

# Transfert de produits phytosanitaires par les écoulements latéraux en proche surface dans le Beaujolais de coteaux : suivi sur parcelle exploitée, expérimentation de traçage in situ et modélisation

Xavier Peyrard

### ▶ To cite this version:

Xavier Peyrard. Transfert de produits phytosanitaires par les écoulements latéraux en proche surface dans le Beaujolais de coteaux : suivi sur parcelle exploitée, expérimentation de traçage in situ et modélisation. Autre. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSE1120 . tel-01392743

## HAL Id: tel-01392743 https://theses.hal.science/tel-01392743

Submitted on 4 Nov 2016

**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.



N°d'ordre NNT : 2016LYSE1120

## THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale de Chimie de l'Université de Lyon N°206

Spécialité de doctorat : Environnement

Soutenue publiquement le 08/07/2016, par : Xavier Peyrard

# Transfert de produits phytosanitaires par les écoulements latéraux en proche surface dans le Beaujolais de coteaux

Suivi sur parcelle exploitée, expérimentation de traçage in situ et modélisation

Devant le jury composé de :

Rapp Rapp
Exam
Exan
Exan
Direc
Co-d

Rapporteure Rapporteur

Examinateur Examinateur Examinatrice

Directrice de thèse Co-directrice de thèse

Travail réalisé au sein de l'équipe pollutions diffuses de l'UR MALY, Irstea-Villeurbanne, 5 rue de la Doua 69100 Villeurbanne

## Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe Pollutions Diffuses de l'unité de recherche Milieux Aquatiques, Écologie et Pollutions, situées à l'Irstea de Lyon-Villeurbanne. Son financement s'est fait à travers une demi-bourse Irstea et le projet « Couverts Enherbés » de l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse.

Mes remerciements vont en premier lieu à Véronique Gouy, qui, pendant plus de trois ans, a su encadrer mes travaux avec rigueur, patience et gentillesse. Je lui exprime toute ma gratitude, pour ses conseils scientifiques, son encadrement, sa disponibilité, et pour la confiance qu'elle m'a accordée en m'offrant l'opportunité d'effectuer ces travaux de thèse passionnants. Ce fut un immense plaisir de travailler avec elle pendant ces trois ans, merci beaucoup ! Je remercie aussi Nadia Carluer pour son accueil au sein de cette équipe, ses excellents conseils et ses relectures rigoureuses. Un grand merci également aux membres de mon comité de thèse, qui ont su me guider sans m'imposer de chemin : Amélie Quiquerez, Christelle Margoum, Jérôme Molénat, Laurent Lassabatère, Nadia Carluer, Pierre Benoit, Yves Coquet. Je remercie également Patrick Bouland, viticulteur à Villié-Morgon, pour nous avoir autorisés à mener tous nos travaux sur sa parcelle. Merci également à Laurent Cadilhac, de l'Agence de l'Eau, pour ses avis.

Je remercie vivement Sylvie Dousset, Marnik Vanclooster, Jean-Marc Chovelon, Jérôme Molénat et Marie-Christine Morel pour avoir évalué mon travail, pour leurs questions, remarques, et pour la pertinence des discussions qu'ils ont pu engager lors de la soutenance.

Une pensée particulière pour mes parents, qui n'ont pas bronché de me voir revenir au bercail après « l'école d'ingé' », avec une idée en tête : je veux faire une thèse. Merci à vous de toujours m'épauler et de me faire confiance dans mes choix. Je tiens à remercier Laurent Lassabatère, qui m'a fait découvrir le monde de la recherche il y a maintenant sept ans lors de mon stage au LCPC de Nantes.

