et la culture intensive du riz dans les sols cultivés ont des répercussions importantes sur le sol. La pédogenèse s'est grandement accélérée ces trente dernières années sous l'influence de l'irrigation des sols cultivés. L'effet de l'irrigation est mis en évidence dans le sol d'une friche dont la nappe est celle de la nappe salée de composition proche de l'eau de l'étang de Vaccarès, essentiellement soumis à des entrées d'eau de mer et dans le sol d'une rizière dont la nappe est celle du paléochenal.

1.2 Impact de l'irrigation sur la pédogenèse

1.2.1 Désalinisation d'un sol de friche

L'irrigation intensive des parcelles cultivées entourant la friche influe sur la qualité de la nappe à 1 mètre de profondeur. La friche est typiquement une zone de mélange entre eaux douces et eaux salées, conduisant à des alternances de périodes de forte ou faible salinité. A un mètre de profondeur dans la zone saturée, en période non irriguée, la salinité de la nappe est celle de l'aquifère salé, de conductivité électrique supérieure à 25 mS/cm, tandis qu'en période irriguée, celle-ci est divisée par 2 par dilution.

Ces trente dernières années, l'irrigation intensive conduit à la prévalence de périodes de salinité faible de la nappe de la friche, faisant apparaître une végétation abondante de Poaceae à la place de quelques plantes halophiles sur un sol taché de halite. Le fait que le taux de phytolithes se trouvant entre la surface et un mètre de profondeur soit faible s'explique par deux phénomènes. Premièrement, la forte salinité des eaux combinée à un pH élevé proche de 8,5 favorise la dissolution des phytolithes qui auraient été produits par la rare végétation halophile. Deuxièmement, les Poaceae (roseaux) ont besoin d'une grande quantité de silicium pour se développer. Ainsi, la plante absorbe du silicium pour fabriquer des phytolithes qui, sitôt au contact du sol en hiver à la chute des feuilles, sont dissous, constituant un stock de nutriment disponible pour la plante à la reprise de sa croissance.

Autre conséquence du développement végétal, associé à celui de microorganismes, les paramètres physico-chimiques de la nappe de la friche enregistrés en continu à 1 m de profondeur varient selon une amplitude faible contrôlée par le cycle nycthéméral.

1.2.2 Accumulation de carbonates et front d'oxydo-réduction dans un sol de rizière

Soumis à des périodes d'irrigation de cinq mois et de périodes "sèches" d'environ 7 mois, le sol cultivé subit des alternances de phases aérobies et anaérobies. La réactivité chimique est importante et la mobilité des métaux forte. L'acquisition de données au pas de temps horaire est riche de renseignements sur les processus en jeu. De façon générale, chaque système doit être traité en privilégiant l'étude *in situ* des conditions d'oxydo-réduction et en adaptant le pas de mesure pour saisir toute la variabilité physico-chimique.

L'étude thermodynamique des diverses solutions du sol permet d'explication de la présence d'une zone de carbonates et d'une zone d'oxydo-réduction.

Précipitation de phases carbonatées

Dans la rizière, une semelle de labour compacte d'environ 20 cm d'épaisseur est créée pour limiter l'infiltration verticale de l'eau d'irrigation. Lorsque la nappe d'eau temporaire, ou lame de submersion, est présente au-dessus de la semelle de labour, deux fronts humides se superposent : celui crée par la lame à l'interface avec la semelle de labour et celui de la nappe superficielle. Entre ces deux fronts se trouve une zone non saturée où l'eau circule le long des structures prismatiques des peds.

Aspect sédimentaire

L'eau d'irrigation est chargée en particules fines qui colmatent progressivement micropores et macropores entre 40 et 80 cm. Après trente années d'infiltration, la perméabilité des dépôts a diminué et un horizon d'accumulation d'argiles, dans lequel l'air est captif, pourrait se développer.

Aspect géochimique

Hormis silice et sodium, les teneurs en tous les éléments de la zone 40-120 cm sont supérieures à celles des autres horizons du sol. L'irrigation entraîne en particulier un enrichissement de la zone comprise entre 50 et 110 cm en calcite, dolomite et magnésite. Une génération de carbonates précipite chaque année d'irrigation. Ceci explique donc les observations pédologiques du chapitre 2 :

- la teneur en calcium, magnésium mesurée sur la fraction totale du sol dans la zone située en 50 et 110 cm est la plus importante de tout le profil ;
- le taux de $CaCO_3$ mesuré après décarbonatation entre 50 et 110 cm de profondeur est le plus fort de tout le profil ; ces carbonates précipitent d'ailleurs essentiellement en gangue autour de nucleus formés par les argiles ;
- la présence de calcite et de dolomite est déterminée par la diffraction des rayons X.

Les phases carbonatées présentes dans la zone entre 50 et 110 cm sont affectées de dissolution en période non irriguée et fournissent magnésium, potassium, chlorure et éventuellement calcium au milieu si la période de temps est suffisante.

Précipitation de phases métalliques et zone d'oxydo-réduction

Tandis qu'en période non irriguée, les teneurs en Fe^{2+} dissous dans la nappe superficielle atteignent 0,2 mmol/L pour des potentiels d'oxydo-réduction de -200 mV, elles sont de 0,05 mmol/L pour -270 mV durant la période irriguée. La précipitation des oxydes de fer et de manganèse est induite par le pH, qui passe d'une moyenne de 7 à

des valeurs proches de 8,5. Celui-ci n'est par ailleurs jamais stable. Il varie brusquement parallèlement à l'augmentation de la pression partielle en CO_2. Après trois mois d'irrigation en surface, le potentiel d'oxydo-réduction chute brutalement et temporairement dans la nappe superficielle vers des valeurs de -350 mV, causant une forte production de sulfures, une diminution des teneurs en sulfates et l'appauvrissement de la solution en fer et manganèse dissous par précipitation de sulfures métalliques.

La précipitation de phases métalliques se fait donc parallèlement à celle de phases carbonatées. Les phases métalliques étant soumises à l'état d'oxydo-réduction du milieu en fonction des battements de la nappe, elles constituent une zone d'oxydo-réduction. Ce stock d'éléments métalliques alimenté annuellement est constitué probablement par deux compartiments qui fournissent une grande quantité de fer : le compartiment très labile après réaction avec le citrate-bicarbonate et les oxydes de fer après réduction par le dithionite.

Lors du changement des pratiques culturales, cette zone est sujette à perturbation. En période non irriguée, les conditions oxydantes dominent au-dessus de la zone saturée de la nappe en particulier en période de bas niveau piézométrique. De plus, les événements pluvieux introduisant de l'oxygène dans le milieu favorisent la précipitation d'oxydes dans la zone de battement de la nappe. En conséquence, les oxydes sont favorisés. En revanche, dans la zone saturée en période de haut niveau piézométrique, les conditions réductrices induisent une dissolution de ces phases accumulées, conduisant à des teneurs importantes en fer et manganèse dissous.

1.3 Mobilité du plomb dans l'écosystème rizicole

Tout d'abord, les teneurs en plomb des sols sont faibles. Le plomb dans le sol provient à 50 ± 2,5 % de l'atmosphère, à 31 ± 1,5 % du fond géochimique naturel et à 19 ± 1 % de l'eau d'irrigation. La forte solubilisation des phases métalliques, qui suit l'établissement de conditions réductrices, joue fortement sur la mobilité du plomb. Les compositions isotopiques du plomb sont soumises à des variations temporelles en fonction de la durée des alternances aérobie et anaérobie dans les parcelles rizicoles. En cinq mois, la composition isotopique du plomb dans le sol change totalement pour devenir, en conditions réductrices, celle d'un mélange entre le plomb des silicates et de l'eau d'irrigation. Le plomb anthropique, solubilisé, est majoritairement absorbé par la plante tandis qu'une petite fraction migre en profondeur.

1.4 Comportement du système géochimique de la nappe superficielle en cas de perturbation

La question était de savoir comment les recharges de la nappe par des événements pluvieux et par l'irrigation influent sur la mobilité des éléments dans le sol à court terme.

1.4.1 Impact de pluies orageuses

Une première réponse à la mobilité des éléments est proposée suite à la survenue de précipitations, en l'absence de lame de submersion en surface. A un mètre de profondeur sous la surface du sol, une pluie orageuse génère une perturbation intense et fugace du

milieu, causant le basculement d'un état réduit à un état oxydé en quelques jours. Le système ne retrouve son état initial que dix jours après la fin de la pluie.

Pendant cette période, la mobilité des éléments métalliques comme le fer et le manganèse est fortement réduite puisque ces éléments précipitent sous forme d'oxydes, comme la gœthite, voire sous forme d'oxydes mixtes associant fer et manganèse. Selon la fréquence des pluies, la mobilité des autres éléments est différemment affectée.

Dans le cas d'orages primaires faisant suite à une longue période sèche, les sels précipités dans le sol sont dissous et la solution du sol est enrichie en éléments alcalins, alcalino-terreux et chlorures. En revanche, dans le cas d'un orage secondaire, ayant lieu peu après un orage primaire, la dilution affecte les eaux de nappe menant à une diminution des teneurs de ces éléments.

La zone où oxydes et carbonates précipitent est une zone de stockage en éléments et contribue à alimenter la phase aqueuse selon les conditions du milieu.

1.4.2 Effet de l'irrigation sur les eaux de la nappe superficielle

Une seconde réponse vient avec l'étude de la solution du sol en période d'irrigation. Dans le système géochimique, deux sous-ensembles sont identifiés.

Le premier sous-ensemble est invariant. Il ne conserve pas l'impact de l'irrigation à l'aube d'un second cycle d'irrigation ; sitôt l'irrigation terminée, les paramètres retrouvent leur valeurs pré-irrigation. Il s'agit du pH, de l'alcalinité, du magnésium, du potassium, du chlorure et du sulfate, dont les corrélations sont constantes et significatives quelle que soit la période considérée.

Le second sous-ensemble, variant, garde l'impact de l'irrigation jusqu'à l'aube d'un second cycle de riziculture. Il concerne les éléments fluor, sodium, calcium ainsi que manganèse, aluminium, cuivre, zinc et Fe(II) ainsi que le potentiel d'oxydo-réduction. Hormis le manganèse, le Fe(II) et le calcium qui ont le même comportement, il n'existe pas ou très peu de corrélations entre les éléments.

1.5 Interactions entre le riz et la phase solide du sol cultivé

1.5.1 Evolution physico-chimique du milieu

Dans la lame de submersion en contact avec l'atmosphère, la variabilité induite par le cycle solaire conditionne l'activité biologique et particulièrement l'activité microbienne. En conséquence, les paramètres pH, potentiel d'oxydo-réduction et conductivité électrique varient journalièrement. Une dynamique nycthémérale des processus physico-chimiques est mise en évidence tout au long du cycle cultural. Il existe aussi une dynamique plus globale d'évolution du milieu sous l'emprise des conditions réductrices, de l'activité des microorganismes et du riz. Divers pas de temps d'analyse physico-chimiques des eaux ont été choisis afin de montrer plusieurs phénomènes pendant les cinq mois de riziculture :

- le système bascule progressivement d'un état oxydé à un état réduit et les éléments nutritifs de la solution du sol sont consommés ;
- la solution du sol évolue sous l'influence des prélèvements journaliers du riz ;
- le cycle solaire et le développement végétal influent sur la dynamique des processus physico-chimiques ; les maxima et minima de températures contrôlent les périodes

de prélèvements de la plante ; la période majeure de transformation du milieu par le riz est le mois de juillet, qui se termine par la période reproductrice pendant laquelle le riz acidifie le milieu pour sa nutrition ;

– enfin, à partir de l'établissement d'un état stationnaire, le système peut être considéré comme fermé chaque journée et contrôlé par l'activité des microorganismes.

Chaque année, les alternances de conditions aérobie et anaérobie ont des conséquences importantes sur la phase solide. Dans l'horizon hydragrique, après un mois de submersion continue, il est remarquable de voir la disparition des phases ferrifères en conditions aérobies au profit de phases ferrifères-ferreuses en conditions anaérobies. Il n'existe pas un contrôle permanent de la teneur en fer dissous par une seule phase : la solution est momentanément à l'équilibre avec la sidérite, la goethite voire un sulfure de fer amorphe.

1.5.2 Impact de l'activité du riz sur la phase solide

Dans la période précédent la phase de reproduction, le riz excrète une importante quantité de protons qui pourrait conduire, au moins en partie, à une diminution du pH de la solution du sol de 6,5 à 4, valeur conservée pendant 14 jours. Cette forte acidification cause la solubilisation de nombreuses phases solides du sol par dissolution acide. Les éléments en solution sont alors disponibles pour le riz dont les besoins nutritifs s'accroissent en période de reproduction.

Le premier compartiment affecté par la dissolution est la gangue d'oxydes de fer voire de manganèse précipités autour des racines. Le second compartiment affecté est le stock global de minéraux du sol.

1.5.3 Conséquences des prélèvements du riz sur la phase solide

Le sol sus-jacent à la semelle de labour est cultivé depuis trente années de façon intensive en riz. Conséquemment, l'évolution pédologique se traduit par un appauvrissement du sol en argiles, en silice biogène, en fer et en la majorité des autres éléments, y compris les terres-rares, à la fois par rapport à la partie sous-jacente à la semelle de labour et au sol de la friche. Les particules siliceuses, qu'elles soient argiles ou silice biogène, évoluent cycliquement, qualitativement et quantitativement. Ces particules sont fournies annuellement par l'eau d'irrigation au sol des parcelles irriguées. Leur faible teneur dans le sol suppose leur altération par la plante afin de fournir du silicium, élément nutritif quasi-essentiel pour le riz. Celui-ci peut être d'origine biogène ou provenir des argiles mal cristallisées comme les smectites et les interstratifiés illite/smectites qui ne s'accumulent pas dans l'horizon cultivé, alors que kaolinite, illite et chlorite ont des teneurs importantes.

La cinétique des réactions doit être prise en compte pour comprendre le comportement d'un système, notamment lorsqu'il est affecté de perturbations. Les analyses physico-chimiques doivent être réalisées à un pas de temps inférieur à celui de l'événement perturbateur ou du phénomène recherché. Le pas de temps est aussi extrêmement important à choisir pour observer les phénomènes de précipitation/dissolution des phases minérales.

1.6 Implications agronomiques

Un point central n'a pas encore été abordé. Dans un sol soumis à une riziculture intensive, les changements importants des conditions physico-chimiques, et donc de la mobilité des éléments, sont nécessaires pour fournir à la plante les nutriments dont elle a besoin. Toutefois, il apparaît que l'eau d'irrigation est une source très importante de nutriments. Sous forme dissoute, ils sont directement absorbés par la plante. Sous forme particulaire, ils peuvent être soumis à dissolution, phénomène encore plus favorisé lors de la spectaculaire acidification du milieu par le riz. Les espèces siliceuses comme les argiles les moins bien cristallisées et la silice biogène fournissent alors à la plante un élément quasi-essentiel, le silicium. Les quantités fournies sont-elles suffisantes pour assurer une bonne croissance végétale ? Au vu de la baisse des rendements et du développement de maladies en Camargue, il est possible que des carences en silicium sévissent déjà. Si une restriction des apports venait à se produire ou si l'eau d'irrigation s'appauvrissait en silicium, la quantité de silicium disponible sera rapidement insuffisante pour la plante. La plante ne sera probablement pas capable d'altérer des phases moins biodisponibles. Les conséquences agronomiques seraient importantes.

Autre élément dont la raréfaction pourrait avoir des conséquences agronomiques néfastes, le magnésium. Elément très soluble, fourni entre autres par la dissolution de smectites ou d'interstratifiés illites/smectites, il peut être impliqué, durant l'irrigation, dans la précipitation de phases carbonatées. Il devient alors moins disponible, surtout à la période où les besoins du riz sont importants. Aucune carence n'a cependant été signalée.

1.7 Pérennité du système

La riziculture modifie donc fortement les sols :

- en surimposant des caractères d'hydromorphie dans la partie supérieure du profil de sol créant ainsi un horizon anthropédogénique hydragrique ;
- en appauvrissant cet horizon cultivé en argiles, smectites et interstratifiés illite smectite, par dissolution et lessivage ;
- en diminuant la perméabilité du sol, déjà accrue par la présence d'une semelle de labour épaisse de 25 cm ;
- en créant un front d'oxydo-réduction dans la zone de battement de la nappe superficielle.

Dans les conditions actuelles, la pérennité du système est totalement conditionnée par la qualité de l'eau d'irrigation et la quantité utilisée, tant à propos du silicium que pour les autres éléments nutritifs que sont l'azote, le phosphore, le potassium, le magnésium, ...

Si la riziculture était abandonnée définitivement au profit d'une culture sèche, alors l'horizon d'accumulation et le front d'oxydo-réduction fonctionneraient comme des puits d'éléments. Les conditions réductrices de la zone saturée causeraient la dissolution des phases solides. Ceci conduirait à une augmentation forte de la teneur en éléments dans la partie supérieure de la nappe, notamment en éléments métalliques.

Dans cette zone humide deltaïque de très faible altitude, la convergence de facteurs tels que la montée du niveau marin, la salinisation des eaux de nappe et des sols ainsi que l'évolution de la disponibilité de l'eau fournie par le Rhône pour l'irrigation aura

des conséquences directes et irréversibles sur le milieu camarguais probablement avant même que la riziculture ne soit devenue impraticable pour cause de carences.

1.8 Perspectives

Les perspectives d'un travail permettant de mettre en lien géophysique, hydrogéologie, pédologie, géochimie, biologie et physiologie végétale sont vastes.

Tout d'abord, sachant que la précipitation des oxydes et carbonates se déroule en période irriguée, il est pensable que ce processus se déroule depuis 30 ans. L'augmentation des teneurs en éléments entre 40 et 120 cm dans le sol pourrait correspondre à une accumulation. Ceci mène à l'hypothèse du développement d'un horizon d'accumulation trentenaire dans les rizières, qu'il reste à valider par l'étude d'autres solums. En particulier, il serait intéressant de comparer le solum de la friche et un solum sous rizière appartenant à la même unité pédologique friche. Dans le cas où l'hypothèse s'avèrerait vérifiée, ceci mettrait en évidence une dynamique extrêmement rapide des processus pédologiques.

Concernant la chimie des eaux, les données acquises à haute fréquence permettent d'envisager l'existence d'un couplage entre les processus biologiques (photosynthèse-respiration) et les processus géochimiques abiotiques (néoformation de phases minérales). Toutefois, ce type de données est encore rare et le développement d'instruments adaptés s'avère crucial. En particulier, l'étude à un pas de temps horaire des éléments sensibles aux conditions d'oxydo-réduction comme Fe^{2+} et Mn^{2+}, couplée à une étude des microorganismes de la rhizosphère du riz et influençant les conditions d'oxydo-réduction du milieu permettrait de déterminer les processus biologiques affectant la mobilité des éléments dans le sol. Ceci nécessiterait des développements méthodologiques importants. Par ailleurs, la phase cryptocristalline Fe-Mn-Mg, susceptible de contrôler la teneur en solution du fer, du manganèse et du magnésium, doit être caractérisée.

Les argiles et les phases siliceuses ont un rôle clé dans la riziculture. Une analyse précise du degré d'altération des argiles, conditionné par la salinité des eaux, l'hydromorphie et les prélèvements par les plantes, serait un bon indicateur de la pérennité du système. Afin de s'assurer de la forte dissolution de certaines argiles, cristallochimie, croissance cristalline voire datations isotopiques pourraient être envisagées. En corrolaire, les dynamiques du silicium et de l'aluminium gagneraient à être mieux suivies.

Afin de préciser les interprétations de l'étude géophysique, il serait intéressant de mieux déterminer les circulations hydriques. A petite échelle, qu'en est-il de la circulation des eaux dans le paléochenal et de l'évolution de la salinité dans les quinze mètres du chenal ? A plus grande échelle, une tomographie de résistivité électrique sur une seule parcelle rizicole permettrait de mettre en évidence les zones de circulation superficielle de l'eau sur les trois premiers mètres, ainsi que les particularités de la zone de battement de la nappe. Les caractéristiques de la zone non saturée seraient ainsi bien déterminées.

En attendant les développements méthodologiques permettant de mesurer en continu et *in situ* les teneurs en Fe^{2+} et en Pb^{2+} ainsi que d'analyser l'évolution microbiologique journalière, il est d'ores et déjà important de prendre en compte les dynamiques temporelles rapides qui affectent la géochimie des eaux de nappes.