J'ai eu la chance d'être accueilli au sein d'une équipe solide, et je tiens donc à remercier de manière générale les « Polldiff' ». En particulier, mes remerciements, ma gratitude et mon respect vont bien sûr aussi à Lucie Liger, sans qui cette thèse n'aurait pas été possible : équipe technique complète à elle seule, responsable de site, gérante du matériel, responsable sécurité et hygiène, encadrante, chercheuse, ingénieure, et à l'occasion, manageuse de thésard pas bien doué…il n'y a pas grand monde qui saurait gérer tout ça, surtout le dernier point ! Je remercie également Claire Lauvernet pour ses relectures (bon, la Californie, ça sera pour une autre fois !), Guy Le Hénaff pour nos discussions phyto et vigne (toujours avoir une encyclopédie vivante à proximité), Julie pour tous ses apports sur le terrain, Clotaire pour ses coups de main sur R ainsi que ses conseils et avis, ainsi que Clément Dutremble pour son excellente contribution à ce projet de thèse, que ce soit au travers de son aide majeure sur le terrain, ses travaux sur la granulo, nos tests de phytotox' (bon, il semblerait que l'iodure de potassium ne plaise pas trop aux vignes en plein stress hydrique), et merci à Marilisa Letey pour sa gentillesse, sa bonne humeur, et les coups de main terrain lors du printemps/été 2014. Merci également aux ex-co-bureau qu'ont été Karima, Laura et Romain : ce fut un plaisir que de partager avec vous cet espace, les bons moments, les moments difficiles, les idées, les scripts R (plot vaincra). Je pense, et en tout cas j'espère, croiser à nouveau chacun de vous !

Une autre équipe que je remercie de manière générale est le Laboratoire d'Analyse des Milieux Aquatiques. Moitié Polldiff, moitié LAMA, Alicia Gimenez a mené avec détermination, rigueur et intelligence les essais d'adsorption que Christelle et moi lui avions confiés : je l'en remercie et, très sincèrement, chapeau bas pour cet énorme travail mené d'une main de maître. Dans cette équipe, je ne pourrais oublier Céline Guillemain, qui a analysé un nombre colossal (260 !) d'échantillons, avec pour chacun d'eux, tentative de quantification d'au moins cinq pesticides (et je ne parle même pas des coups de main de lavage du flaconnage !). Je tiens donc à la remercier, que ce soit pour cet énorme travail, sa rigueur, sa flexibilité, mais aussi pour sa gentillesse, sa compréhension, et l'ensemble des choses qu'elle m'a apprises sur la chimie analytique (dont je ne connaissais rien). Christelle Margoum a également été d'une aide immense, que ce soit pour ses conseils, ses idées, ses coups de main (oooh le beau concentré de pesticides à injecter !), sans oublier (en réalité, c'est impossible) sa bonne humeur permanente ! Merci à Matthieu Le Dréau pour les coups de main sur le terrain, et en particulier lors du traçage et de notre relevé topo de 200 points, mais aussi pour sa sympathie ! Je remercie aussi Corinne Brosse pour les analyses de Bromure, mais aussi pour sa gentillesse. Je n'oublie pas non plus Alexis Martin pour ses coups de main et pour notre collaboration autour de l'utilisation des capteurs passifs en silicone.

Passons aux « femmes et hommes de l'ombre », ceux qui ne figurent jamais sur les publis malgré leur rôle central dans le bon fonctionnement de la recherche. Tout d'abord Frédéric, le grand chef de l'atelier : mille merci pour sa bonne humeur, ses blagues, et évidemment pour les coups de main (« à l'aide, j'ai un peu cassé le préleveur ! » « C'est où que je branche ce fil ? » « Je peux découper mes tôles avec ça ? Euh...je crois que la meuleuse m'a lâché ! » « Je te pique du pschit magique pour mon vélo ! »). Je ne saurais oublier de remercier l'indispensable Valérie Caillaud, qui a accepté mes bons de commande de dernière minute, et sans qui nombre de manip' n'auraient jamais pu voir le jour dans les temps. Je remercie aussi Vanessa Aburegaiba pour son aide à de nombreuses occasions, et en particulier pour l'assistance qu'elle m'a fournie lors des préparations de colloques à l'étranger.

Merci à celles et ceux qui sont venus donner de leur temps sur le terrain, lors des suivis, du traçage, de la campagne de sondage, du creusage de la tranchée. Je remercie aussi Caroline Le Roux du Comité de Développement du Beaujolais pour son aide sur les essais de phytotoxicité, les pesticides récupérés, et ses conseils pour le suivi du diméthomorphe et du tébuconazole. Un grand merci à tous ceux qui ont accepté de me filer un coup de main pour ce manuscrit, et en particulier à mes relecteurs, à savoir Martin, Matthieu et mon père. Merci à ceux avec qui je suis allé en colloque, et qui ont souvent subi et parfois partagé mon stress avant les présentations, et avec qui j'ai aussi pu partager des moments très agréables, à Ioannina comme à Piacenza : Cécile, Christelle, Véronique, Matthieu, Alexis, Azziz et Céline.