Cinquième partie

Annexes

Annexe A

Diffraction des rayons X

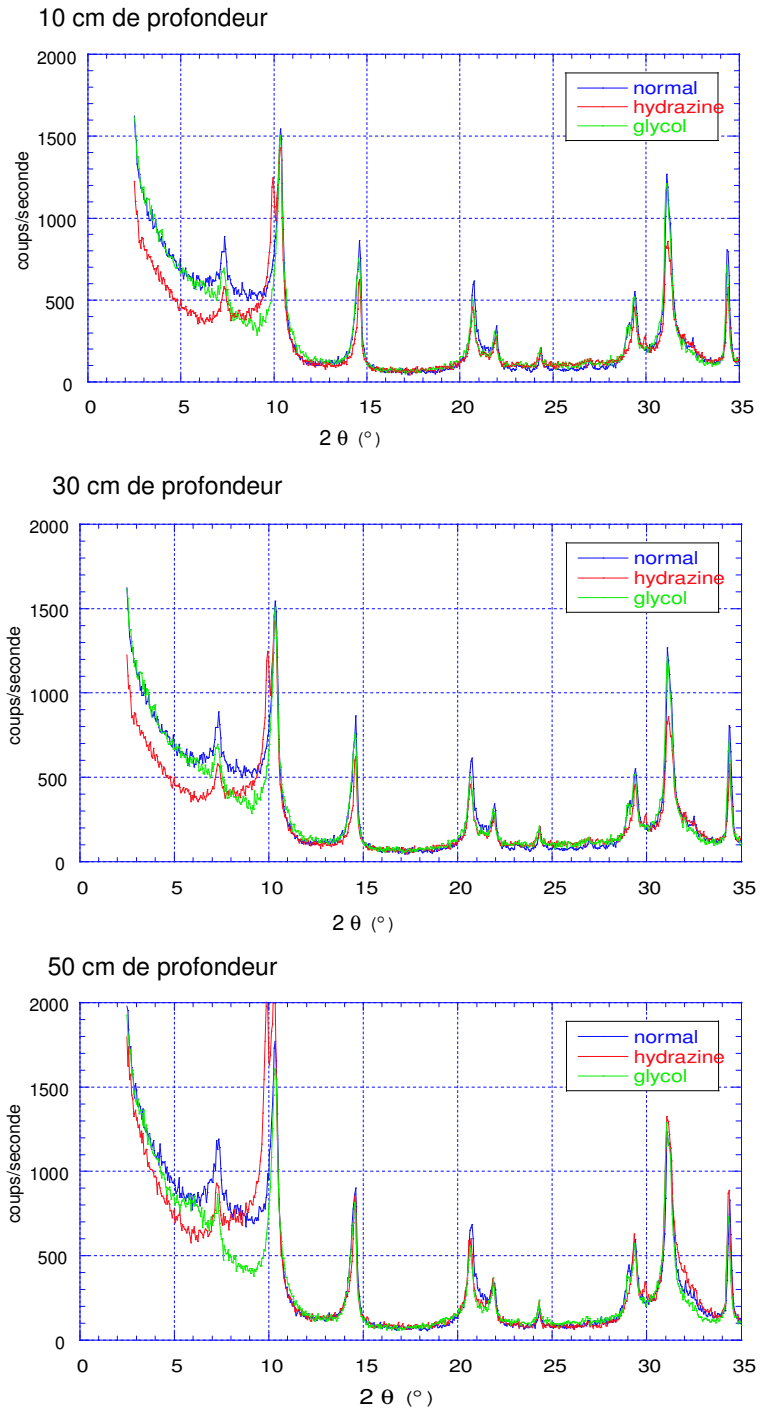

FIG. A.1 – *Diffractogrammes des rayons X obtenus pour des échantillons de la friche.*

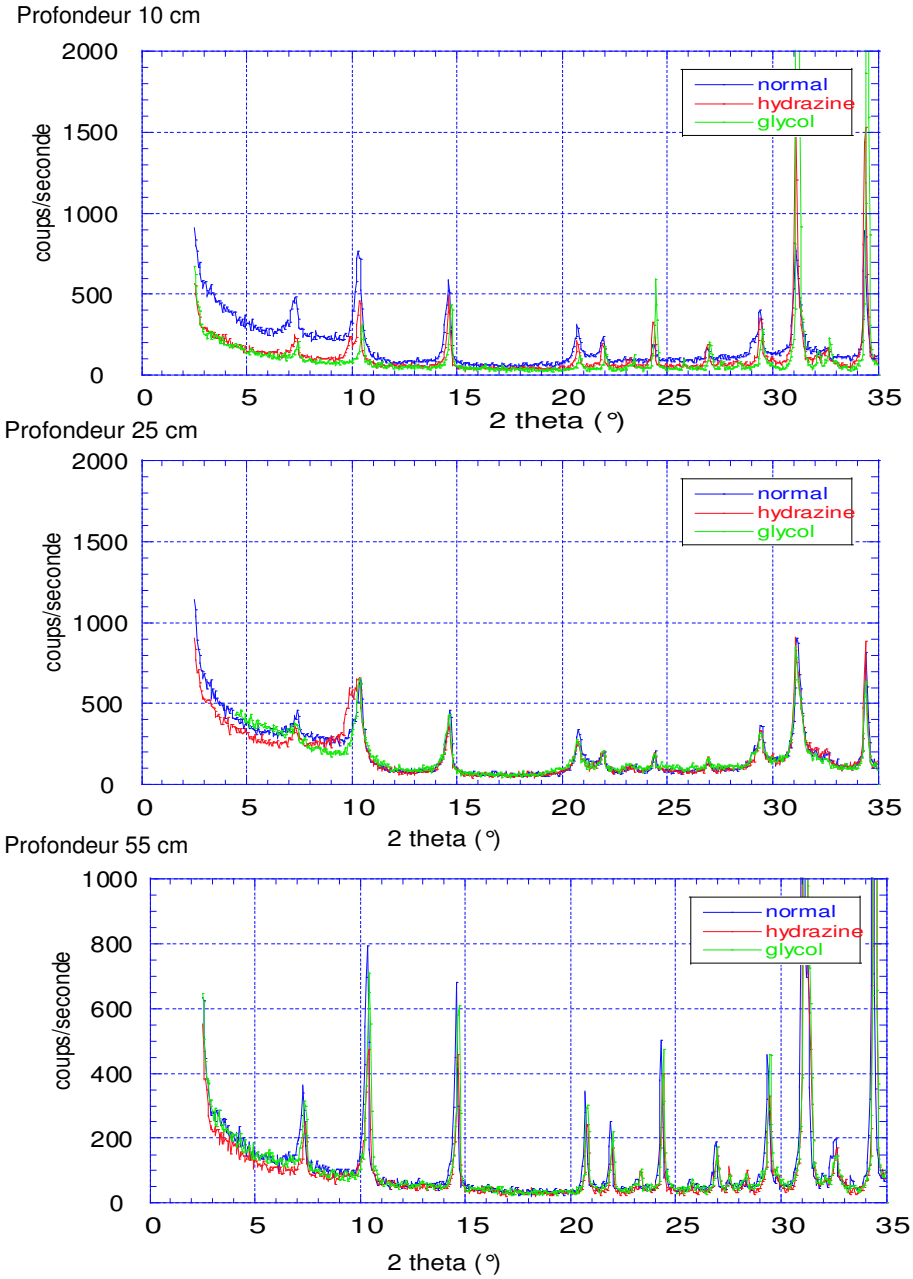

FIG. A.2 – *Diffractogrammes des rayons X obtenus pour des échantillons de la rizière.*

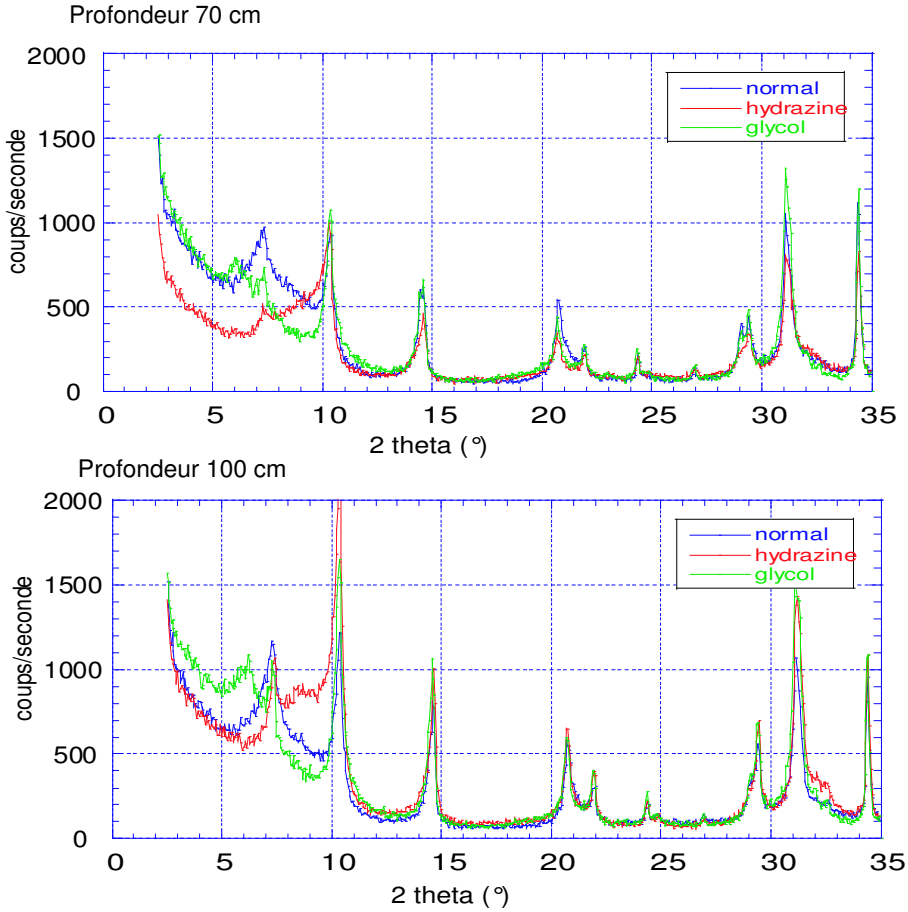

FIG. A.3 – *Diffractogrammes des rayons X obtenus pour des échantillons de la rizière.*

Annexe B

Composition isotopique du plomb dans les sols

Echantillons	profondeur moyenne	206/204 cori	SD	207/204 cori	SD	208/204 cori	SD	208/206 cori	SD	206/207 cori	SD
friche 2002	2	18,73929	0,75400	15,82899	0,72622	39,10578	1,75506	2,07566	0,00340	1,19216	0,00466
	4	18,62832	0,08065	15,65063	0,06666	38,72096	0,16499	2,07863	0,00091	1,19042	0,00057
	6	18,81249	0,01850	15,66457	0,01578	38,88955	0,03927	2,06719	0,00026	1,20099	0,00017
	8	18,66777	0,01220	15,65204	0,00962	38,71175	0,02503	2,07370	0,00028	1,19273	0,00012
	10	18,80261	0,29873	15,78262	0,25157	39,05598	0,62634	2,07609	0,00203	1,19247	0,00134
	11,5	18,63372	0,03545	15,64259	0,03035	38,66546	0,07344	2,07500	0,00046	1,19127	0,00023
	12	18,67421	0,01054	15,65012	0,00905	38,68823	0,02201	2,07170	0,00327	1,19326	0,00015
	14	18,64432	0,02588	15,63305	0,02344	38,67299	0,05475	2,07423	0,00029	1,19267	0,00022
	16	18,64745	0,00097	15,66058	0,00842	38,71139	0,02041	2,07594	0,00016	1,19075	0,00009
	26,5	18,66591	0,13807	15,68134	0,14436	38,75602	0,35363	2,07462	0,00104	1,19135	0,00064
	46,5	18,70992	0,04520	15,64553	0,03959	38,70861	0,09520	2,06898	0,00049	1,19581	0,00033
Parcelle C 2002	9,5	18,68476	0,04439	15,64788	0,03797	38,67517	0,09692	2,06991	0,00039	1,19412	0,00031
	21,5	18,70725	0,00656	15,65060	0,00566	38,74986	0,01514	2,07136	0,00019	1,19535	0,00009
	31,5	18,75529	0,00679	16,68118	0,00560	38,89195	0,01373	2,07363	0,00016	1,20018	0,00010
	46,5	18,76928	0,00651	15,64604	0,00555	38,78543	0,01349	2,06639	0,00013	1,19966	0,00009
	66,5	18,79655	0,02249	15,66046	0,01902	38,80682	0,04729	2,06454	0,00028	1,20028	0,00016
	99,5	18,82269	0,01013	15,66260	0,00815	38,83221	0,02049	2,06297	0,00020	1,20180	0,00012
	140	18,82269	0,03142	15,66260	0,02685	38,56812	0,06442	2,05664	0,00037	1,20100	0,00028
	150	18,83537	0,04663	15,59676	0,03995	38,77592	0,09770	2,05868	0,00039	1,20765	0,00032
Parcelle C 2003	2,5	18,66865	0,01038	15,60241	0,00870	38,59088	0,02175	2,06715	0,00030	1,19652	0,00015
	7,5	18,64488	0,01037	15,59660	0,00920	38,46297	0,02269	2,06292	0,00037	1,19545	0,00011
	12,5	18,68771	0,02568	15,53593	0,02128	38,38261	0,05315	2,05390	0,00038	1,20287	0,00023
	17,5							2,06824	0,00470	1,21894	0,00100
	22,5	18,64649	0,01241	15,60940	0,01028	38,56077	0,02598	2,06799	0,00031	1,19457	0,00013
	27,5	18,64775	0,01745	15,58987	0,01573	38,51234	0,04214	2,06525	0,00052	1,19615	0,00019
	32,5	18,67147	0,00855	15,61497	0,00806	38,59165	0,02223	2,06688	0,00043	1,19574	0,00015
	37,5	18,66397	0,02985	15,57215	0,02534	38,48511	0,06280	2,06193	0,00043	1,19854	0,00026
	42,5	18,74599	0,01351	15,61657	0,01116	38,66607	0,02802	2,06263	0,00026	1,20039	0,00016
parcelle A 2002	0,5	18,70668	0,00552	15,65967	0,00450	38,75350	0,01171	2,07162	0,00017	1,19459	0,00008
	21,5	18,68461	0,01802	15,64417	0,01503	38,70850	0,03774	2,07164	0,00021	1,19438	0,00014
	31,5	19,00701	0,11143	15,65048	0,10019	38,96516	0,24876	2,05049	0,00105	1,21422	0,00067
	46,5	18,84377	0,02859	15,67031	0,02751	38,88736	0,06397	2,06359	0,00043	1,20252	0,00027
	66,5	18,79987	0,00451	15,65757	0,00451	38,80779	0,01282	2,06424	0,00027	1,20071	0,00010
	86,5	18,82743	0,12836	15,68584	0,10880	38,85211	0,26549	2,06342	0,00077	1,20033	0,00056
parcelle D 2002	11,5	18,71047	0,00845	15,67869	0,00795	38,82258	0,02031	2,07490	0,00038	1,19339	0,00017
	26,5	18,77028	0,00707	15,65162	0,00635	38,77605	0,01634	2,06580	0,00019	1,19928	0,00010
	41,5	18,89010	0,01103	15,69270	0,00914	38,99177	0,02347	2,06408	0,00027	1,20378	0,00014
	61,5	18,81313	0,01973	15,67329	0,01699	38,86297	0,04056	2,06569	0,00035	1,20037	0,00021
	91,5	18,79128	0,05487	15,64913	0,04754	38,73914	0,11852	2,06158	0,00055	1,20075	0,00043

FIG. B.1 – *Compositions isotopiques en Pb des échantillons de sol de la friche et des parcelles C, A et D.*

Annexe C

Suivi *in situ* dans la nappe superficielle de la friche en période non irriguée

date	pH	T (°C)	0 diss (mg/L)	CE (mS/cm)	Si	F	Cl	sulfate	Alc	nitrate	nitrite	ammonium	Br
25/10/2002	7,71	16,7	5,5	13,3		0,00	114,4	2,32		0			2,3
05/11/2002	7,74	14,6	3,56	10,5			90,5			0			
21/11/2002	7,3	13,9	2,35	16,7	0,123	0,00	152,9	2,10		0			0
28/11/2002	7,21	13	2	19,9	0,094	0,00	196,0	2,00	14,7	0			0
09/12/2002	7,35	9,8	4,18	20,5	0,065	0,17	178,2	2,15	17,2	0,2	0,09		
10/12/2002	7,51	10,6		12,8						0			
17/12/2002	7,43	9,5	1,58	20,5		0,06	207,4	1,10	13,7	0			0,84
20/12/2002	7,23	12,6	1,7	20	0,063	0,43	208,1	0,55	15,7	0			0,28
10/01/2003	7,73	6	4,36	18,3	0,072	0,06	204,6	0,18	13,5	0			0,28
16/01/2003	7,44	10,5	2,56	18,3		0,08	197,6	0,05	15,6	0			0,26
22/01/2003	7,47	8,9	2,37	19,9	0,058	0,40	199,2	0,28	15,9	0	0,011	0,01396	0,27
03/02/2003	7,49	8,1	1,44	20	0,062	0,10	213,8	0,08	15,8	0	0,0022	0,00206	0,28
12/02/2003	7,66	8,3	2,84	16,3	0,063	0,15	138,5	0,05	16,3	0,09	0,0057	0,00275	0,2
25/02/2003	7,68	9,5	1,67	10,2						0	0,0049	0,01038	
11/03/2003	7,43	10	1,96	11,1		0,05	87,4	1,01		0	0,004	0,05264	0,17

date	Fe (II)	Al	Ca	Mg	Mn	K	Na	Cr	Zn	Pb	Cu
25/10/2002	0,043										
05/11/2002	0,327										
21/11/2002	0,121	0,000963	5,3	14,9	0,0282	1,66	117	$4,42.10^{-4}$	0,0003	< ld	$4,25.10^{-5}$
28/11/2002	0,83	0,0802	8,5	20,9	0,043	2,1	144	$1,35.10^{-4}$	0,0016	$2,08.10^{-5}$	$9,61.10^{-5}$
09/12/2002	1,11	0,058	7,45	20,1	0,0377	3,28	140	$9,62.10^{-5}$	0,0026	$1,88.10^{-5}$	$1,83.10^{-4}$
10/12/2002	0,83	0,0399	7,78	20,7	0,0399		153	< ld	0,0010	$1,45.10^{-5}$	$3,78.10^{-5}$
17/12/2002	0,926	0,124	8,18	20,5	0,0474	1,92	149	$1,73.10^{-4}$	0,0014	$2,27.10^{-5}$	$1,54.10^{-4}$
20/12/2002	0,737	0,0107	6,48	17,6	0,0299	1,97	132	< ld	0,0016	$8,70.10^{-6}$	$2,52.10^{-5}$
10/01/2003	0,27	0,00578	5,88	17,9	0,0264	2,23	131	< ld	0,0005	< ld	$2,05.10^{-5}$
16/01/2003	0,811	0,00667	6,63	20,5	0,0402	2	140	< ld	0,0003	$9,66.10^{-6}$	$1,42.10^{-5}$
22/01/2003	1,11	0,00681	6,32	21,2	0,03493	1,51	206,5		0,0004	$2,05.10^{-5}$	< ld
03/02/2003	0,58	0,00537	4,74	15,58	0,02569		154,8		0,0005	< ld	< ld
12/02/2003	1,34	0,00974	4,45	8,07	0,01304		97,43		0,0006	< ld	$9,45.10^{-5}$
25/02/2003	0,61	0,01793	3,83	9,49	0,01862		99		0,0006	$8,70.10^{-6}$	$7,09.10^{-4}$
11/03/2003	0,74	0,0061	4,92	11,74	0,02207		110		0,0007	$2,85.10^{-5}$	$2,83.10^{-4}$

FIG. C.1 – *Teneurs en mmol/L des éléments dissous dans les eaux de nappe superficielle de la friche.*

Annexe D

Suivi *in situ* dans la nappe superficielle de la rizière en période non irriguée

date	H4SiO4	F	Cl	Alc	nitrate	nitrite	Br	Fe(II)	Sulf tot	Sulfates
11/09/2002	0,12	0,067	0,675		< ld		< ld			1,12
13/09/2002		0,061	2,19	2,7	< ld		< ld			3,98
21/09/2002		0,059	2,24	2,9	0,058		< ld			3,16
03/10/2002		0,064	5,87		0,069		0,046			5,8
11/10/2002		0,064	3,97	1,8	0,45	0,092	< ld	0,008	$1,56.10^{-2}$	6,58
18/10/2002		0,063	4,89		0,7	< ld	< ld	0,18		7,06
25/10/2002	0,074	0,058	6,05		0		< ld	0,23	$1,34.10^{-3}$	6,47
05/11/2002	0,1	0,057	3,26	2,5	0,051	< ld	< ld	0,041		4,84
12/11/2002	0,048	0,059	3,31	2,1	0,043		< ld	0,043	$4,15.10^{-4}$	4,61
18/11/2002		0,066	5,97		0,1		< ld	$9,10.10^{-5}$	$3,23.10^{-4}$	8,16
21/11/2002		0,062	5,17		0,058		< ld	0,15	6.10^{-4}	7,21

date	Al	Ca	Mg	Mn	K	Na	Cr	Cu	Pb	Zn
11/09/2002	$1.48.10^{-3}$	1,48	0,453	$2,20.10^{-3}$	0,18	0,643	$1,15.10^{-4}$	$3,81.10^{-4}$	$1,4.10^{-5}$	$9,17.10^{-5}$
13/09/2002	$1.93.10^{-3}$	4,32	0,988	$1,01.10^{-2}$	0,29	1,59	$1,54.10^{-4}$	$3,78.10^{-5}$		$2,45.10^{-4}$
21/09/2002	$7.33.10^{-3}$	3,78	1,19	$1,77.10^{-2}$	0,15	1,57	$2,12.10^{-4}$	$2,20.10^{-5}$		$1,04.10^{-3}$
11/10/2002	$5.16.10^{-2}$	7,70	0,990	$2,47.10^{-3}$	0,40	2,20	$1,92.10^{-4}$	$2,61.10^{-4}$		$1,74.10^{-4}$
25/10/2002	$1.21.10^{-2}$	6,50	1,52	$2,21.10^{-2}$	0,62	2,29	$1,15.10^{-4}$	$5,04.10^{-5}$		$2,75.10^{-4}$
05/11/2002	$6.26.10^{-3}$	5,05	1,40	$7,91.10^{-3}$	0,63	1,93		$2,83.10^{-5}$		$6,12.10^{-4}$
12/11/2002	$3.11.10^{-3}$	4.95	1,56	$5,40.10^{-3}$	0,65	2,25	$1,35.10^{-4}$			$3,36.10^{-4}$
18/11/2002	$8.15.10^{-4}$	7,82	1,52	$5,58.10^{-3}$	0,51	3,81	$1,35.10^{-4}$	$8,19.10^{-5}$		$7,34.10^{-4}$

FIG. D.1 – *Teneurs en mmol/L des éléments dissous dans les eaux de nappe de la rizière.*

Annexe E

Suivi *in situ* dans la nappe superficielle de la rizière en période irriguée

date	H_4SiO_4	F	Cl	nitrates	Fe(II)	Sulf. tot	ammonium	nitrite	sulfate
14/4/03	0,05	0,04	5,57	0,05	0,57	$4,09.10^{-3}$	$1,30.10^{-3}$	$1,81.10^{-3}$	5,61
30/4/03		0,06	1,18	< ld			$1,08.10^{-1}$	$2,62.10^{-2}$	0,859
6/5/03	0,05	0,06	1,78	< ld		$4,40.10^{-3}$	$1,91.10^{-1}$	$3,24.10^{-3}$	1,87
15/5/03	0,02	0,05	2,66	0,06	0,25	$5,37.10^{-3}$		$2,96.10^{-3}$	2,58
16/5/03				< ld	0,13			$5,54.10^{-3}$	
26/5/03				< ld					
4/6/03		0,07	3,31	0,16	0,09	$2,64.10^{-3}$	$6,78.10^{-3}$	$1,16.10^{-2}$	4,38
12/6/03	0,02	0,03	2,97	0,07	0,05	$2,64.10^{-4}$	$7,43.10^{-3}$	$5,82.10^{-3}$	4,01
20/6/03		0,02	1,95	0,01	0,06	$1,32.10^{-3}$	$1,20.10^{-1}$	$7,13.10^{-3}$	2,04
27/6/03	0,05	0,03	1,76	< ld	0,06	$2,80.10^{-2}$	$1,07.10^{-1}$	$1,81.10^{-3}$	1,56
3/7/03	0,19	0,03	2,31	< ld	0,02	$8,75.10^{-2}$	$7,00.10^{-2}$	$1,68.10^{-3}$	1,47
9/7/03	0,14	0,03	1,71	0,02	0,04	$4,56.10^{-2}$		$2,86.10^{-3}$	1,08
22/7/03	0,11	0,02	1,04	< ld	0,01	$1,84.10^{-4}$		$3,39.10^{-3}$	0,368
25/7/03		0,02	0,82	0,01				$9,65.10^{-3}$	0,454
11/8/03		0,01	1,00	0,01		$3,43.10^{-3}$	$2,12.10^{-2}$	$2,49.10^{-3}$	0,428
13/8/03					0,05	$5,59.10^{-3}$	$3,04.10^{-2}$	$1,37.10^{-3}$	
20/8/03						$2,64.10^{-4}$			
28/8/03						$2,16.10^{-3}$			
5/2/04		0,01	1,41	0,01					1,14
8/4/04		0,01	2,77	0,06					3,01

date	Al	Ca	Mg	Mn	K	Na	Cr	Cu	Zn
14/4/03	0,10	21,90	4,36	0,10	1,10	4,56		$1,57.10^{-4}$	$6,10.10^{-4}$
30/4/03	0,07	4,35	0,40	0,02	0,24	1,26		$1,57.10^{-4}$	$1,07.10^{-4}$
6/5/03									
15/5/03	0,11	13,87	0,96	0,03	0,67	2,95		$1,57.10^{-4}$	< ld
16/5/03									
26/5/03									
4/6/03	0,12	6,50	2,12	0,02	0,56	2,92		$2,36.10^{-4}$	$2,09.10^{-4}$
12/6/03	0,11	6,50	1,18	0,02	0,83	2,826	< ld	$2,50.10^{-4}$	$1,01.10^{-3}$
20/6/03	0,10	3,75	0,96	0,03	0,41	4,75		< ld	$4,58.10^{-4}$
27/6/03		3,95	0,84	0,01	0,35	1,6		$2,90.10^{-4}$	$1,25.10^{-4}$
3/7/03		3,91	0,85	0,02	0,88	1,8		$1,26.10^{-4}$	$7,79.10^{-4}$
9/7/03	0,09	3,50	0,80	0,01	0,37	1,67		$1,26.10^{-4}$	$2,2910^{-4}$

FIG. E.1 – *Teneurs en mmol/L des éléments dissous dans les eaux de nappe.*

Annexe F

Suivi *in situ* dans la lame de submersion de la rizière

	pH LS	pH SS	T LS	T SS	O diss LS	O diss SS	Eh LS	Eh SS	CE LS	CE SS	Si LS	Si SS	F LS	F SS	Cl LS	Cl SS	sulfates LS	sulfates SS	Nitrates LS	Nitrates SS
30/04/2003	8,35	7,51	16,3		4,35	1,2	437	216		395	0,023		0,042		1,118		0,713		0,054	
01/05/2003	9,28	7,7	23	17			282	-130	417	400									0	
06/05/2003	8,18	7,82	16,5	17	3,47		255	-126	488				0,08		1,33		0,785		0	
15/05/2003	8,4	7,77	13	13	4,3		166	-130	486		0,043		0,037		0,833		0,561		0,066	
16/05/2003	8,49		16,9		4,8		66		500										0	
26/05/2003	8,57		13		4,88		220	-70	363		0,0346		0,035		0,602		0,56		0,062	
04/06/2003	8,33	7,83	22,3	21	4,32	0,5	220	-190	472				0,037		0,921		0,521		0	
12/06/2003	7,79	7,62	23,5	23,5	3,34	0,5	17		477				0,013		0,87		0,593		0,019	
20/06/2003	7,12		22		1,79	0,77	70		543		0,04		0,013		0,72		0,58		0	
27/06/2003	7		24		1,78		150	-160	645		0,06		0,014		0,527		0,487		0	
03/07/2003	6,98	6,86	22,2	22,1	1,93	0,85	61	-50	638				0,013		0,568		0,461		0,028	
09/07/2003	7,01		21,5		0,78	0,62	131	-107	658		0,15		0,013		0,753		0,396		0,024	
22/07/2003	7,45	6,9	22,6		1,11	0,4	120		565		0,15		0,013	0,01	0,861	2,146	0,31	0,507	0	0,26
								-150		587										
30/07/2003	7,38	7,19	23,4	23,6		0,92	124	-200	600	540			0,009		1,068		0,496			
31/07/2003	7,45	6,86	23	23,2		0,81	242	-115	550	624						1,148		0,395		0,006
11/08/2003	7,34	7,36	22,9	22,6			113	-350	616	554			0,01	0,009	1,143		0,421			
13/08/2003	7,2	6,9	24,2	24,1	1,15	0,86	-80	-245	507	611						1,049		0,283		
20/08/2003	7,24	6,9	22,1	22,3	0,89	0,96	-235	-155	574	648			0,0087	0,01	1,027	1,521	0,294	0,154		
27/08/2003	6,91	6,9	24	24	0,82	0,55	-166	-220	628				0,011	0,01	1,394		0,169			
02/09/2003	6,88		15,3		0,42		-200		630		0,16				1,785		0,108		0,001	
12/11/2003	7,05		10,7		3,97		270		501				0,009		0,802		0,228			
20/04/2004	8,14		19,1				220		494		0,0083		0,007		0,783		0,545		0,142	
30/04/2004	8,22	7,57	16,1	15,5			189	125	325	283	0,0035	0,01	0,012	0,015	0,774	1,149	0,657	0,755	0	0,054
06/05/2004	8,16	7,92	21,7	19	9,4	1,8	271	-35	455	365	0,0028	0,061	0,018	0,018	1,032	1,067	0,857	0,821	0,022	0,014
13/05/2004		7,81		16,5		7,29		274		1129	0	0,056		0,021		1,651		0,83		0,078
25/05/2004	8,08	7,34	19,3	17,9	10,9	1,5	261	-55	699	533	0	0,015	0,178	0,018	7,05	2,512	0,711	1,092	0,008	0,148
03/06/2004	7,58	7,05	19	18,5	8,87	1	-8	-180	737	671	0,0063	0,018	0,019	0,015	1,31	1,28	0,755	0,699	0,022	0,018
10/06/2004	7,4	7,18	23,9	23	7,02	0,95	38	-102	502	466	0,1704	0,092	0,015	0,016	0,567	0,989	0,759	0,71	0	0,002
16/06/2004	7,17	6,76	21,3	21,1	5,65	0,78			489	433	0,0153	0,158		0,023		1,111		0,07		0,006
24/06/2004	7,31	6,98	28,4	24,8	7,91	1,05	-121	-151	500	237	0,0153	0,071	0,008	0,009	0,761	0,906	0,529	0,459	0	0,012
01/07/2004	7,2	6,78	24,5	24,8	1	1	-160	-220	572	701	0,0992	0,188	0,01	0,008	0,819	0,939	0,546	0,433	0,007	0,01
09/07/2004	7,15	6,84	20,2	21,8	0,92	0,79			562	497	0,0153	0,031	0,015	0,007	0,773	0,908	0,546	0,384	0,01	0,017
16/07/2004	7,14	6,99	23,5	22,7	0,88	0,9			511	669	0,0153	0,013	0,008	0,011	0,765	0,938	0,636	0,655	0,009	0,007
22/07/2004	7,28	7,06	24,4	24	1,24	1,09			625	486	0,0331	0,033	0,012	0,006	0,678	0,997	0,569	0,236	0	0
28/07/2004	7,18	6,96	20,8	21,7	0,63	0,44			534	573	0,0043	0,033	0,017	0,008	0,852	0,858	0,672	0,478	0,008	0,006
02/08/2004	7,14	6,8	26,4	24,1		0,57			738	598	0,0712	0,005	0,008	0,008	1,004	1,026	0,657	0,454	0,01	0,007
06/08/2004	7,1	7,17	22,4	23,4	0,95	1,02			580	403	0,0788	0,104	0,013	0,005	1,036	1,197	0,408	0,234	0	0,005
17/08/2004	7,09	7,03	22,4	22,5	1	0,5			719	645	0,0865	0,031	0,009	0,01	0,894	1,454	0,462	0,047	0	0
26/08/2004	7,19	7,03	19,3	20,3	1,05	0,15			675	528	0,0814	0,094	0,005	0,005	1,352	1,352	0,107	0,107	0	0

FIG. F.1 – *Paramètres physico-chimiques et teneurs en mmol/L des éléments dissous dans les eaux de la lame de submersion (LS) et la solution du sol (SS).*

	Fe2+ LS	Fe 2+ SS	Sulf tot LS	Sulf tot SS	Nitrite LS	Nitrite SS	NH4+ LS	NH4+ SS	Al LS	Al SS	Ca LS	Ca SS	Mg LS	Mg SS	Mn LS	Mn SS	K LS	K SS	Na LS	Na SS
30/04/2003									0,677		2,77		0,44		0,01147		0,27435		1,25	
01/05/2003																				
06/05/2003									0,026		1,29		0,35		0,00046		0,2333		1,24	
15/05/2003																				
16/05/2003																				
26/05/2003		2,60E-03		1,68E-03	1,68E-03		0,012				1,35		0,22		0,00025		0,205		0,59	
04/06/2003							0,003													
12/06/2003							0,008				1,51		0,41		0,0015		0,103		0,87	
20/06/2003				5,17E-03	5,17E-03		0,020				2,25		0,41		0,00129		0,079		0,83	
27/06/2003		7,48E-04		5,17E-03	5,17E-03		0,011				2,58		0,46		0,003		0,02		0,73	
03/07/2003		2,07E-03		7,97E-03	7,97E-03						2,48		0,37		0,0007		0,057		0,72	
09/07/2003		8,80E-04		3,99E-03	3,99E-03						2,74		0,39		0,0034		0,065		0,77	
22/07/2003				4,70E-03	4,70E-03															
			2,38E-03			0,0085		0,016												
30/07/2003									0,046		2,54		0,44		0,00327		0,1564		1,01	
31/07/2003			6,16E-04			0,0031		0,019												
11/08/2003	0,12			2,09E-03	2,09E-03	0,0026	0,004	0,036												
13/08/2003	0,08		2,64E-04			0,003		0,018												
20/08/2003	0,21	6,16E-04	2,16E-03	3,11E-03	3,11E-03	0,0064	0,002	0,025	0,034		1,78		0,38		0,00046		0,287		0,78	
27/08/2003				3,99E-03	3,99E-03		0,007													
02/09/2003				2,62E-03	2,62E-03		0,104													
12/11/2003				3,30E-03	3,30E-03		0,002													
20/04/2004		5,28E-04					0,002													
30/04/2004	0,033	1,98E-03	2,99E-03	3,43E-04	3,43E-04	0,0011	0,002	0,043	0,038	0,031	2,04	1,61	0,30	0,26	1,8E-05	2E-05	0,08718	0,41	0,70	0,86
06/05/2004	0,001	1,19E-02	2,29E-03	3,11E-04	3,11E-04	0,0004	0,004	0,004	0,032	0,032	1,68	1,63	0,30	0,30	0,00042	9E-05	0,14872	0,23	0,90	0,88
13/05/2004	0,001		2,02E-03			0,0031		0,051		0,001		1,57		0,34		0		0,64		1,29
25/05/2004	0,015	9,68E-04	1,76E-04	3,74E-04	3,74E-04	0,0004	0,004	0,009	0,000	0,002	0,30	1,79	0,05	0,44	0,00013	0,0012	0,02136	0,13	1,20	1,39
03/06/2004	0,001	1,63E-03	9,68E-04	5,48E-03	5,48E-03	0,0055	0,062	0,043	0,001	0,001	0,88	0,89	0,39	0,36	0,00848	0,0002	0,17364	0,22	0,89	1,25
10/06/2004	0	2,64E-04	1,23E-03	1,74E-03	1,74E-03	0,0011	0,005	0,116	0,002	0,002	1,22	1,38	0,41	0,39	1,9E-06	0,0085	0,10656	0,17	0,87	0,89
16/06/2004	0,014	4,40E-05	9,68E-04	1,25E-04	1,25E-04	0,001	0,011	0,141	0,001	0,001	1,22	5,20	0,31	0,78	0,00033	0,0586	0,05787	0,26	0,62	1,94
24/06/2004	0,014	0	5,28E-04	0	0	0,0005	0,006	0,013	0,001	0,008	1,54	1,90	0,34	0,38	0,00014	0,0047	0,04731	0,20	0,74	0,78
01/07/2004	0,016	8,36E-04	2,11E-03	4,36E-04	4,36E-04	0,0002	0,015	0,012	0,001	0,001	1,86	1,91	0,33	0,38	0,00328	0,0089	0,03177	0,10	0,76	0,78
09/07/2004	0,038	5,28E-04	2,16E-03			0,0001	0,006	0,004	0,000	0,001	2,01	2,14	0,34	0,37	0,00125	0,0086	0,03064	0,10	0,71	0,72
16/07/2004	0,007	2,20E-04	8,36E-04			0,0005	0,003	0,018	0,001	0,001	1,90	2,43	0,35	0,45	0,00036	0,0126	0,03421	0,14	0,74	0,75
22/07/2004	0,192	1,76E-04	5,72E-04			0,0008	0,004	0,014	0,001	0,001	2,00	2,42	0,35	0,43	0,00274	0,0167	0,04344	0,16	0,69	0,76
28/07/2004	0,057	8,80E-05	4,40E-04			0,0004	0,003	0,015	0,000	0,001	1,99	2,11	0,37	0,39	0,00013	0,0068	0,07062	0,09	0,78	0,77
02/08/2004	0,062	1,76E-04	6,16E-04			0,0004	0,004	0,007	0,001	0,001	1,72	1,96	0,34	0,37	0,00015	0,0105	0,07663	0,12	0,87	0,85
06/08/2004	0,104	8,36E-04	2,02E-03			0,0011	0,004	0,006	0,001	0,002	2,16	2,50	0,43	0,41	3,1E-05	0,0102	0,07979	0,12	0,92	0,95
17/08/2004	0,153	6,60E-04	3,78E-03			6E-05	0,004	0,005	0,001	0,002	1,72	2,22	0,31	0,37	0,00091	0,0134	0,119	0,16	0,74	0,89
26/08/2004	0,079	3,52E-04	9,50E-03			0,0001	0,025	0,003												

FIG. F.2 – *Teneurs en mmol/L des éléments dissous dans les eaux de la lame de submersion (LS) et la solution du sol (SS).*

	Cr LS	Cu LS	Cu sol	Pb LS	Pb SS	Zn LS	Zn SS
30/04/2003		0,00253				0,01015	
01/05/2003							
06/05/2003		0,0052				0,00119	
15/05/2003							
16/05/2003							
26/05/2003	4E-05	0,00037				0,00012	
04/06/2003							
12/06/2003	0,0003	0,000173				3,1E-05	
20/06/2003	0,0003	0,000205				0,00026	
27/06/2003	0,0002	0,00022				0,00012	
03/07/2003	0,0002	0,00022				0,00054	
09/07/2003	0,0003	0,00011				0,00015	
22/07/2003							
30/07/2003		0,00102				0,00214	
31/07/2003							
11/08/2003							
13/08/2003							
20/08/2003		0,00063				0,00029	
27/08/2003							
02/09/2003							
12/11/2003							
20/04/2004							
30/04/2004		1,57E-05	4,72E-05	2,4E-05	5,3E-05	3,1E-05	0,00023
06/05/2004		0,000126	9,45E-05	5,8E-05	0	1,5E-05	1,5E-05
13/05/2004			6,19E-05		2,1E-05		8,6E-05
25/05/2004		1,53E-05	4,61E-05	1,8E-06	2,3E-05	9,6E-05	9,8E-05
03/06/2004		3,86E-05	2,6E-05	2,2E-05	3,8E-05	0,00032	8E-05
10/06/2004		0,000104	3,86E-05	4,9E-05	2,2E-05	3,3E-05	0,00032
16/06/2004		0	0	2,3E-05	2,5E-06	5,5E-06	2,4E-05
24/06/2004		6,14E-06	1,45E-05	2,7E-05	4,9E-05	0,00017	
01/07/2004		0	0	0	0	1,3E-05	6,2E-05
09/07/2004		0	0	1,4E-05	3,6E-05	1,1E-05	2E-05
16/07/2004		1,57E-05	1,57E-05	0	1,4E-05	1,6E-05	0
22/07/2004		1,57E-05	1,57E-05	2,4E-05	0	0	0
28/07/2004		1,57E-05	1,57E-05	0	0	0,00013	0
02/08/2004		1,57E-05	1,57E-05	0	0	6,1E-05	0
06/08/2004		1,57E-05	1,57E-05	0	2,6E-05	0	0
17/08/2004		1,57E-05	1,57E-05	2,7E-05	8,6E-06	0	0
26/08/2004							