Comme il faut se changer les idées et se défouler de temps en temps, je remercie les grimpeurs escapadiens pour nos aventures bloc-istiques, à savoir Marina, Lucie, Grèg, Antoine, Martin, Clotaire, Éric, Jean-Phi, Brice. Merci également à la clique des Nord-Ouest-iens expatriés à Lyon, pour me supporter sur la fin de thèse (comment ça je ne parle que de ça ?), pour leur amitié, pour les verres partagés, pour nos débats et pour votre investissement militant : mention spéciale au Féfé, à Adrien, à Franky et à Matthieu : « Le monde est dangereux non pas tant à cause de ceux qui font le mal, mais à cause de ceux qui regardent et laissent faire » (Albert Einstein). Merci à vous pour votre engagement. Un immense merci à mes amis du bercail, les drômois (et les kiwis !), pour notre amitié de toujours, pour être ma seconde famille, mon autre foyer, et ce malgré ma faible présence en cette fin de thèse : attendez encore quelques mois, et vous me verrez tellement souvent que vous n'en pourrez plus ! La liste est beaucoup trop longue, j'espère que vous ne m'en voudrez pas de ne pas vous énumérer.

Enfin, je dois bien terminer par un mot pour les personnes qui ont une place particulière dans ma vie, et qui m'ont épaulé de près lors de ces années de thèse. Merci à la sœurette et à Vinc', pour votre soutien, votre présence, l'hébergement de début de thèse, et tellement d'autres choses encore. Merci à Loulou, pour être à l'autre bout de la corde quand les gratons zippent, pour sa présence à l'appart' en cette fin de rédaction, qui m'a permis de ne rien lâcher. Pour finir, merci à toi, Sarah, pour ta joie permanente, pour tes rires, pour la force avec laquelle tu abordes la vie, pour massacrer ma cuisine : te connaître est une chance, merci pour tout ce que tu m'apportes !

## Résumé

Concilier une qualité satisfaisante des cours d'eau et d'une agriculture intensive, faisant appel aux produits phytosanitaires, demande une connaissance adéquate des transferts de ces produits, depuis les parcelles où ils sont appliqués, jusqu'aux cours d'eau. Dans ce cadre, les transferts latéraux de produits phytosanitaires en proche surface constituent une voie de contamination des eaux de surface dans certains contextes agro-pédo-climatique encore très peu prise en considération. Ainsi, l'objectif de cette thèse est d'apporter des éléments de connaissance et de compréhension de ces transferts et de leur dynamique.

La démarche adoptée est en grande partie expérimentale. Dans un premier temps, nous avons instrumenté un site viticole, dans le Nord Beaujolais, avec : une tranchée d'interception, de mesure et de collecte des écoulements latéraux, afin de rendre compte des transferts latéraux de produits phytosanitaires en proche surface ; un canal Venturi, pour la comparaison de la dynamique et des ordres de grandeur du transfert latéral et du transfert par ruissellement de surface ; et un réseau piézométrique, permettant de caractériser la connectivité des écoulements latéraux sur le site. Dans un second temps, cette instrumentation a été mise en œuvre pour suivre les transferts latéraux et par ruissellement de produits phytosanitaires, de manière fine et continue, et ce sur deux années viticoles, en conditions agricoles réelles. Enfin, une expérimentation de traçage in-situ en conditions semi-contrôlées a été menée puis modélisée pour tenter de mieux rendre compte des processus de transfert clés en jeu.