FIG. F.3 – *Teneurs en mmol/L des éléments dissous dans les eaux de la lame de submersion (LS) et la solution du sol (SS).*

Annexe G

Données horaires dans la lame de submersion et la solution du sol de la rizière le 2 septembre 2003

heure	pH	T	O dissous	Eh	CE	Si	F	Cl	sulfate	nitrate	nitrites	ammonium
06:45:00	6,8	16	0,21	-143	0,576	0,27	0,02	1,76	0,12	0,0090	0,0015	0,04
07:40:00	6,81	16,3	0,24	-196	0,631		0,02	1,68	0,11	0,0030	0,0013	0,03
08:40:00	6,85	14,9	0,34	-226	0,642	0,27	0,02	1,72	0,11	0,0160	0,0024	0,08
09:50:00	6,88	15,3	0,42	-129	0,63		0,02	1,73	0,10	< ld	0,0024	0,10
10:40:00	6,89	15,2	0,12	-135	0,556	0,25	0,02	1,73	0,10	0,0020	0,0039	0,11
11:40:00	6,84	15,5	0,38	-175	0,557		0,02	1,80	0,11	< ld	0,0038	0,12
12:30:00	6,94	15,9	0,51	-199	0,564	0,22						
12:45:00	6,95	16	0,57	-204	0,568		0,01	1,82	0,09	0,0040	0,0029	0,14
13:20:00	6,95	16,2	0,52	-207	0,576							
13:45:00	6,92	16,8	0,56	-211	0,586	0,29	0,01	2,38	0,10	0,0190	0,0030	0,14
14:15:00	6,92	17,2	0,61	-213	0,593							
14:50:00	6,89	17,3	0,92	-126	0,605	0,32	0,02	1,91	0,08	< ld	0,0026	0,16
15:20:00	6,91	17,3	0,71	-127	0,592							
15:45:00	6,94	17,3	0,44	-148	0,586	0,45	0,02	2,06	0,11	0,0010		0,17
16:45:00	7,09	17,9	0,2	-168	0,586	0,43	0,02	2,09	0,07	< ld	0,0057	0,17
17:40:00	6,94	17,7	0,24	-205	0,595	0,35	0,02	2,14	0,06	< ld	0,0044	0,16
18:40:00	6,91	17,8	0,23	-183	0,592		0,04	2,15	0,05	< ld	0,0018	0,14
19:40:00	6,9	17,5	0,23	-223	0,59							
heure	Br	Fe(II)	sulfures	Al	Ca	Mg	Mn	Na	K	Cu	Zn	
06:45:00	0,000	0,076	0,0016	0,04	1,99	0,43	0,003	1,17	0,42	0,000063	0,000153	
07:40:00	0,000	0,083	0,0003	0,04	2,03	0,42	0,001	1,18	0,35	0,000031	0,000061	
08:40:00	0,003	0,153	0,0003	0,04	2,13	0,43	0,007	1,25	0,39	0,000031	0,000321	
09:50:00	0,001	0,248		0,04	2,33	0,43	0,005	1,28	0,37	0,000031	0,000260	
10:40:00	0,001	0,125	0,0002	0,04	2,53	0,45	0,015	1,29	0,41	0,000016	0,000260	
11:40:00	0,003	0,032		0,05	2,71	0,45	0,008	1,31	0,45	0,000047	0,000214	
12:30:00												
12:45:00	0,005	0,018		0,04	2,13	0,42	0,000	1,28	0,44	0,000031	0,000031	
13:20:00												
13:45:00	0,001	0,018	0,0019	0,04	2,37	0,44	0,014	1,43	1,24	0,000047	0,000214	
14:15:00												
14:50:00	0,005	0,060	0,0017	0,04	2,36	0,42	0,015	1,40	0,53	0,000031	0,000214	
15:20:00												
15:45:00	0,005	0,144	0,0023	0,05	2,88	0,44	0,014	1,54	0,65	0,000063	0,000474	
16:45:00	0,004	0,032	0,0011	0,05	2,51	0,45	0,004	1,54	0,58	0,000047	0,000138	
17:40:00	0,004	0,143	0,0010	0,05	2,43	0,45	0,013	1,49	0,58	0,000047	0,000336	
18:40:00	0,004	0,162		0,05	2,50	0,44	0,006	1,53	0,57	0,000047	0,000734	
19:40:00												

FIG. G.1 – *Paramètres physico-chimiques et teneurs horaires en mmol/L des éléments dissous dans les eaux de la lame de submersion (LS) et la solution du sol (SS).*

Annexe H

Données horaires dans la lame de submersion et la solution du sol de la rizière le 16 juin 2004

	pH LS	pH SS	pH sonde	T LS	T SS	T sonde	O LS	O SS	Eh sonde	CE LS	CE SS	CE sonde	Fe LS	Fe SS	S LS	S SS
23:45:00			7,54			24,40										
00:45:00			7,65			23,63			380							
01:45:00			7,74			23,09			395			0,370				
02:45:00			7,83			22,63			444			0,385				
03:45:00			7,87			22,23			454			0,391				
04:45:00			7,93			21,87			424			0,395				
05:45:00			7,99			21,49			471			0,399				
06:45:00	6,87	6,98	8,01	20	21,5	21,19	3,72	0,65	482	0,507	0,477	0,402	0,064	0,275	0,0007	0,0015
07:40:00	7,32	6,88	8,22	19,3	21,5	20,89	0,87	0,66	435	0,440	0,406	0,405	0,085	0,675		
08:40:00	7,15	6,76	8,30	20,4	21,4	20,78	4,4	1,05	375	0,464	0,456	0,409	0,028	2,364		
09:50:00	7,17	6,67	8,17	21,3	21,1	20,79	5,65	0,78	354	0,489	0,433	0,411	0,004	3,300		
10:40:00	7,15	6,83	7,85	23,4	21,3	21,19	3,97	0,54	219	0,498	0,404	0,414	0,121	6,154	<LD	<LD
11:40:00	7,01	6,19	7,79	24	21,4	22,14	5,7	0,41	178	0,517	0,490	0,415	0,079	2,368	0,0004	0,0010
12:30:00												0,415	0,015	2,119	0,0010	0,0003
12:45:00	6,93	6,82	7,83	26,5	21,8	23,46	8,7	0,38	128	0,508	0,480	0,411	0,013	1,332	0,0013	0,0004
13:20:00												0,414	0,011	4,186	0,0004	0,0005
13:45:00	7,01	6,82		28,2	22,1		8,85	0,31		0,460	0,308	0,413	0,055	0,672	0,0010	0,0007
14:15:00			7,81			24,96			77			0,410	0,013	0,017	0,0003	0,0004
14:50:00	6,93	6,84		28,8	22,4		5,98	0,28		0,493	0,277		0,002	0,564	0,0012	0,0014
15:20:00			7,80			26,45			55			0,457	0,006	0,151	<LD	<LD
15:45:00	6,98	6,83	7,82	29,5	23	27,50	5,59	0,33	33	0,479	0,270	0,448	0,023	0,370	<LD	<LD
16:45:00	7,07	6,83	7,89	27,7	23,5	27,14	5,51	0,27	18	0,502	0,130	0,414				
17:40:00	7,02	6,86		28,3	23,4			0,21	271	0,438	0,444					
18:40:00	6,9	6,77		27,2	23,7		2,73	0,39		0,491	0,511					
19:40:00	6,9															
20:50:00	7,02	6,93		26	25,3		2,61	0,33		0,491	0,520					

FIG. H.1 – *Paramètres physico-chimiques et teneurs horaires en mmol/L des éléments dissous dans les eaux de la lame de submersion (LS) et la solution du sol (SS).*

	Si LS	Si SS	F LS	F SS	Cl LS	Cl SS	SO4 LS	SO4 SS	NO3 LS	NO3 SS	Br LS	Br SS	NO2 LS	NO2 SS	NH4 LS	NH4 SS
23:45:00																
00:45:00																
01:45:00																
02:45:00																
03:45:00																
04:45:00																
05:45:00																
06:45:00			0,008	0,007	0,75	0,75	0,51	0,63	0,012	<LD		<LD	0,0004	0,0012	0,017	0,183
07:40:00			0,007	0,023	0,66	1,31	0,50	0,36	0,037	0,019		0,003	0,0006	0,0016	0,008	0,118
08:40:00	0,0063	0,011	0,008	0,015	0,69	0,94	0,51	0,34	0,007	<LD		0,002	0,0010	0,0017	0,011	0,141
09:50:00	0,0000	0,024	0,006	0,023	0,68	1,11	0,50	0,07	0,006	0,006		0,005	0,0001	0,0010	0,008	0,010
10:40:00	0,0083	0,026	0,007	0,032	0,68	1,89	0,50	0,09	<LD	0,007		0,008	<LD	0,0034	0,009	0,049
11:40:00	0,0008	0,026	0,007	0,019	0,68	0,92	0,50	0,24	0,028	0,006		0,003	<LD	<LD	0,006	0,140
12:30:00	0,0024	0,017	0,007	0,025	0,68	1,14	0,51	0,40	0,006	<LD		0,002	<LD	<LD	0,007	0,132
12:45:00	0,0059	0,017	0,007	0,024	0,69	1,15	0,51	0,37	0,006	<LD		0,016	<LD	<LD	0,007	0,057
13:20:00	0,0075	0,003	0,007	0,023	0,70	1,24	0,51	0,11	0,005	0,047		0,006	0,0069	0,0072	0,007	0,172
13:45:00	0,0063	0,009	0,008	0,021	0,70	0,85	0,52	0,28	0,344	0,004		<LD	<LD	0,0017	0,014	0,038
14:15:00	0,0142	0,010	0,008	0,015	0,71	0,88	0,52	0,53	0,024	0,013		<LD	0,0017	0,0006	0,009	0,142
14:50:00	0,0043		0,007	0,03	0,72	0,99	0,52	0,24	0,04	0,009		<LD	0,0049	0,0072	0,004	0,000
15:20:00	0,0043	0,012	0,008	0,015	0,72	0,81	0,52	0,22	<LD	0,01		0,01	0,0005	<LD	0,010	0,157
15:45:00			0,007	0,025	0,73	1,01	0,53	0,38	0,006	0,008		0,001	<LD	0,0009		

FIG. H.2 – *Paramètres physico-chimiques et teneurs horaires en mmol/L des éléments dissous dans les eaux de la lame de submersion (LS) et la solution du sol (SS).*

23:45:00	Al LS	Al SS	Ca LS	Ca SS	K LS	K SS	Mg LS	Mg SS	Mn LS	Mn SS	Na LS	Na SS	Pb LS	Pb SS	Zn LS	Zn SS
00:45:00																
01:45:00																
02:45:00																
03:45:00																
04:45:00																
05:45:00																
06:45:00																
07:40:00	0,0010	0,0010	1,35	5,56	0,076	0,64	0,37	0,86	0,00064	0,045	0,73	1,55	2,05E-05	3,23E-05	4,44E-05	3,62E-05
08:40:00	0,0009	0,0017	1,24	5,95	0,068	0,38	0,30	0,93	0,00160	0,058	0,65	1,61	<LD	1,61E-05	2,47E-04	2,44E-04
09:50:00	0,0008	0,0024	1,24	3,87	0,068	0,23	0,30	0,70	0,00145	0,047	0,65	1,27	<LD	4,02E-05	4,73E-05	1,09E-04
10:40:00	0,0009	0,0010	1,22	5,77	0,068	0,55	0,30	0,93	0,00103	0,074	0,65	1,63	4,37E-06	8,68E-06	3,77E-06	1,63E-04
11:40:00	0,0006	0,0017	0,00	10,55	0,000	1,18	0,00	1,49	<LD	0,097	0,00	2,49	2,89E-05	2,37E-05	<LD	5,59E-05
12:30:00	0,0007	0,0010	1,14	5,20	0,060	0,26	0,28	0,78	0,00049	0,059	0,61	1,51	2,80E-05	2,50E-06	9,22E-06	2,35E-05
12:45:00	0,0009	0,0008	1,21	4,54	0,058	0,25	0,31	0,77	0,00033	0,065	0,62	1,35	2,33E-05	4,64E-05	5,52E-06	3,05E-05
13:20:00	0,0011	0,0015	1,19	4,43	0,059	0,28	0,32	0,78	0,00003	0,057	0,62	1,43	5,39E-05	5,97E-05	6,81E-06	3,42E-06
13:45:00	0,0012	0,0012	1,17	6,16	0,058	0,77	0,31	0,99	0,00016	0,074	0,62	1,71	1,92E-05	1,65E-05	8,48E-06	4,78E-05
14:15:00	0,0008	0,0009	1,10	4,30	0,058	0,25	0,30	0,63	<LD	0,054	0,59	1,33	1,60E-05	1,29E-05	3,92E-07	1,47E-05
14:50:00	0,0011	0,0009	1,10	1,35	0,062	0,16	0,30	0,31	<LD	0,006	0,65	0,73	<LD	4,27E-05	3,63E-05	<LD
15:20:00	0,0007	0,0028	1,12	3,19	0,064	0,18	0,31	0,51	0,00093	0,047	0,65	1,12	<LD	7,21E-05	<LD	3,92E-05
15:45:00	0,0010	0,0008	0,92	2,37	0,060	0,15	0,26	0,41	0,00027	0,027	0,62	0,95	7,00E-07	2,75E-05	<LD	<LD
16:45:00	0,0008	0,0008	0,96	3,38	0,059	0,21	0,26	0,59	<LD	0,036	0,63	1,20	2,66E-05	4,48E-05	4,50E-06	2,19E-06
17:40:00	0.0009		1.04		0.061		0.28		0.00040		0.68		1.66E-05		<LD	

FIG. H.3 – *Paramètres physico-chimiques et teneurs horaires en mmol/L des éléments dissous dans les eaux de la lame de submersion (LS) et la solution du sol (SS).*

Annexe I

Teneurs en espèces soufrées dans les eaux de nappe de la rizière

TAB. I.1 – *Concentration en sulfures totaux et activités des trois espèces soufrées dans les eaux de nappe de rizière en profondeur.*

mol/L et activité	[S tot]	(H_2S)	(HS^-)	(S^{2-})
11/10/2002	$1{,}55.10^{-5}$	$3{,}6.10^{-6}$	$1{,}1.10^{-5}$	$5{,}4.10^{-17}$
18/10/2002	$5{,}54.10^{-7}$	$6{,}4.10^{-8}$	$4{,}5.10^{-7}$	$4{,}46.10^{-18}$
25/10/2002	$1{,}20.10^{-6}$	$2{,}2.10^{-7}$	9.10^{-7}	$5{,}7.10^{-18}$
12/11/2002	$2{,}77.10^{-7}$	4.10^{-8}	$2{,}16.10^{-7}$	$1{,}7.10^{-18}$
18/11/2002	$1{,}85.10^{-7}$	$3{,}3.10^{-8}$	$1{,}4.10^{-7}$	$9{,}8.10^{-19}$
21/11/2002	$4{,}61.10^{-7}$	1.10^{-7}	$3{,}4.10^{-7}$	$1{,}9.10^{-18}$
14/04/2003	$4{,}20.10^{-6}$	$1{,}1.10^{-6}$	$2{,}9.10^{-6}$	$1{,}3.10^{-17}$
06/05/2003	$4{,}40.10^{-7}$	$1{,}2.10^{-8}$	$3{,}9.10^{-7}$	$1{,}6.10^{-17}$
15/05/2003	$5{,}37.10^{-6}$	$2{,}5.10^{-7}$	$4{,}6.10^{-6}$	$1{,}2.10^{-16}$
04/06/2003	$2{,}72.10^{-6}$	$1{,}2.10^{-7}$	$2{,}35.10^{-6}$	6.10^{-17}
12/06/2003	$2{,}64.10^{-7}$	$7{,}7.10^{-9}$	$2{,}3.10^{-7}$	$9{,}3.10^{-18}$
20/06/2003	$1{,}32.10^{-6}$	$4{,}5.10^{-8}$	$1{,}15.10^{-6}$	$3{,}9.10^{-17}$
27/06/2003	$2{,}80.10^{-5}$	$1{,}1.10^{-6}$	$2{,}4.10^{-5}$	$7{,}3.10^{-16}$
03/07/2003	$8{,}75.10^{-5}$	$3{,}8.10^{-6}$	$7{,}6.10^{-5}$	2.10^{-15}
09/07/2003	$4{,}56.10^{-5}$	$1{,}8.10^{-6}$	4.10^{-5}	$1{,}16.10^{-15}$
22/07/2003	$1{,}84.10^{-7}$	$4{,}2.10^{-8}$	$1{,}3.10^{-7}$	$6{,}6.10^{-19}$
11/08/2003	$3{,}43.10^{-6}$	$8{,}1.10^{-7}$	$2{,}4.10^{-6}$	$1{,}2.10^{-17}$

Annexe J

Exemple de résultat de modélisation des eaux de la nappe superficielle de la rizière le 09/07/03

pH	=	8,36
pe	=	-4,83
Activity of water	=	1,00
Ionic strength	=	0,01
Mass of water (kg)	=	1,00
Total carbon (mol/kg)	=	0,0034
Total CO2 (mol/kg)	=	0,0034
Temperature (deg C)	=	22,00
Electrical balance (eq)	=	0,0000
Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|)	=	0,00
Iterations	=	10,00
Total H	=	111,02
Total O	=	55,52

données d'entrée		Espèces	Molalité	Activité	log molalité	log activité
		OH-	2,03E-06	1,82E-06	-5,693	-5,74
		H+	4,79E-09	4,37E-09	-8,32	-8,36
		H2O	5,55E+01	1,00E+00	1,744	0
Al	9,049e-005					
		Al(OH)4-	9,03E-05	8,12E-05	-4,044	-4,09
		Al(OH)3	1,95E-07	1,95E-07	-6,71	-6,709
		Al(OH)2+	8,07E-09	7,25E-09	-8,093	-8,139
		AlF2+	8,64E-12	7,77E-12	-11,064	-11,11
		AlOH+2	8,06E-12	5,28E-12	-11,093	-11,278
		AlF3	2,32E-12	2,33E-12	-11,635	-11,634
		AlF+2	1,01E-12	6,61E-13	-11,996	-12,18
		AlF4-	2,45E-14	2,21E-14	-13,61	-13,657
		Al+3	6,51E-15	2,82E-15	-14,187	-14,549
		AlSO4+	5,37E-15	4,83E-15	-14,27	-14,316
		Al(SO4)2-	9,42E-17	8,47E-17	-16,026	-16,072
		AlF5-2	1,28E-17	8,38E-18	-16,892	-17,077
		AlF6-3	5,52E-22	2,12E-22	-21,258	-21,673
		AlHSO4+2	2,79E-24	1,82E-24	-23,555	-23,739
Br	3,002e-006					
		Br-	3,00E-06	2,69E-06	-5,523	-5,57
C(4)	3,375e-003					
		HCO3-	3,11E-03	2,81E-03	-2,507	-2,551
		CaCO3	9,23E-05	9,25E-05	-4,035	-4,034
		CaHCO3+	7,78E-05	7,02E-05	-4,109	-4,153
		CO3-2	4,27E-05	2,84E-05	-4,37	-4,547
		CO2	2,86E-05	2,87E-05	-4,543	-4,542
		FeCO3	8,84E-06	8,86E-06	-5,054	-5,052
		MnCO3	6,49E-06	6,51E-06	-5,188	-5,186
		FeHCO3+	4,07E-06	3,66E-06	-5,39	-5,436
		MnHCO3+	8,05E-07	7,24E-07	-6,094	-6,14
		NaHCO3	1,17E-07	1,18E-07	-6,931	-6,93
		ZnCO3	9,39E-08	9,41E-08	-7,028	-7,026
		Zn(CO3)2-2	8,72E-08	5,70E-08	-7,06	-7,244
		NaCO3-	3,75E-08	3,37E-08	-7,427	-7,473
		ZnHCO3+	6,54E-09	5,88E-09	-8,184	-8,23
		MgHCO3+	5,51E-38	4,96E-38	-37,259	-37,305
		MgCO3	3,93E-38	3,94E-38	-37,405	-37,404
Ca	3,495e-003					
		Ca+2	3,10E-03	2,06E-03	-2,509	-2,687
		CaSO4	2,24E-04	2,25E-04	-3,65	-3,649
		CaCO3	9,23E-05	9,25E-05	-4,035	-4,034
		CaHCO3+	7,78E-05	7,02E-05	-4,109	-4,153
		CaF+	4,43E-07	3,98E-07	-6,354	-6,4
		CaOH+	8,69E-08	7,82E-08	-7,061	-7,107
		CaHSO4+	6,16E-12	5,54E-12	-11,211	-11,257
Cl	1,713e-003					
		Cl-	1,71E-03	1,54E-03	-2,766	-2,813
		FeCl+	3,08E-08	2,77E-08	-7,512	-7,558
		MnCl+	2,01E-08	1,81E-08	-7,696	-7,742
		ZnCl+	6,70E-11	6,02E-11	-10,174	-10,22
		MnCl2	1,21E-11	1,22E-11	-10,916	-10,915
		ZnCl2	9,56E-14	9,58E-14	-13,02	-13,019
		MnCl3-	5,72E-15	5,15E-15	-14,242	-14,288
		ZnCl3-	1,81E-16	1,62E-16	-15,744	-15,79
		ZnCl4-2	1,87E-19	1,22E-19	-18,729	-18,913
Cu(1)	1,260e-007					
		Cu+	1,26E-07	1,13E-07	-6,9	-6,948
Cu(2)	3,585e-012					
		Cu(OH)2	3,57E-12	3,58E-12	-11,447	-11,446
		CuOH+	8,32E-15	7,48E-15	-14,08	-14,126
		Cu+2	4,89E-15	3,27E-15	-14,311	-14,486
		CuSO4	3,67E-16	3,68E-16	-15,436	-15,435
		Cu(OH)3-	5,49E-17	4,94E-17	-16,26	-16,306
		Cu(OH)4-2	3,45E-21	2,26E-21	-20,462	-20,646
F	2,702e-005					
		F-	2,66E-05	2,38E-05	-4,576	-4,623
		CaF+	4,43E-07	3,98E-07	-6,354	-6,4
		FeF+	3,46E-09	3,11E-09	-8,462	-8,508
		NaF	1,02E-09	1,02E-09	-8,992	-8,991
		MnF+	5,30E-10	4,77E-10	-9,276	-9,322
		HF	1,48E-10	1,48E-10	-9,831	-9,83
		AlF2+	8,64E-12	7,77E-12	-11,064	-11,11
		AlF3	2,32E-12	2,33E-12	-11,635	-11,634
		AlF+2	1,01E-12	6,61E-13	-11,996	-12,18
		AlF4-	2,45E-14	2,21E-14	-13,61	-13,657
		HF2-	1,47E-14	1,32E-14	-13,833	-13,879
		AlF5-2	1,28E-17	8,38E-18	-16,892	-17,077
		AlF6-3	5,52E-22	2,12E-22	-21,258	-21,673
		SiF6-2	2,38E-36	1,55E-36	-35,624	-35,808
		MgF+	2,53E-39	2,28E-39	-38,597	-38,643

FIG. J.1 – *Exemple de résultat obtenu après modélisation par Phreeqc dans les eaux prélevées dans la nappe superficielle de la rizière le 09/07/03*

données d'entrée	Espèces	Molalité	Activité	log molalité	log activité
Fe(2)	4,233e-005				
	Fe+2	1,95E-05	1,30E-05	-4,71	-4,885
	FeCO3	8,84E-06	8,86E-06	-5,054	-5,052
	Fe(HS)2	7,79E-06	7,81E-06	-5,109	-5,107
	FeHCO3+	4,07E-06	3,66E-06	-5,39	-5,436
	FeSO4	1,23E-06	1,23E-06	-5,91	-5,909
	FeOH+	8,37E-07	7,53E-07	-6,077	-6,123
	FeCl+	3,08E-08	2,77E-08	-7,512	-7,558
	Fe(HS)3-	2,45E-08	2,21E-08	-7,611	-7,657
	FeF+	3,46E-09	3,11E-09	-8,462	-8,508
	FeHSO4+	3,90E-14	3,51E-14	-13,409	-13,455
Fe(3)	3,596e-023				
	Fe+3	3,60E-23	1,56E-23	-22,444	-22,807
H(0)	1,268e-010				
	H2	6,34E-11	6,36E-11	-10,198	-10,197
K	3,711e-004				
	K+	3,70E-04	3,32E-04	-3,432	-3,479
	KSO4-	1,38E-06	1,25E-06	-5,859	-5,905
	KOH	2,63E-10	2,64E-10	-9,58	-9,579
Mg	7,985e-004				
	Mg(OH)2	7,99E-04	8,01E-04	-3,098	-3,097
	Mg+2	2,29E-36	1,53E-36	-35,641	-35,816
	MgSO4	1,86E-37	1,86E-37	-36,731	-36,73
	MgHCO3+	5,51E-38	4,96E-38	-37,259	-37,305
	MgCO3	3,93E-38	3,94E-38	-37,405	-37,404
	MgF+	2,53E-39	2,28E-39	-38,597	-38,643
	MgOH+	1,07E-39	9,65E-40	-38,969	-39,015
Mn(2)	1,193e-005				
	MnCO3	6,49E-06	6,51E-06	-5,188	-5,186
	Mn+2	4,33E-06	2,89E-06	-5,364	-5,539
	MnHCO3+	8,05E-07	7,24E-07	-6,094	-6,14
	MnSO4	2,72E-07	2,73E-07	-6,565	-6,564
	MnCl+	2,01E-08	1,81E-08	-7,696	-7,742
	MnOH+	1,48E-08	1,33E-08	-7,83	-7,876
	MnF+	5,30E-10	4,77E-10	-9,276	-9,322
	MnCl2	1,21E-11	1,22E-11	-10,916	-10,915
	MnCl3-	5,72E-15	5,15E-15	-14,242	-14,288
	Mn(NO3)2	2,38E-15	2,38E-15	-14,624	-14,623
Mn(3)	2,205e-036				
	Mn+3	2,21E-36	8,49E-37	-35,657	-36,071
N(5)	1,601e-005				
	NO3-	1,60E-05	1,43E-05	-4,796	-4,843
	Mn(NO3)2	2,38E-15	2,38E-15	-14,624	-14,623
Na	8,296e-005				
	Na+	8,26E-05	7,44E-05	-4,083	-4,129
	NaSO4-	2,29E-07	2,06E-07	-6,641	-6,687
	NaHCO3	1,17E-07	1,18E-07	-6,931	-6,93
	NaCO3-	3,75E-08	3,37E-08	-7,427	-7,473
	NaF	1,02E-09	1,02E-09	-8,992	-8,991
	NaOH	1,12E-10	1,13E-10	-9,95	-9,949
O(0)	0,000e+000				
	O2	0,00E+00	0,00E+00	-72,965	-72,964
S(-2)	4,563e-005				
	HS-	2,89E-05	2,59E-05	-4,539	-4,586
	Fe(HS)2	7,79E-06	7,81E-06	-5,109	-5,107
	H2S	1,08E-06	1,09E-06	-5,965	-5,964
	Fe(HS)3-	2,45E-08	2,21E-08	-7,611	-7,657
	S-2	8,82E-10	5,83E-10	-9,054	-9,234
S(6)	1,080e-003				
	SO4-2	8,53E-04	5,63E-04	-3,069	-3,25
	CaSO4	2,24E-04	2,25E-04	-3,65	-3,649
	KSO4-	1,38E-06	1,25E-06	-5,859	-5,905
	FeSO4	1,23E-06	1,23E-06	-5,91	-5,909
	MnSO4	2,72E-07	2,73E-07	-6,565	-6,564
	NaSO4-	2,29E-07	2,06E-07	-6,641	-6,687
	ZnSO4	2,14E-09	2,14E-09	-8,67	-8,669
	HSO4-	2,49E-10	2,24E-10	-9,604	-9,65
	Zn(SO4)2-2	1,53E-11	1,00E-11	-10,814	-10,998
	CaHSO4+	6,16E-12	5,54E-12	-11,211	-11,257
	FeHSO4+	3,90E-14	3,51E-14	-13,409	-13,455
	AlSO4+	5,37E-15	4,83E-15	-14,27	-14,316
	CuSO4	3,67E-16	3,68E-16	-15,436	-15,435
	Al(SO4)2-	9,42E-17	8,47E-17	-16,026	-16,072
	AlHSO4+2	2,79E-24	1,82E-24	-23,555	-23,739
	MgSO4	1,86E-37	1,86E-37	-36,731	-36,73

FIG. J.2 – *Exemple de résultat obtenu après modélisation par Phreeqc dans les eaux prélevées dans la nappe superficielle de la rizière le 09/07/03.*

Annexe K

Résumen

Mobilidad de los elementos químicos según las alternancias de aerobiosis y anaerobiosis en un ecosistema arrocero de Camargue (Francia)

En los suelos de las zonas húmedas, cultivados o eriales, las variaciones de las condiciones de óxido-reducción influyen sobre los mecanismos de mobilización e inmobilización de los elementos químicos. La mobilidad de los elementos se estudia en arrozales de Camargue cuyos suelos se originan en el relleno reciente de un paleobrazo del Rhône. Los processos que gobernan las aguas freáticas se establecen mediante la adquisición en continuidad in situ de los parámetros físico-químicos. El impacto de las alternancias aerobio-anaerobio associadas al ciclo anual de riego o a lluvias tormentosas se analiza con alta frecuencia en las aguas de la capa freática y de la capa de sumersión. En la zona saturada del suelo, en profundidad, estas perturbaciones producen precipitación y disolución de fases minerales. Treinta años de riego fueron suficientes para generar un frente de óxido-reducción. Durante un año sin riego, se inicia la disolución de los minerales neoformados de este horizonte: carbonatos y óxidos. En el horizonte sumergido del arrozal, silice, hierro y plomo experimentan fluctuaciones estacionales, ligadas a las condiciones reductoras y al actividad del arroz. Las leyes de hierro, manganeso y magnesio de las aguas no estan controladas por fases mineralógicas conocidas. La acidificación al pH 4 durante los catorce dias del período de pre-reproducción del arroz proporciona elementos nutrítivos mediante la disolución de fases sólidas. Las arcillas mal cristalizadas y los fitólitos se alteran y abastecen de silicio a la planta.

Mobilité des éléments selon les alternances aérobie-anaérobie dans un écosystème rizicole en Camargue

Les variations des conditions d'oxydo-réduction dans les sols des zones humides, cultivés ou en friche, influent sur les mécanismes de mobilisation et d'immobilisation des éléments chimiques. La mobilité des éléments est étudiée dans des rizières de Camargue, dont les sols sont issus du comblement récent d'un paléochenal du Rhône. Les processus qui régissent les eaux de nappe sont déterminés à partir d'une acquisition en continu *in situ* des paramètres physico-chimiques. L'impact des alternances aérobie-anaérobie, liées au cycle annuel d'irrigation ou à des pluies orageuses, est analysé à haute fréquence dans les eaux de la nappe et de la lame de submersion.

Dans la zone saturée du sol, en profondeur, ces perturbations engendrent précipitation et dissolution de phases minérales. Trente années d'irrigation ont suffi pour que la dynamique annuelle génère la création d'un horizon d'accumulation, contenant un front d'oxydo-réduction. Pendant une année sans irrigation, la dissolution des phases néoformées, carbonates et oxydes, de cet horizon, est amorcée.

Dans l'horizon submergé de la rizière, silice, fer et plomb sont soumis à des fluctuations saisonnières, liées aux conditions réductrices et à l'activité du riz. Les teneurs en fer, manganèse et magnésium des eaux ne sont pas contrôlées par les phases minéralogiques connues. L'acidification à pH 4 par le riz pendant les quatorze jours de la phase de pré-reproduction fournit des éléments nutritifs à partir de la dissolution de phases solides. Les argiles mal cristallisées et les phytolithes sont altérés pour fournir du silicium à la plante.

Element mobility in function of aerobic and anaerobic conditions in a rice ecosystem in Camargue

In natural or cultivated soils from wet areas, the oxido-reductive conditions influence the mechanisms of element mobilisation or immobilisation. The mobility of elements is studied in paddy soils in Camargue. Soils are originally constituted of sediments which filled a Rhône paleochannel. Processes controlling the soil solution are analysed through continuously *in situ* recordings of physico-chemical parameters. The impact of aerobic-anaerobic alternances, linked to annual irrigation cycle or to stormy precipitations, is studied at high frequency both in ground waters and in irrigation waters.

In the waterlogged soil area, these perturbations generate mineral precipitation or dissolution. Thirty years of irrigation are enough for the annual dynamics to create an enriched horizon containing an oxido-reduction front. A year without irrigation initiates the dissolution of neoformed carbonates and oxides phases from this horizon.

In the cultivated horizon, silicon, iron and lead are submitted to seasonal fluctuations linked to reductive conditions and plant activity. The amounts of dissolved iron, manganese and magnesium in waters are not controlled by known mineralogical phases. The acidification at pH 4 during the fourteen days of the pre-reproductive period allows the supply of nutrients from the dissolution of solid phases. Poor-crystallized clays and phytoliths are dissolved and provide silicon to rice.

Discipline : Géosciences de l'environnement

Mots-clés : Oxydo-réduction, sols hydromorphes, fer, silice, plomb, rizière, Camargue.

Adresse du centre de recherche : INRA Unité Géochimie des Sols et des Eaux et CEREGE, Europôle méditerranéen de l'Arbois, BP 80, 13 545 Aix-en-Provence cedex 4.

Bibliographie

Adachi K. (1990). Effects of rice-soil puddling on water percolation. *Transactions of the 14th International Congress of Soil Science*, 1:146–151.

AFES (2000). Aménagements et environnement en zone Camargue Nord, sols/med.

Alexandre A., Meunier J.-D., Colin F. et Koud J. (1996). Plant impact on the biogeochemical cycle of silicon and related weathering processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(3):677–682.

Alfonso S., Grousset F., Masse L. et Tastet J. (2001). A european lead isotopes signal record from 6 000 to 30 years B.P. in coastal marshes (SW France). *Atm. Env.*, 35:3595–3605.

Alleman L. (1997). *Apports des isotopes stables du plomb au sivi des traces métalliques en Méditerranée et en Atlantique Nord.* Thèse de Doctorat, Université d'Aix-Marseille III, 260 pages.

Allègre C. et Michard G. (1973). *Introduction à la géochimie.* Presses Universitaires de France (ed), Vendôme, Paris.

Ambrosy M. (2003). Synthèse hydrogéologique et géochimique du delta de la Grande Camargue. Mémoire de D.E.A., Université d'Avignon, 66 pages.

Armstrong W. (1969). Rhizosphere oxidation in rice : an analysis of intervarietal difference in oxygen flux from the roots. *Physiol. Plant.*, 22:296–303.

Arnaud-Fassetta G. (1998). *Dynamiques fluviales holocènes dans le delta du Rhône.* Thèse de Doctorat, Université de Provence Aix-Marseille I, 329 pages.

Arthaud F., Ogier M. et Séguret M. (1980). Géologie et géophysique du golfe du Lion et de sa bordure nord. *Bull. du BRGM*, 1(3):175–193.

Astier (1970). Collectif Camargue. Etude hydrogéologique, pédologique et de salinité. *DDA et CNA du Bas-Rhône et du Languedoc-Arles*, 2.

Barber D. et Shone G. (1966). The absorption of silica from aqueous solutions by plants. *J. Exp. Bot.*, 17:569–578.

Barnaud G., Bazin P., Bigan M. et Laurence A. (1994). *Zones humides Infos*, volume 3, Chapitre Ramsar : l'étape de Kushiro, pages 2–5.

Bartoli F. (1981). *Le cycle biogéochimique du silicium sur roche acide, application à deux écosystèmes forestiers tempérés (Vosges).* Thèse de Doctorat, Université de Nancy I, 210 pages.

Begg C., Kirk G., MacKenzie A. et Neue H.-U. (1994). Root-induced iron oxidation and ph changes in the lowland rice rhizosphere. *New Phytologist*, 128:469–477.

Berthelin J. (1982). *Pédologie*, volume 32, Chapitre Les processus microbiens intervenant dans les sols hydromorphes en régions tempérées, incidences sur la pédogenèse, pages 313–328. Gand, Suisse.

Berthelin J. (1988). *Physical and Chemical Weathering in Geochemical Cycles*, Chapitre Microbial weathering processes in natural environments, pages 33–59. Lerman, A. and Meybeck, M. (eds), Kluwer Academic Press, London.

Berthelin J., Leyval C. et Toutain F. (1994). *Pédologie, tome II, Constituants et Propriétés du Sol*, Chapitre Rôle des organismes dans l'altération et l'humification, pages 143–237. Bonneau M. et Souchier B. (eds), Masson, Paris.

Bogoslovsky V. et Ogilvy A. (1973). Application of geophysical methods for studying the technical status of earth dams. *Geophysical Prospecting*, 18:758–773.

Boivin P., Favre F., Hammecker C., Maeght J., Delarivière J., Poussin J. et Wopereis M. (2002). Processes driving soil solution chemistry in a flooded rice-cropped vertisol : analysis of long time monitoring data. *Geoderma*, 110:87–107.

Boulègue J. (1978). *Géochimie du soufre dans les milieux réducteurs.* Thèse de Doctorat, Université Paris VII, 272 pages.

Bourrié G. (1976). Relations entre le pH, l'alcalinité, le pouvoir tampon et les équilibres de CO_2 dans les eaux naturelles. *Bulletin de l'AFES*, 3-1976:141–159.

Bourrié G., Maître V. et Curmi P. (1994). Mise en évidence de deux dynamiques saisonnières du fer dans les sols hydromorphes en climat tempéré. *C.R. Acad. Sci., Paris*, 318(II):87–92.

Bourrié G., Trolard F., Génin J.-M., Jaffrezic A., Maître V. et Abdelmoula M. (1999). Iron control by equilibria between hydroxy-Green Rusts and solutions in hydromorphic soils. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 63(19/20):3417–3427.

Bourrié G., Trolard F., Refait P. et Féder F. (2004). A solid solution model for Fe(II)-Fe(III)-Mg(II) green rusts and fougerite and estimation of their Gibbs free energies of formation. *Clays and Clay minerals*, 52(3):382–394.

Bousserrhine N. (1995). *Etude des paramètres de la réduction bactérienne du fer et application à la déferrification de minéraux industriels.* Thèse de Doctorat, Université de Nancy I.

Bouteyre G. et Duclos G. (1994). Carte pédologique de France au 1/100 000, Arles N-22 et notice explicative de la carte. page 302.

Boutron C., Candelone J. et Hong S. (1994). Past and present changes in the large scale tropospheric cycles of lead and other heavy metals as documented in Antartic and Greenland snow and ice : a review. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 11(n°15):3217–3235.

Bradley W. (1945). Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctionan organic liquids. *Journal of American Chemical Society*, 67:975–981.

Brissaud F., Heurteaux P., Podlejski J. et Moutonnet P. (1982). Transferst dispersifs et propagation de pesticides dans un sol de rizière inondée. *J. Hydrol.*, 57:233–245.

Brock T. et Madigan M. (1991). Biology of microorganisms, 6th ed.

Cary L., Alexandre A., Meunier J.-D., Braun J.-J. et Boeglin J.-L. (2005). Contribution of phytoliths to the suspended load of biogenic silica in the Nyong basin rivers (Cameroon). *Biogeochemistry, sous presse.*

Chauvelon P. (1996). *Hydrologie quantitative d'une zone humide méditerranéenne aménagée : le bassin de Fumemorte en Grande Camargue, delta du Rhône.* Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II.

Clarke J. (2003). The occurrence and significance of biogenic opal in the regolith. *Earth-Science Reviews*, 60:175–194.

Clauzon G., Aguilar J.-P. et Michaux J. (1987). Le bassin pliocène du Roussillon (Pyrénées orientales, France) : exemple d'évolution géodynamique d'une ria méditerranéenne consécutive à la crise de salinité messinienne. *CRAS Paris*, 304(série II, 11):585–590.

Collectif (1998). Rapport technique. Rapport 42, Académie des Sciences, Paris.

Condom N. (2000). *Analyse et modélisation couplée des processus hydro-géochimiques de la salinisation des sols. Application aux sols rizicoles de l'Office du Niger (Mali).* Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Agronomique de Montpellier, 189 pages.

Cornell R. et Schwertmann U. (1996). *The iron oxides : Structure, properties, reactions, occurences and uses.* VCH, Weinhem, Basel, New York.

Corwin R. et Hoover D. (1979). The self-potential method in geothermal exploration. *Geophysics*, 44(2):22–245.

Corwin R. et Morrison H. (1977). Self-potential variations preceeding earthquakes in central california. *Geophys. Res. Lett*, 4(4):171–174.

Cosson R., Amiard J.-C. et Amiard-Triquet C. (1987). Trace elements in little egrets and flamingos of Camargue, France. *Ecotoxicology and environmental safety*, 15:107–116.

Cowardin L., Carter V., Golet F. et Laroe E. (1979). *Classification of wetlands and deepwater habitat of the United States.* Fish and Wildlife Service, Washington, us department of the interior ed edition. FWS/OBS-79/31.

Deb B. (1950). The estimation of free iron oxides in soils and their removal. *Journal of Soil Science*, 1:212–220.

Desplanques V. (2004). Transferts biogéochimiques du silicium dans les zones cultivées. Exemple d'une rizière de Camargue. Mémoire de D.E.A., Université d'Aix-Marseille III, 30 pages.

Ding T., MA G., Shuic M., Wan D. et Li R. (2005). Silicon isotope study on rice plants from the zhejiang province, china. *Chemical Geology*, 218:41–50.

Dobermann A. et Fairhurst T. (2000). *Rice : nutritional disorders and nutrient management.* International Rice Research Institute and Potash and Phosphate Institute (ed), Singapore.

Dommergues Y. et Mangenot F. (1970). *Ecologie microbienne du sol.* Masson, Paris.

Drain M. (2003). Le projet de transfert d'eau du Rhône à Barcelone.

Détournay J., De Miranda L., Dérié R. et Ghodsi M. (1975). The region of stability of green rust ii in the electrochemical e-ph equilibrium diagram of iron in sulphate medium. *Corros. Sci*, 15:295–306.

Duchaufour P. (1997). *Abrégé de pédologie. Sol, végétation, environnement.* Masson.

Dugan P. (1992). *La conservation des zones humides. Problèmes actuels et mesures à prendre.* UICN, Union mondiale pour la nature (ed), Gland, Suisse.

Dyer F., Thompson J., Croudace I., Cox R. et Wadsworth R. (2002). Record of change in salt marshes : a radiochronological study of three Westerchelde (SW Netherlands) marshes. *Environ. Sci. Technol.*, 36:854–861.

Ehrlich H. (1996). Geomicrobiology. *Third ed. Marcel Deker Inc, New York.*

Eleuterius L. (1980). A rapid in situ model of extracting water from tidal marsh soils. *Soil Science Society American Journal*, 44:185–195.

Emmanuel S. et Erel Y. (2002). Implications from concentrations and isotopic data for pb partitionning processes in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(n°14):2517–2527.

Epstein E. (1999). Silicon. *Annu. Rev. Plant. Physiol. Plant. Mol. Biol.*, 50:641–664.

Epstein E. (2001). *Silicon in Agriculture, Stud. Plant Sci.*, volume 1, Chapitre Silicon in plants : facts vs concepts, pages 1–15. L.E. Datnoff et al. (Eds).

Erel Y. et Morgan J. (1992). The relationships between rock-derived lead and iron in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56:4157–4167.

F.A.O. (1999). *Base de Référence Mondiale pour les ressources en sols.* Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture, Rome, FAO edition. note 84, ISSN 1014-8531.

F.A.O. (2004). Rapport technique. Technical report, Rice Market Monitor, Basic Foodstuffs Service, Commodities and Trade Division Food and Agriculture Organization of the United Nations.

Favre F. (2000). *Interactions entre oxydoréduction et dynamiques salines dans un vertisol irrigué par submersion.* Thèse de Doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 178 pages.

Favre F., Boivin P. et Wopereis M. (1997). Water movement and soil swelling in a dry, cracked vertisol. *Geoderma*, 78:113–123.

Féder F. (1998). Suivi en continu de la dynamique de la solution du sol dans les sols hydromorphes. Les équilibres redox et les conditions de stabilité des rouilles vertes dans le milieu naturel. Mémoire de D.E.A., Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Rennes, 20 pages.

Féder F. (2001). *Dynamique des processus d'oxydo-réduction dans les sols hydromorphes.* Thèse de Doctorat, Université d'Aix-Marseille III, 200 pages.

Féder F., Trolard F., Klingelhofer G. et Bourrié G. (2005). In situ Mössbauer spectroscopy - Evidence for green rust (Fougérite) in a gleysol and its mineralogical transformations with time and depth.

Ferrand J.-L. (1996). *Etude isotopique du cycle géochimique du plomb anthropique et naturel en milieu marin et côtier.* Thèse de Doctorat, Université d'Aix-Marseille III, 215 pages.

Ferrand J.-L., Hamelin B. et Monaco A. (1999). Isotopic tracing of antropogenic Pb inventories and sedimentary fluxes in the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea). *Cont. Shelf Res.*, 19:23–47.

Flegal R. et Smith D. (1995). Measurements of environmental lead contamination and human exposure. *Reviews of Environ. Contam. Toxicol.*, 143:1–45.

Fraysse P. (2003). Etude expérimentale physico-chimique de la réactivité et des propriétés physico-chimiques des phytolithes de plantes terrestres. Mémoire de D.E.A., Université Toulouse III.

GIEC (1995). Deuxième rapport d'évaluation du giec, ipcc.

Godin L. (1990). *Impact de l'irrigation pour la riziculture sur l'hydrologie et la chimie des eaux en Camargue.* Thèse de Doctorat, Université d'Avignon et des pays du Vaucluse, 137 pages.

Griolet C. (1972). *Etude hydrogéologique de la Costière du Gard et de la partie nord du delta du Rhône.* Thèse de Doctorat, Université de Montpellier U.S.T.L., 100 pages.

Hammecker C., Antonio A., Maeght J. et Boivin P. (2003). Experimental and numerical study of water flow in soil under irrigation in northern Senegal : evidence of entrapment. *European Journal of Soil Science*, 54:491–503.

Helgeson H., Garrels R. et MacKenzie F. (1969). Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33:569–592.

Heurteaux P. (1969). *Recherches sur les rapports des eaux souterraines avec les eaux de surface (étangs, marais, rizières). Les sols halomorphes et la végétation en Camargue.* Thèse de Doctorat, Thèse Université de Montpellier, U.S.T.L., 226 p, 2 volumes.

Heurteaux P. (1992). Rapport technique. Rapport de fin de contrat CFR, Centre Français du Riz.

Huang H.-C., Liu C.-W., Chen S.-K. et Chen J.-S. (2003). Analysis of percolation and seepage through paddy bunds. *Journal of hydrology*, 284:13–25.

Icenhower J. et Dove P. (2000). The dissolution kinetics of amorphous silica into sodium chloride solutions : effects of temperature and ionic strength. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64:4193–4203.

Jacq V. et Dommergues Y. (1970). Influence de l'intensité de l'éclairement et de l'âge de la plante sur la sulfato-réduction rhizosphérique. *Parasitenkd Infekt Hyg*, 125:661–669.

Jaffrezic A. (1997). *Géochimie des éléments métalliques, des nitrates et du carbone organique dissous dans les eaux et les sols hydromorphes. Agricultre intensive et qualité des eaux dans les zones humides en Bretagne.* Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Rennes.

Jeanroy E., Rajot J., Pillon P. et Herbillon A. (1991). Differential dissolution of hematite and goethite in dithionite and its application on soil yellowing. *Geoderma*, 50:79–94.

Jones L. et Handreck K. (1967). Silica in soil, plants and animals. *Advances in Argronomy*, 19:107–149.

Kelly E. (1990). Methods for extracting opal phytoliths from soil and plant material. *Documents of the Department of Agronomy*, page 10.

Khanif Y. et Johnathan A. (2001). Heavy metal contanimation in soils and plant tissue in rice growing areas. *Proceedings in the fifth ESAFS International Conference on rice environments and rice products.*, page 221.

Kirk G. (2004). *The biogeochemistry of submerged soils.* Wiley.

Knignt et Kinrade (2001). *Silicon in Agriculture*, volume 4, Chapitre A primer on the aqueous chemistry of silicon, pages 57–69. L.E. Datnoff et al. (Eds), Stud. Plant Sci.

Lafon G. (1990). *Fluid-Mineral Intercations : a tribute to H.P. Eugster*, Chapitre Reversed equilibrium solubility of a high-magnesium calcite, pages 23–40. Spencer, R.J. and CHOU, I-Ming (Eds), The Chemical Society, Seconde édition.

Langmuir D. (1996). *Aqueous Environnemental Geochemistry.* Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey.

Lee J. et Tallis J. (1973). Regional and historical aspects ol lead pollution in Britain. *Nature*, 49:520–527.

L'Homer A., Bazile A. et Thommeret J. (1981). Principales étapes de l'édification du delta du Rhône de 7000 BP à nos jours ; variations du niveau marin. *Oceanis*, 7(4):389–408.

Liu J., Li K., Xu J., Zhang Z., Ma T., Lu X., Yang J. et Zhu Q. (2003). Lead toxicity, uptake, and translocation in different rice cultivars. *Plant Science*, 165:793–802.

Lovley D. (1993). Dissimilatory metal reduction. *Ann. Rev. Microbiol.*, 47:263–290.

Loyer J.-Y., Jacq V. et Reynaud P. (1982). Variations physico-chimiques dans un sol de rizière inondée et évolutions de la biomasse algale et des populations microbiennes du cycle du soufre. *Cahiers de l'O.R.S.T.O.M., série Biol.*, 45:53–72.

Lucas Y., Luizao F. J., Rouiller J. et Nahon D. (1993). The relationship between the biological activity of the rain forest and the mineral composition of the soils. *Science*, 260:521–523.

Ma (2001). *Silicon in Agriculture*, volume 2, Chapitre Silicon as a beneficial elements for crop plants, pages 17–39. L.E. Datnoff et al.(eds), Stud. Plant Sci.

Manhes G., Minster J. et Allègre C. (1978). Comparative uranium-thorium-lead and rubidium-strontium study of the Saint-Séverin amphotérite : consequences for early solar system chronology. *Earth and Planetary Letters*, 39:14–24.

Marinos P. (1969). *Etudes hydrogéologiques en Camargue.* Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 155 pages.

Maître V. (1991). Protocole d'extraction, de conservation et de filtration des eaux libres du sol. *Science du Sol*, 29(1):71–76.

Mehra O. et Jackson M. (1960). Iron oxides removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay minerals*, 7:317–327.

Meunier J.-D., Colin F. et Alarcon C. (1999). Biogenic silica storage in soils. *Geology*, 27:835–838.

Miquel G. (2001). Rapport technique. Technical Report 261, Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques.

Miralles J., Radakovitch O., Cochran J., Véron A. et Masque P. (2004). Multitracer study of anthropogenic contamination records in the Camargue, southern France. *Science of the Total Environment*, 320:63–72.

Mitchell B., Smith B. et Endredy A. S. (1971). The effect of buffered sodium dithionite solution and ultrasonic agitation on soil clays. *Israelian Journal of Chemistry*, 9:45–52.

Moore H., Poet S., Martell E. et Wilkenning L. (1974). Origin of ^{222}Rn and its long-lived daughters in ait of Hawaï. *J. Geophys. Res.*, 79:5019–5024.

Moreau P. (2004). Biogéochimie des eaux en riziculture camarguaise. Mémoire de diplôme d'ingénieur, Ecole d'Agriculture d'Angers.

Murozumi M., Chow T. et Patterson C. (1969). Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dust and sea salts in Greenland and Antartic snow strates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33:1247–1249.

Naudet V., Revil A., Bottero J.-Y. et Begassat P. (2003). Relationship between self-potentials (sp) signals and redox conditions in contaminated groundwater. *Geophys. Res. Lett.*, 30(21).

Naudet V., Revil A., Rizzo E., Bottero J.-Y. et Begassat P. (2004). Groundwater redox conditions and conductivity in a contaminant plume from geoelectrical investigations. *Hydrology and Earth System Sciences*, 8(1):8–22.

Ollivier P. (2005). *Transfert continent - océan : Quantification des échanges nappes souterraines - zone côtière à l'aide du ^{226}Ra et détermination des flux d'éléments transportés par le Rhône à la Méditerranée.* Thèse de Doctorat, Université Paul Cézanne.

Pain D. (1991). Lead shot densities and settlement rates in Camargue marshes. *Biol. Conserv.*, 57:273–286.

Pain D., Amiard-Triquet C. et Sylvestre C. (1991). Tissue lead concentrations and shot ingestion in nine species of waterbirds from the Camargue (France). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 24:217–233.

Parkhurst D. et Appelo C. (1999). *User's guide to PHREEQC (version 2)- A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations.* Water-Resources Investigations, Denver, Colorado.

Paul M. (2004). Étude hydrogéologique et géochimique des aquifères de camargue. Mémoire de D.E.A., Géosciences de l'Environnement, Université Aix-Marseille III.

Pehkonen S., Eyrel Y. et Hoffman M. (1992). Simultaneous spectrophotometric measurement of Fe(II) and Fe(III) in atmospheric water. *Environmental Science and Technology*, 26(9).

Peng S., Huang J., Sheeby J., Laza R., Visperas R., Z. X., Centeno G., Kush G. et Cassman K. (2004). Rice yields decline with higher night temperature from global warming. *PNAS*, 101(27):9971–9975.

Petiau G. (2000). Second generation of lead-lead chloride electrodes for geophysical applications. *Pure Appl. Geophys.*, 157:357–382.

Petit D. (1974). ^{210}Pb et isotopes stables du plomb dans les sédiments lacustres. *Earth Planet. Sci. Let.*, 23:199–205.

Petit D., Menessier J. et Lamberts L. (1980). Stable lead isotopes in pond sediments as tracers of past and present atmospheric lead pollution in Belgium. *Atm. Env.*, 186:1189–1193.

Podlejski J. (1979). *De quelques problèmes écologiques posés par l'emploi de quatre pesticides en riziculture camarguaise.* Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier.

Pongsakul P., Attajarusit S. et McLaughlin M. (2001). Heavy metal concentrations in soils and rice grain. *Proceedings in the fifth ESAFS International Conference on rice environments and rice products*, page 221.

Ponnamperuma F. (1972). The chemistry of submerged soils. *Advances in Agronomy*, 24:29–96.

Ponnamperuma F., Tianco E. et Loy T. (1967). Redox equilibria in flooded soils : I. the iron hydroxide systems. *Soil Science*, 103:374–381.

Pons A., Toni C.-L. et Triat H. (1979). Edification de la Camargue et histoire holocène de sa végétation. *Terre et vie, Rev. Ecol.*, 2:13–30.

Pont D., Simmonet J.-P. et Walter A. (2002). Medium-term changes in suspended sediment delivery to the ocean : consequences of catchment heterogeneity and river management (Rhône River, France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 54:1–18.

Provansal M., Vella C., Arnaud-Fassetta G., Sabatier F. et Maillet G. (2003). Role of fluvial sediment inputs in the mobility of the Rhône delta coast (France). *Geomorphologie : relief, processus, environnement*, 4:271–282.

Refait P., Abdelmoula M., Trolard F., Génin J.-M., J.-J. E. et Bourrié G. (2001). Mössbauer and XAS study of a green rust mineral ; the partial substitution of Fe^{2+} by Mg^{2+}. *American Mineralogist*, 86:731–739.

Reichardt W., Mascarina G., Padre B. et Doll J. (1997). Microbial communities of continuously cropped irrigated rice fields. *Applied and Environmental Microbiology*, 63(1):233–238.

Revil A., Cary L., Fan Q., Finizola A. et Trolard F. (2005). Self-potential signals associated with preferential ground water flow pathways in a buried paleo-channel. *Geophysical Research Letters*, 32(7).

Revil A., Hermitte D., Voltz M., Moussa R., Lacas J.-G., Bourrié G. et Trolard F. (2002). Self-potential signals associated with variations of the hydraulic head during an infiltration experiment. *Geophysical Research Letters*, 29.

Revil A., Schwaeger H., Cathles L. et Manhardt P. (1999). Streaming potential in porous media. 2. Theory and application to geothermal systems. *Journal of Geophysical Research*, 104(20):33–48.

Rizzo E., Suski B., Revil A., Straface S. et Troisi S. (2004). Self-potential signals associated with pumping-tests experiments. *Journal of Geophysical Research, sous presse.*

Rossiaud J. (1994). *Réalités et imaginaires d'un fleuve.* Thèse de Doctorat, Université de Paris 1, Panthéon Sorbonne.

Sabatier F. et Provansal M. (2002). La Camargue sera-t-elle submergée ? *La Recherche*, juillet-août:72–73.

Sata M. et Mooney H. (1960). The electrochemical mechanism of sulfide self-potentials. *Geophysics*, 25(1):226–249.

Schwertmann U. et Fechter H. (1994). The formation of green rust and its transformation to lepidocrocite. *Clay minerals*, 29:87–92.

Scott D. (1989). *Mimeographed report to Ramsar Convention Bureau.* Gland (Suisse).

Shotyk W. (2002). The chronology of antropogenic atmospheric Pb deposition recorded by peat cores in three minerogic peat deposits from Switzerland. *Sci. Tot. Env.*, 292:19–31.

Shotyk W., Cheburkin A., Appleby P., Fanhauser A. et Kramers J. (1996). Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony and lead deposition recorded in an ombrotrophic peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. *Earth Planet. Sci. Let.*, 145:E1–E7.

Sigg L., Behra P. et Stumm W. (2000). *Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement.* Sciences sup., Dunod, troisième édition.

Soulier A., Trolard F. et Regeard A. (1994). Calibration of selective extraction technique by citrate-bicarbonate on the basis of experimental dissolution of synthetic iron oxides. 15th *World Congress of Soil Science*, 3b-II:216–217.

Sposito G. (1981). *The thermodynamics of soil solutions.* Oxford University Press, Oxford et New-York.

Stumm W. et Morgan J. (1970). *Aquatic chemistry.* Wiley - Interscience.

Sun S. (1980). Lead isotopic study of young volcanic rock from mid-ocean ridges, ocean islands and island arc. *Phil. Trans. R. Soc. London*, 297:409–445.

Teutsch N., Erel Y., Halicz L. et Banin A. (2001). Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(17):2853–2864.

Trolard F., Abdelmoula M., Bourrié G., Humbert B. et Génin J.-M. R. (1996). Mise en évidence d'un constituant de type "rouilles vertes" dans les sols hydromorphes. Proposition de l'existence d'un nouveau minéral : la "fougérite". *C.R.A.S. Paris*, t. 323(série II a):1015–1022.

Trolard F. et Bourrié G. (1999). L'influence des oxydes de fer de type rouilles vertes sur les séquences d'oxydo-réduction dans les sols. *Académie des sciences*, pages 801–806.

Trolard F., Bourrié G., Jeanroy E., Herbillon A. J. et Martin H. (1995). Trace metal in natural iron oxides from laterites : a study using selective kinetic extraction. *Geochemica et Cosmologica Acta*, 59(7):1285–1297.

Trolard F., Bourrié G., Soulier A., Maitre V., Génin J.-M. et Abdelmoula M. (1998). *Agriculture intensive et qualité des eaux*, Chapitre Dynamique de l'oxydo-réduction dans les zones humides, pages 185–199. Cheverry, C. (ed), INRA Editions, Paris.

Trolard F., Génin J.-M. R., Abdelmoula M., Bourrié G., Humbert B. et Herbillon A. (1997). Identification of a green rust mineral in a redutomorphic soil by mössbauer and raman spectroscopies. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 61(5):1107–1111.

Turner R. (1982). *Les défaillances du marché et des gouvernements dans la gestion de l'environnement. Les zones humides et les forêts.*, Chapitre Défaillance des politiques dans la gestion des zones humides, pages 9–47. OCDE Editions, OCDE, Paris.

Vella C. (1999). *Perception et évaluation de la mobilité du littoral sur la marge orientale du delta du Rhône.* Thèse de Doctorat, Thèse de l'Université de Provence, 225 pages.

Vilomet J.-D., Véron A., Ambrosi J.-P., Moustier S., Bottero J.-Y. et Chatelet-Snidaro L. (2003). Isotopic tracing of landfill leachates and pollutant lead mobility in soil and groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, 37:4586–4591.

Véron A., Flament P., Bertho M., Alleman L., Flegal R. et Hamelin B. (1999). Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atmospheric Environment*, 33:3377–3388.

Véron A., Lambert C., Isley A., Linet P. et Grousset F. (1987). Evidence of recent lead pollution in deep north east Atlantic sediments. *Nature*, 326:278–281.

Wada K. et Yamada H. (1969). Hydrazine intercalation-intersalation for differenciation of kaolin minerals from chlorites. *American Mineralogist*, (4):334–339.

Wagman D., Evans W., Parker V., Halow I., Baily S. et Schumm R. (1968). Selected values of chemical thermodynamic properties. *U.S. Nat. Bur. Stand., Note technique*, 270-3:264.

Weiss A., Thielepape W., Goring R., Ritter W. et Schaffer H. (1963). *Kaolinit-Einlagerungs-verbindungen, Proceeding of the International Conference, Stockholm*, volume 1. Th. Rosenqvist and P. Graff-Petterson (eds), Pergamon Press, Oxford.

Wong S., Li X., Zhang D., Qi S. et Min Y. (2002). Heavy metals in agricultural soils of the Peral River Delta, South China. *Environ. Poll.*, 119:33–44.

Zhang G. et Gong Z.-T. (2003). Pedogenic evolution of paddy soils in different soil landscapes. *Geoderma*, 115:15–29.

Table des figures

1.1 Carte des structures post-pyrénéennes, d'après Arthaud et al. (1980). . 20

1.2 Carte de Camargue, avec les fleuves et paléochenaux ainsi que la localisation des reliefs d'après l'image satellite prise par SPOT le 07/12/2003, jour d'inondations, fourni par Spot Images. 21

1.3 Coupe Nord-Sud montrant la géomorphologie du delta du Rhône à l'époque romaine d'après Pons et al. (1979) et l'organisation des différentes unités sédimentaires du delta. 22

1.4 Différents aquifères caractérisés par leur salinité surimposés sur la coupe Nord-Sud de la figure 1.3, modifié d'après Astier (1970). 24

1.5 Evolution de la vitesse de dissolution de minéraux d'après Lerman cité par Langmuir (1996) et des phytolithes (Fraysse, 2003) en fonction du pH. 27

2.1 Sonde multiparamétrique et dispositif d'installation dans la zone saturée du sol. 36

2.2 Localisation des sites de prélèvements sur le domaine par surimposition sur la photographie fournie par Orthographie IGN 1998, PFAR, CRIGE - PACA. 39

1.1 Profil électrique réalisé en 1969, d'après Astier (1970). 44

1.2 Profils de résistivité électrique et de potentiel spontané réalisés sur le domaine. Photographie fournie par Orthographie IGN 1998, PFAR, CRIGE - PACA. 45

1.3 Profils de résistivité électrique et de potentiel spontané réalisés sur le domaine. 46

1.4 Carte des mesures de potentiel spontané d'après Revil et al. (2005). Les profils sont faits selon les tracés de la carte de la figure 1.2. 47

1.5 Vue en 3 dimensions du paléochenal. Modélisation à l'aide du logiciel Surfer. La zone critique de la friche est indiquée par la flèche, les lettres indiquent les extrémités des profils de résistivité électrique. 48

1.6 Localisation et aspect des taches de salinisation en surface du sol en janvier 2005 dans des parcelles en bordure nord du paléochenal. Les parcelles sont cultivées en blé d'hiver. 49

2.1 Les sols du site d'étude, d'après la carte pédologique d'Arles au 1/100 000 de Bouteyre et Duclos (1994). La photo en bas à droite date de 1985 (P. Guillot, comm. pers.) et montre une culture de fenouil affectée de salinisation selon les dépôts fluviatiles : les zones plus argileuses sont végétalisées mais pas les zones les plus sableuses. 52
2.2 Peds de l'horizon de surface labouré de la parcelle C recouverts de taches rouilles, février 2004 et échantillon à tache rouille zonée prélevé à 100 cm de profondeur, août 2004. 54
2.3 a) végétation et fosse dans la parcelle E non cultivée, août 2004, b) nappe une heure après ouverture c) taches blanches à 10 cm sous la surface, d) nombreuses et larges taches rouille à 50 cm de profondeur , e) morceau de bois à 65 cm de profondeur. 57
2.4 Fosse dans la parcelle E non cultivée : f) conduit racinaire enrobé à 60 cm de profondeur haut à 5 cm, g) échantillon à 70 cm de profondeur, h) taches rouille de la zone humide à 60 cm de profondeur prélevé à la tarière, i) prélèvement dans la zone saturée à 150 cm de profondeur, rares taches rouille dans sédiment noyé. 58
2.5 Analyse granulométrique sans traitement dans les parcelles C, A, D et F. 59
2.6 Analyse granulométrique après décarbonatation dans la friche, les parcelles C, A et D. 60
2.7 Analyse granulométrique après décarbonatation dans la friche et la parcelle C et rapport des teneurs en limons fins et en argiles dans la rizière et dans la friche (teneur en limons fins ou en argiles dans la rizière / teneur en limons fins ou en argiles dans la friche). 61
2.8 Comparaison des teneurs en argiles (%) de sols en riziculture en Chine, d'après Zhang et Gong (2003). La profondeur de la nappe est indiquée pour chaque sol. 61
2.9 Diffractogrammes des rayons X obtenus pour des échantillons d'argiles de la friche et de la rizière C. 62
2.10 Calcite et dolomite dans les échantillons bruts de la rizière C. 63
2.11 Diffractogramme des rayons X obtenu pour des microprélèvements de taches rouilles à 60-77 cm de profondeur dans la rizière (parcelle C) cultivée durant la période d'irrigation. 64
2.12 Raies de la halite obtenues sur un diffractogramme des rayons X pour un microprélèvement de taches blanches en surface du sol de la parcelle E le 20/06/03. 66
2.13 Concentrations des éléments majeurs et mineurs en fonction de la profondeur dans la friche et la rizière (parcelle C). Les incertitudes analytiques sur la mesure sont parfois inclues dans le point. 67
2.14 Concentrations des éléments mineurs et traces en fonction de la profondeur dans la friche et la rizière (parcelle C). Les incertitudes analytiques sur la mesure sont parfois inclues dans le point. 68
2.15 Rapports des teneurs Si/Ti, Fe/Ti, Mn/Ti et Pb/Ti en fonction de la profondeur dans la rizière C et dans la friche et report des observations granulométriques. 70
2.16 a) concentrations des terres rares en fonction de la profondeur dans la friche et la rizière (parcelle C). b) Variation des concentrations pour les deux profondeurs extrêmes dans la friche (5 et 172 cm) et dans la rizière (25 et 200 cm). 71

2.17 Caractéristiques pédologiques principales des profils de la friche et de la parcelle C. 75

3.1 1) Particules de silice biogène dans le profil de la friche, photographies de V. Desplanques. a) phytolithe altéré non identifiable , b) thécamœbien non altéré, c) phytolithe de Poaceae, d) spicule d'éponge non altéré, e) test de diatomée non altéré, f) phytolithe très altéré non identifiable. 2) Particules de silice biogène dans le profil de la rizière. g) cellule allongée lisse très altéré de Poaceae, h) particule siliceuse, i) cellule bulliforme peu altérée, j) phytolithe polylobé peu altéré de Poaceae, k) phytolithe non identifié avec puits de dissolution, l) cellule allongée de Poaceae très altérée. 79

3.2 Caractéristiques principales des profils de la friche et de la parcelle C. Les proportions de silice biogène proviennent de Desplanques (2004). . 83

3.3 Représentation des quantités extraites par rapports aux quantités totales extraites pour l'échantillon prélevé à 5 cm de profondeur. 86

3.4 Extractions chimiques sélectives en cinétique pour les réactifs CB en fonction de la profondeur et du temps de réaction,dans le sol de la rizière. 87

3.5 Extractions chimiques sélectives en cinétique pour les réactifs CB et pour CBD-CB en fonction de la profondeur et pour 3 et 18 heures de réaction, dans le sol de la rizière. Une erreur de 10 % est estimée en raison de la précision des mesures de l'ICP-AES. 88

3.6 Variation du rapport isotopique ^{206}Pb/ ^{207}Pb en fonction de la profondeur dans les rizières et dans la friche. 91

3.7 Variation du rapport isotopique ^{206}Pb/^{207}Pb en fonction de la profondeur dans différents compartiments. Le figuré de la déviation standard de l'analyse est parfois inclus dans le point. 94

3.8 Variation du rapport isotopique ^{208}Pb/^{207}Pb en fonction de ^{206}Pb/^{207}Pb dans les rizières. 95

3.9 Variation du rapport isotopique ^{208}Pb/^{207}Pb en fonction de ^{206}Pb/^{207}Pb dans des sols méditerranéens, d'après Emmanuel et Erel (2002). 96

1.1 Première photographie : friche étudiée à droite du canal, le site est indiqué par une flèche. Seconde photographie : dispositif de mesure installé à 1,1 mètre de profondeur au milieu de phragmites, dont la localisation sur la photographie d'ensemble est indiquée par la pointe de la flèche. 103

1.2 Equilibration de la conductivité électrique et du potentiel d'oxydo-réduction dans la friche à 1,1 mètre de profondeur. 104

1.3 Evolution de la température, de la conductivité électrique, du pH, du potentiel d'oxydo-réduction et de la pluviométrie dans la friche à 1,1 mètre de profondeur. 105

1.4 Evolution de la conductivité électrique, de la température, du pH et du potentiel d'oxydo-réduction dans la friche à 1,1 mètre de profondeur. . 106

1.5 Concentrations en alcalins et alcalino-terreux dissous dans les eaux de la nappe de la friche à 1,1 mètre de profondeur en fonction du temps. . . 107

1.6 Concentrations en éléments métalliques dissous dans les eaux de la nappe de la friche à 1,1 mètre de profondeur en fonction du temps. 108

1.7 a) diagramme ternaire Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} des eaux du système nappe de la friche - nappe de la rizière - étang de Vaccarès - eau d'irrigation, b et c) relations potassium, chlorure et sulfate dans le même système. 112
1.8 Evolution de la végétation en surface dans la friche depuis le début de la riziculture irriguée. La sansouïre actuelle sur les berges de l'étang de Vaccarès a évolué vers une roselière. 113

2.1 Installation du dispositif de mesure à 1,1 mètre de profondeur et état de la végétation en surface durant les périodes de mesure. En août 2002, sol semé d'engrais verts, développés en octobre 2002. En mars 2004, le sol est préparé pour la mise en eau pour la riziculture. 115
2.2 Equilibration de la conductivité électrique et du potentiel d'oxydo-réduction dans la rizière à 1,1 mètre de profondeur. 116
2.3 Pluviométrie et évolution de la température, de la conductivité électrique, du pH, du potentiel d'oxydo-réduction dans les eaux de nappe de la rizière à 1,1 mètre de profondeur, en fonction du temps. Les données acquises du 9/9/02 au 14/09/02 ne sont pas prises en compte car il existe des doutes concernant la bonne étanchéité du dispositif. 117
2.4 Concentrations en éléments alcalins et alcalino-terreux dissous dans les eaux de la nappe de la rizière à 1,1 mètre de profondeur en fonction du temps. 118
2.5 Concentrations en éléments traces métalliques dissous dans les eaux de la nappe de la rizière à 1,1 mètre de profondeur en fonction du temps. . 119
2.6 Evolution à l'échelle de la semaine de la conductivité électrique, de la température, du pH et du potentiel d'oxydo-réduction dans la rizière non irriguée. 124

3.1 Dispositif de mesure installé en profondeur dans la nappe de la rizière durant la période irriguée. 129
3.2 Evolution du pH et du potentiel d'oxydo-réduction des eaux de la nappe de la rizière à 1,6 m de profondeur. 130
3.3 Concentrations en éléments dissous dans les eaux de la nappe de la rizière à 1,6 mètre de profondeur en fonction du temps sur un cycle d'irrigation. 131
3.4 Concentrations en éléments métalliques dissous dans les eaux de la nappe de la rizière à 1,6 mètre de profondeur en fonction du temps. 133
3.5 a) pCO_2 en fonction du temps, b) pCO_2 en fonction de la température. 134
3.6 a) Evolution de la température et de la conductivité électrique des eaux de la nappe de la rizière à 1,6 mètre de profondeur et des pluies et b) agrandissement de la période d'irrigation. 136
3.7 Variation du niveau piézométrique de la nappe superficielle en fonction du temps. Le niveau zéro correspond au niveau du sol. 138

4.1 Canal d'irrigation bétonné et croissance du riz dans la lame de submersion. Dispositif de mesure, posé sur la semelle de labour. 141
4.2 Evolution des paramètres physico-chimiques des eaux de la lame de submersion et de la solution du sol d'avril 2003 à juillet 2004. Les ronds noirs correspondent aux paramètres de l'eau d'irrigation dans le canal, avant son entrée dans la parcelle. 143

4.4 Alcalinité et pCO_2 de la solution du sol en surface en fonction du temps en 2004. 144
4.3 Concentrations en éléments métalliques dans la lame de submersion en 2003 et 2004. 148
4.5 Evolution des concentrations en éléments alcalins et alcalino-terreux dissous des eaux de la lame de submersion et de la solution du sol d'avril 2003 à juillet 2004. Les ronds noirs correspondent aux mesures dans l'eau d'irrigation dans le canal, avant son entrée dans la parcelle. 149
4.6 Evolution des concentrations en éléments dissous (fluor, silicium et chlorure) des eaux de la lame de submersion et de la solution du sol d'avril 2003 à juillet 2004. Les ronds noirs correspondent aux mesures dans l'eau d'irrigation dans le canal, avant son entrée dans la parcelle. 150
4.7 Evolution des concentrations en éléments azotés et soufrés dissous des eaux de la lame de submersion et de la solution du sol d'avril 2003 à juillet 2004. Les ronds noirs correspondent aux mesures dans l'eau d'irrigation dans le canal, avant son entrée dans la parcelle. 151
4.8 Evolution de la température et de la conductivité électrique, du pH et du potentiel d'oxydo-réduction de la solution du sol d'avril à août 2004. Les données ont été récoltées par Pierre Moreau (2004). 153
4.9 Evolution horaire de la température de la lame de submersion, avec les moyennes journalières des températures horaires de l'air et les pluies pour deux périodes : a) août 2003, b) avril 2004. 154
4.10 Pluies et évolutions de la température et de la conductivité électrique de la solution du sol en août 2003. Les températures journalières sont enregistrées par la station météo à 15 mètres de la parcelle et fournies par l'unité Agroclim de l'INRA d'Avignon. 155
4.11 Effet d'une pluie orageuse dans la lame de submersion en août 2004. . . 157
4.12 Evolution de la solution du sol pendant la période de reproduction du riz. 160
4.13 Flacons de prélèvements installés dans l'horizon hydragrique du sol le 16/06/04. Photographie de Pierre Moreau. 161
4.14 Evolutions horaires de paramètres de la solution du sol le 02/09/03, de la lame de submersion le 16/06/04 et enregistrements de la sonde multiparamétrique. 162
4.15 Evolutions horaires de paramètres de la solution du sol le 02/08/04, de la lame de submersion et enregistrements de la sonde multiparamétrique. 163
4.16 Evolution horaire de la température, de la conductivité électrique, du pH et du potentiel d'oxydo-réduction des eaux de la lame de submersion. . 166
4.17 Comparaison des évolutions des paramètres physico-chimiques mesurés à une profondeur de 10 cm dans une rizière sénégalaise (Loyer et al., 1982) et dans une rizière camarguaise à des stades de culture identiques. . . . 167
4.18 Concentrations horaires des éléments majeurs et nutritifs dans la solution du sol le 02/09/03, le 16/06/04 et le 02/08/04. 167
4.19 Concentrations horaires des éléments non métalliques dans la solution du sol le 02/09/03, le 16/06/04 et le 02/08/04. 168
4.20 Concentrations horaires des éléments métalliques dans la solution du sol le 02/09/03, le 16/06/04 et le 02/08/04. 169
4.21 Le 15/08/2004, développement d'algues et batraciens au niveau du canal d'évacuation de l'eau en bordure de la rizière. 171

4.22 Evolution horaire des concentrations en éléments dissous de la solution du sol et de la lame de submersion le 16/06/04. 176

5.1 Diagramme Eh en fonction de pH pour les eaux de la nappe de la rizière à 1,1 et 1,6 mètre de profondeur en 2002 et 2003. Les droites d'équilibres correspondent à des pe critiques pour lesquels le seuil fixé pour l'activité de l'espèce aqueuse est 10^{-7}. 181
5.2 Diagramme en trois dimensions log (Fe^{2+}) = f(Eh, pH) pour les eaux de la nappe de la rizière en profondeur en 2002 et 2003. Le plan αFeOOH / Fe^{2+} apparaît presque comme une droite car il est perpendiculaire au plan choisi pour la représentation de la figure. Les numéros indiquent l'ordre chronologique de prélèvement. 182
5.3 Diagramme Eh en fonction de pH pour les eaux de la lame de submersion de la rizière en 2004. Les droites d'équilibres correspondent à des pe critiques pour lesquels le seuil fixé pour l'activité de l'espèce aqueuse est 10^{-7}. 183
5.4 Diagramme Eh en fonction de pH pour les eaux de la lame de submersion de la rizière pour les points mesurés pendant une journée. 184
5.5 a) pe calculé et mesuré dans les eaux de la rizière en 2002 et 2003, b) Activité de HS^- mesurée en fonction de l'activité de HS^- calculée dans les eaux de nappe de la rizière en 2002 et 2003. 185
5.6 Dans la nappe de la friche, indice de saturation des phases minérales ferrifères, soufrées à 1,1 mètre de profondeur en 2002 et 2003. 189
5.7 Dans la nappe superficielle de la rizière à 1,1 et 1,6 mètre de profondeur, indice de saturation des fougérites 1 et 2 avec les anions HCO_3^-/CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, OH^- en 2002 et 2003 ainsi que des phases soufrées, de la goethite et de la sidérite. 190
5.8 Dans la nappe superficielle de la rizière, tests des équilibres en fonction du pH, du pe et de log(Fe(II)) pour les phases fougérite 1 HCO_3^-/CO_3^{2-}, gœthite, sidérite et sulfures de fer amorphe. 191
5.9 Dans la lame de submersion de la rizière, indice de saturation des fougérites 1 et 2 avec les anions HCO_3^-/CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, OH^- en 2004 ainsi que de la gœthite, des phases soufrées et de la sidérite. 194
5.10 Dans la lame de submersion de la rizière, tests des équilibres en fonction du pH, du pe et de log(Fe(II)) pour les phases fougérite 1 HCO_3^-/CO_3^{2-}, gœthite, sidérite et sulfures de fer amorphe. 195
5.11 Dans la lame de submersion de la rizière, variabilité horaire de l'indice de saturation des phases minérales ferrifères et soufrées le 2/9/2003. . . 196
5.12 a) Evolution de la saturation des eaux de la lame de submersion par rapport à la calcite, la dolomite et la magnésite. b) pCO_2 en fonction du temps c) Evolution de la saturation des eaux par rapport à la calcite et à la magnésite en fonction de la pCO_2. d) Le 2/09/03, évolution de la saturation des eaux de la lame de submersion par rapport à la calcite, la dolomite et la magnésite. e) pCO_2 en fonction du temps. 197
5.13 a) Evolution de la saturation des eaux de la nappe de la rizière en automne 2002 et été 2003 par rapport à la calcite, la dolomite et la magnésite. b) pCO_2 en fonction du temps et c) Evolution de la saturation des eaux en fonction de pCO_2. 198

5.14 Logarithmes des activités de couples d'éléments calculés pour les eaux de la nappe de la rizière en automne 2002 et été 2003, ainsi que pour les eaux de la lame de submersion en 2004. 200
5.15 Variation de l'indice de saturation de la calcite et de la dolomite en fonction du pH et du log de l'activité de l'ion calcium et magnésium. . 201
5.16 Organisation spatiale du front d'oxydo-réduction en période irriguée dans une rizière. La coupe passe à mi-largeur de la parcelle et le dôme du front d'oxydo-réduction est représenté en coupe. 202
5.17 1) Evolution de la saturation des eaux par rapport à la gibbsite et à la kaolinite, 2) Evolution de la saturation des eaux par rapport au feldspath potassique, mica potassique, illite, chlorite magnésienne et kaolinite dans la solution du sol. 204

A.1 Diffractogrammes des rayons X obtenus pour des échantillons de la friche. 220
A.2 Diffractogrammes des rayons X obtenus pour des échantillons de la rizière. 221
A.3 Diffractogrammes des rayons X obtenus pour des échantillons de la rizière. 222

B.1 Compositions isotopiques en Pb des échantillons de sol de la friche et des parcelles C, A et D. 223

C.1 Teneurs en mmol/L des éléments dissous dans les eaux de nappe superficielle de la friche. 225

D.1 Teneurs en mmol/L des éléments dissous dans les eaux de nappe de la rizière. 227

E.1 Teneurs en mmol/L des éléments dissous dans les eaux de nappe. . . . 229

F.1 Paramètres physico-chimiques et teneurs en mmol/L des éléments dissous dans les eaux de la lame de submersion (LS) et la solution du sol (SS). 232
F.2 Teneurs en mmol/L des éléments dissous dans les eaux de la lame de submersion (LS) et la solution du sol (SS). 233
F.3 Teneurs en mmol/L des éléments dissous dans les eaux de la lame de submersion (LS) et la solution du sol (SS). 234

G.1 Paramètres physico-chimiques et teneurs horaires en mmol/L des éléments dissous dans les eaux de la lame de submersion (LS) et la solution du sol (SS). 235

H.1 Paramètres physico-chimiques et teneurs horaires en mmol/L des éléments dissous dans les eaux de la lame de submersion (LS) et la solution du sol (SS). 238
H.2 Paramètres physico-chimiques et teneurs horaires en mmol/L des éléments dissous dans les eaux de la lame de submersion (LS) et la solution du sol (SS). 239
H.3 Paramètres physico-chimiques et teneurs horaires en mmol/L des éléments dissous dans les eaux de la lame de submersion (LS) et la solution du sol (SS). 240

J.1 Exemple de résultat obtenu après modélisation par Phreeqc dans les eaux prélevées dans la nappe superficielle de la rizière le 09/07/03. 244

J.2 Exemple de résultat obtenu après modélisation par Phreeqc dans les eaux prélevées dans la nappe superficielle de la rizière le 09/07/03. 245

Liste des tableaux

1.1 Solubilité de différentes formes de silice à 25°C à pH égal à 7. 27

2.1 Proportions semi-quantitatives respectives des argiles présentes dans les sols de la friche et de la rizière (parcelle C) en fonction de la profondeur, obtenues à l'aide du logiciel Decomprx. 65

2.2 Présence (+), absence (o) ou très faible proportion (-) des argiles dans les sols des parcelles en fonction de la profondeur. 65

2.3 Rapport Mn/Fe sur le solide dans le sol de la rizière en fonction de la profondeur (cm). 70

2.4 Teneur en matières organiques des sols de rizière et du sol de la friche. Les données des profils 108 et 109, respectivement de l'unité 7 et 18 proviennent de Bouteyre et Duclos (1994). 72

2.5 Quantités de cations échangeables des sols de la friche et des rizières C, A et D en fonction de la profondeur, d'après des échantillons prélevés en février 2002, exprimés en cmol+/kg et en pourcentages par rapport à la quantité totale de l'élément dans le sol. 73

3.1 Proportions respectives de silice biogène dans le sol de la friche par rapport à la quantité totale de sol (%). Résultats des comptages de silice biogène, d'éponges et de charbons par rapport au total de particules comptées dans le sol de la friche en fonction de la profondeur, d'après Desplanques (2004). Pourcentage d'argiles (cf chapitre 2 page 56). . . . 80

3.2 Proportions respectives de silice biogène, d'éponges et de charbons présents dans le sol de la rizière en fonction de la profondeur en février 2002, d'après Desplanques (2004) par comptage de particules et pourcentage d'argiles. 81

3.3 Proportions respectives de silice biogène, d'éponges et de charbons présents dans le sol de la rizière en fonction de la profondeur en septembre 2003, d'après Desplanques (2004) par comptage de particules et pourcentage d'argiles. 81

3.4 Rapport des concentrations extraites par le CB (concentration au temps t égal à 1 heure / concentration totale extraite) et rapport des concentrations extraites par le CB et CBD (concentration de la première heure de réaction / concentration totale mesurée par ICP-AES, pour différentes profondeurs dans la rizière étudiée. 85

3.5 Teneurs en plomb (μg/g) dans le sol de la parcelle C, de la friche et des parcelles A et D en fonction de la profondeur (cm) en février 2002. . . . 91
3.6 Concentrations en plomb (μg/L) dans différents compartiments en 2003. 97
3.7 Concentrations et pourcentage en silicium et en plomb dans le plant de riz par masse de matière sèche. 97

2.1 Coefficient de corrélation R entre les concentrations en éléments dissous dans les eaux de la nappe de la rizière concernant toutes les mesures **sauf** celles réalisées après les orages. Concernant les sulfures et l'alcalinité, seuls 3 points sont pris en compte ; pour les autres, 4 points. Pour l'alcalinité, 3 points. HCO_3^- n'est pas indiqué car deux valeurs seulement sont disponibles. 121
2.2 Coefficient de corrélation R entre les concentrations en éléments dissous dans les eaux de la nappe de la rizière. Concernant les sulfures, seuls 3 points sont pris en compte ; pour les autres, 5 points. HCO_3^- n'est pas indiqué car deux valeurs seulement sont disponibles. Les flèches vers le bas indiquent une diminution de R par rapport aux valeurs du tableau 2.1, les flèches vers le haut indiquent une augmentation de R, le point une stagnation de R (intégrant une variation de $\pm$ 10 %). 122

3.1 Coefficient de corrélation R entre éléments dans les eaux de la nappe de la rizière. Les flèches indiquent l'augmentation ou la diminution du coefficient par rapport aux valeurs d'automne 2002 du tableau 2.2, le point sa constance, et avec le tableau 2.1 pour HCO_3^-. 132

4.1 Heures des maxima et minima des paramètres physico-chimiques enregistrés dans la solution du sol. 164

5.1 Equations des droites d'équilibre des phases ferrifères et soufrées utilisées pour la figure 5.1. 179
5.2 Equations et constantes thermodynamiques utilisées, à 298,15 K. 186
5.3 Equations et constantes thermodynamiques d'après Féder et al. (2005). 187

I.1 Concentration en sulfures totaux et activités des trois espèces soufrées dans les eaux de nappe de rizière en profondeur. 242

Table des matières

1 Introduction : intérêt d'une étude en zone humide cultivée 9
1.1 Définitions des zones humides 10
1.1.1 Préliminaire : état des lieux des zones humides et définitions internationales 10
1.1.2 Définition française des zones humides 11
1.2 Salinisation et hydromorphie des sols deltaïques 11
1.3 Les réactions de dissolution/précipitation 12
1.4 Les réactions d'adsorption et de désorption 14
1.4.1 Immobilisation par co-précipitation 14
1.4.2 Mobilisation ou immobilisation par réaction aux interfaces . . . 15
1.5 Intérêt d'une étude en continu et *in situ* 15
1.6 Objectifs et plan de l'étude 15

I Cadre et techniques d'étude 17

1 Le cadre régional : la Camargue 19
1.1 Contexte géologique et géographique camarguais 19
1.1.1 Géologie du delta du Rhône 19
1.1.2 Géographie et géomorphologie actuelles du delta du Rhône . . . 21
1.2 Climat, hydrogéologie et pédologie du delta 22
1.2.1 Le climat camarguais 22
1.2.2 Influence des conditions climatiques sur le volume d'eau du Rhône introduit en Camargue 23
1.2.3 Hydrogéologie du delta 23
1.2.4 Pédologie du delta 25
1.3 Ecologie du riz 25
1.4 Intérêt du silicium et du plomb pour étudier l'impact de l'activité humaine sur les sols rizicoles 26
1.4.1 La silice biogène dans le contexte rizicole camarguais 26
Contexte particulier de la riziculture en Camargue 26
La disponibilité du silicium issu de la silice biogène 26
Le rôle de la silice biogène dans les sols 28
1.4.2 Un élément trace métallique polluant : le plomb 28
Les origines du plomb dans le milieu 28
Chasse à la grenaille de plomb en zone humide camarguaise . . 29

Transferts du plomb vers le riz 29
1.5 Conclusion 30

2 Matériel et méthodes 31
2.1 Méthodes électriques 31
2.1.1 Tomographie de résistivité électrique 31
2.1.2 Potentiel spontané 32
2.2 Méthodes d'analyse du sol 32
2.2.1 Granulométrie 32
2.2.2 Diffraction des rayons X 33
2.2.3 Protocoles d'extraction des phytolithes dans des échantillons de sol 34
2.2.4 Cations échangeables 34
2.2.5 Protocole de dissolution sélective des oxydes de fer 34
2.3 Méthodes d'analyse de la solution du sol 36
2.3.1 Les mesures physico-chimiques en continu et *in situ* : la sonde multiparamétrique 36
2.3.2 Echantillonnage et analyses chimiques de la solution du sol . . . 37
2.4 Méthodes d'analyse de la concentration et de la composition isotopique du plomb dans le sol et la solution du sol 37
2.4.1 Principe de l'analyse 37
2.4.2 La dilution isotopique 38
2.4.3 Préparation des échantillons pour l'analyse par spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS) 38
2.5 Localisation des prélèvements 39
2.6 Résumé 39

II Etude hydro-pédologique d'un écosystème rizicole. Dynamiques à longs et courts termes. 41

1 Etude géoélectrique 43
1.1 Géomorphologie du site et données pré-existantes 43
1.2 Caractérisation géographique et hydrologique du paléochenal 44
1.3 Synthèse 48
1.4 Conclusion 49

2 Etude pédologique 51
2.1 Description des solums 51
La friche 53
La parcelle C 53
La parcelle E 55
2.2 Etude granulométrique 56
2.3 Etude hydrologique 60
2.4 Etude minéralogique 61
2.5 Analyses chimiques totales 67
2.6 Teneurs en matières organiques des sols 72
2.7 Cations échangeables 72
2.8 Conclusions générales sur le site de l'étude 73

3 Silicium, fer et plomb dans le système nappe-sol-plante 77
3.1 Bilans de silice biogène dans une friche et une rizière 77
3.1.1 Les particules de silice biogène dans les sols 77
3.1.2 Le cycle de la silice biogène dans le système nappe-sol-plante . . 78
La friche 78
La rizière 80
3.1.3 Synthèse 82
3.2 Réactivité des oxydes de fer 84
3.2.1 Cinétique d'extraction 84
3.2.2 Associations d'éléments 85
3.2.3 Organisation verticale des oxydes de fer selon les conditions d'oxydo-réduction 85
Les échantillons de surface au-dessus de la semelle de labour à 0, 5 et 25 cm 85
Les échantillons en dessous de la semelle de labour à 50 et 80 cm 89
Répartition verticale des oxydes de fer 89
3.2.4 Conclusion 89
3.3 Mobilité du plomb dans le sol 90
3.3.1 Teneur en plomb et rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ dans les sols 90
En dessous de la semelle de labour - de 50 à 150 cm 92
Dans et au-dessus de la semelle de labour - de 0 à 45 cm 92
3.3.2 Origine de la signature isotopique du plomb en surface dans les sols 93
3.3.3 Processus à l'origine des variations du rapport $^{208}Pb/^{207}Pb$ dans les rizières 95
3.3.4 Transfert du plomb du sol vers les plantes par les eaux de submersion 96
3.4 Conclusions 98

III Suivi haute-résolution de la mobilité des éléments dans les sols hydromorphes 99

1 Comportement de la nappe superficielle d'un sol non cultivé et non irrigué 103
1.1 Mise en place de l'appareil de mesure et équilibration du système . . . 103
1.2 Etude géochimique d'un système non cultivé 104
1.2.1 Caractérisation de l'état stationnaire 104
1.2.2 Les processus affectant la mobilité des éléments à différentes échelles de temps 106
1.2.3 Processus d'oxydo-réduction 109
1.2.4 Réduction des sulfates dans les eaux de nappe 109
Processus de dénitrification et réduction des nitrates 110
1.2.5 Processus de dilution des eaux de nappe par l'irrigation 110
Première phase : dilution des eaux 110
Deuxième phase : dissolution de sels 110
Troisième phase : dilution des eaux de nappe 111
1.3 Les eaux de nappe superficielle dans le système camarguais 111
1.4 Conclusion 111

2 Impact de pluies sur la nappe superficielle d'une parcelle cultivée non irriguée 115
2.1 Mise en place de l'appareil de mesure et équilibration du système . . . 115
2.2 Impact d'une suite d'orages méditerranéens sur les eaux de nappe de rizière 116
2.2.1 Acidification du milieu et phénomènes de dissolution et de dilution 119
2.2.2 Basculement d'un état réduit vers un état oxydé 123
2.2.3 Conséquences des pluies sur la mobilité des éléments métalliques 124
2.2.4 Sulfates et oxydation des sulfures 125
2.2.5 Nitrification suite à un orage 125
2.2.6 Pouvoir tampon des sols de friche et de rizière 126
2.2.7 Conclusion partielle 126
2.3 Circulation des eaux météoriques en période non irriguée 126
2.4 Impact spatial de l'irrigation 127
2.5 Conclusion 127

3 Impact de l'irrigation sur la nappe superficielle d'une rizière cultivée 129
3.1 Evolution des processus en profondeur pendant l'irrigation en surface . 130
3.1.1 Cause de l'augmentation du pH des eaux de nappe 130
3.1.2 Evolution de la mobilité des éléments métalliques 134
3.1.3 Dilution des eaux de nappe 135
3.2 Les eaux de nappe superficielle dans le système camarguais 135
3.2.1 Sous-ensemble invariant après une année d'irrigation 136
3.2.2 Sous-ensemble gardant la modification après une année d'irrigation 136
3.2.3 Sous-ensemble variant après une année sans irrigation 137
3.2.4 Géochimie des eaux de nappe en Moyenne Camargue 137
3.3 Circulation de l'eau d'irrigation et impact sur la mobilité des éléments . 137
3.4 Conclusions et perspectives 139

4 Impact de l'irrigation sur le sol submergé de rizière 141
4.1 Evolution physico-chimique de la lame de submersion et de la solution du sol 142
4.1.1 Basculement du système d'un état oxydé à un état réduit 142
4.1.2 Acidification du milieu et stabilisation à pH neutre 144
4.1.3 Solubilisation et prélèvements d'éléments à partir de juin 145
4.1.4 Réduction des sulfates 146
4.1.5 Réduction des nitrates et/ou nitrification 146
4.1.6 Remarques 146
4.1.7 Résumé 147
4.2 Evolution hebdomadaire de la solution du sol pendant un cycle de culture 152
4.2.1 Mise en place de l'appareil de mesure dans la lame de submersion et équilibration du système 152
4.2.2 Effet tampon thermique de la lame de submersion au fil de la saison 152
4.2.3 Impact des alternances aérobie/anaérobie sur l'évolution du pH et du potentiel d'oxydo-réduction 154
4.2.4 Etude d'un événement ponctuel : un orage méditerranéen dans la rizière irriguée pendant l'été 2004 156
4.2.5 Etude d'un événement phénologique à l'échelle de la semaine : la reproduction du riz 156
4.2.6 Conclusion 159

4.3 Evolution journalière des processus affectant la solution du sol 161
4.3.1 Influence du cycle solaire sur la lame de submersion et dans la solution du sol 161
Signification de la variabilité horaire 164
Evaporation des eaux de la lame de submersion le 02/09/03 165
Nitrates et ammonium 165
Variation de l'état réduit 165
Solubilisation de la silice 165
4.3.2 Impact de la respiration et de la photosynthèse dans la solution du sol 170
Impact de la photosynthèse et de la respiration sur le pH 170
Approvisionnement et consommation de l'oxygène dissous . . . 171
4.3.3 Comparaison de la solution du sol et de la lame de submersion . 172
4.3.4 Impact des prélèvements nutritifs du riz sur la solution du sol . 173
La conductivité comme indicateur de l'état biologique? 173
Evolution des teneurs en éléments de la solution du sol (figures 4.18, 4.19, 4.20) 173
Conséquences et conclusion partielle 175
4.4 Synthèse, conclusion et perspectives 175

5 Pédogenèse dans le système rizicole 177
5.1 Préalable 177
5.1.1 Approche thermodynamique 177
5.1.2 Présentation du logiciel de spéciation Phreeqc 178
5.2 Principaux processus à l'origine de différents états thermodynamiques . 179
5.2.1 Etat stationnaire "initial" dans la nappe de la rizière 179
5.2.2 Etat transitoire fugace 180
5.2.3 Etat transitoire crée par l'irrigation en profondeur 180
5.2.4 Etat transitoire et dynamique dans la lame de submersion . . . 180
5.3 Contrôle des teneurs en fer dans la solution et front d'oxydo-réduction . 184
5.3.1 Calculs thermodynamiques pour les espèces soufrées dans les eaux de nappe 184
5.3.2 Les phases ferrifères et soufrées 186
Cas de la friche 186
Cas de la nappe superficielle de la rizière 188
5.3.3 Accumulation d'éléments métalliques sous la semelle de labour . 192
5.3.4 Cas de l'horizon hydragrique de la rizière 192
5.4 Interactions entre surface et profondeur 193
5.4.1 En surface dans la lame de submersion 193
5.4.2 En profondeur dans la nappe superficielle 196
Modification des conditions physico-chimiques de la nappe superficielle par les eaux d'irrigation 196
Calcite 198
Dolomite 199
Gypse 199
Chlorure de sodium 199
5.4.3 Synthèse 201
5.5 Altération du sol par la plante 202
5.6 Les argiles dans le milieu rizicole 203

5.7 Conclusion 205

IV Conclusions générales 207

1 Conclusions générales 209
1.1 Hydrogéologie et pédologie dans le paléochenal du Rhône 209
1.2 Impact de l'irrigation sur la pédogenèse 210
1.2.1 Désalinisation d'un sol de friche 210
1.2.2 Accumulation de carbonates et front d'oxydo-réduction dans un sol de rizière 211
Précipitation de phases carbonatées 211
Précipitation de phases métalliques et zone d'oxydo-réduction . 211
1.3 Mobilité du plomb dans l'écosystème rizicole 212
1.4 Comportement du système géochimique de la nappe superficielle en cas de perturbation 212
1.4.1 Impact de pluies orageuses 212
1.4.2 Effet de l'irrigation sur les eaux de la nappe superficielle 213
1.5 Interactions entre le riz et la phase solide du sol cultivé 213
1.5.1 Evolution physico-chimique du milieu 213
1.5.2 Impact de l'activité du riz sur la phase solide 214
1.5.3 Conséquences des prélèvements du riz sur la phase solide 214
1.6 Implications agronomiques 215
1.7 Pérennité du système 215
1.8 Perspectives 216

V Annexes 217

A Diffraction des rayons X 219

B Composition isotopique du plomb dans les sols 223

C Suivi *in situ* dans la nappe superficielle de la friche en période non irriguée 225

D Suivi *in situ* dans la nappe superficielle de la rizière en période non irriguée 227

E Suivi *in situ* dans la nappe superficielle de la rizière en période irriguée 229

F Suivi *in situ* dans la lame de submersion de la rizière 231

G Données horaires dans la lame de submersion et la solution du sol de la rizière le 2 septembre 2003 235

H Données horaires dans la lame de submersion et la solution du sol de la rizière le 16 juin 2004 237

I Teneurs en espèces soufrées dans les eaux de nappe de la rizière 241

J Exemple de résultat de modélisation des eaux de la nappe superficielle de la rizière le 09/07/03 **243**

K Résumen **247**

Bibliographie **249**

Table des figures **259**

Liste des tableaux **267**

Table des matières **269**