Du point de vue de l'hydrologie du site, les résultats montrent une relation de seuil entre 1) les volumes évènementiels d'écoulements latéraux captés par la tranchée ainsi que le degré de connectivité du versant, 2) les volumes pluviométriques évènementiels, et 3) l'humidité initiale du sol. En ce qui concerne le suivi des produits phytosanitaires en conditions agricoles réelles, leur dynamique de transfert latéral en proche surface s'est avérée très variable à l'échelle de l'évènement, mais en accord avec les propriétés physico-chimiques des substances. À l'échelle de l'ensemble des évènements, les concentrations de ces produits dans l'écoulement latéral suivent une décroissance exponentielle fonction, d'une part, de l'éloignement temporel des évènements par rapport aux dernières applications, et, d'autre part, des propriétés physico-chimiques des produits phytosanitaires. À l'échelle annuelle, la saisonnalité de l'écoulement latéral et du ruissellement, ainsi que la disponibilité des substances au transfert, peuvent expliquer la saisonnalité observée des transferts par ces deux voies d'écoulement.

En parallèle, l'expérimentation de traçage a permis de mettre en lumière l'existence d'une composante préférentielle de l'écoulement latéral, très probablement causée par les racines des ceps de vigne, et d'une composante matricielle, contrôlée par la topographie de la rupture de perméabilité à l'origine de l'écoulement latéral sur ce site. Du point de vue du transfert latéral des produits phytosanitaires, la composante préférentielle de l'écoulement a engendré des flux de substance significatifs et de concentrations élevées, mais fugaces. La composante matricielle, quant à elle, génère un flux de faible concentration, mais continu et de longue durée, ce qui implique au final une contribution au transfert des substances plus élevée que la composante préférentielle. Les propriétés d'adsorption des substances apparaissent comme facteurs de différenciation des flux aussi bien préférentiels que matriciels, en début de mobilisation des substances. En revanche, six mois après injection, l'évaluation de leur dissipation latérale par mètre linéaire parcouru s'est avérée mieux expliquée par les propriétés de dégradation de ces produits que par leurs propriétés d'adsorption.

Au final, ces travaux offrent une première caractérisation fine des transferts latéraux de produits phytosanitaires en proche surface, et confortent l'identification des facteurs hydrologiques et physico-chimiques les plus influents pour ces transferts.

## Abstract

In order to reconcile the good quality of watercourses and an intensive farming using pesticides, an appropriate knowledge of the transfers of pesticides from farmed plots to watercourses is necessary. Subsurface lateral flow may stand for a risky pathway in several agro-pedo-climatic contexts: in this way, the aim of this thesis work is to improve our understanding of pesticide transfer and dynamics by this pathway.

Our approach is mostly experimental. Firstly, we instrumented a farmed vine plot, located on a hillslope in the Nord Beaujolais, with several devices: in order to characterize subsurface lateral transfers of pesticides, we used a trench to intercept, collect and sample subsurface lateral flows. So as to compare subsurface lateral transfer of pesticides with surface runoff, we measured surface runoff transfers of pesticides with a Venturi flume. A shallow groundwater well network was also installed to monitor the connectivity of the lateral flows occurring on the hillslope. Secondly, the instrumentation was used during two farming years to continuously monitor pesticide transfers in both subsurface lateral flows and surface runoff at a fine temporal resolution. Lastly, an in-situ tracing experiment was conducted and modeled.

Hydrological results highlighted a threshold relationship between 1) subsurface lateral flow volumes measured in the trench and the degree of lateral connectivity of the hillslope, 2) rainfall amounts, and 3) initial soil water content. Regarding the monitoring of subsurface lateral transfers of pesticides in real farming conditions, the dynamics of these transfers was very variable, at the event scale, and in agreement with the physico-chemical properties of the substances. Considering all subsurface lateral flow events, pesticides concentrations were described using a decreasing exponential function depending on the time interval between a given event and the last application of the considered pesticides, and their physico-chemical properties. At the year scale, the seasonality of pesticide transfers seemed related with the seasonality of subsurface lateral flow and surface runoff, and with the decreasing availability of pesticides with time.

On the other hand, the tracing experiment highlighted two components in subsurface lateral flow: a matrix-related one, controlled by the topography of the impeding layer; and a preferential-related flow component, probably caused by vine roots. As regards pesticide transfers, the preferential component implied short, highly concentrated and significant lateral fluxes. Matrix-related component of pesticide transfers produced continuous and slightly concentrated fluxes over a long period, and was responsible for a bigger part of the total transfer than the preferential component. As subsurface lateral fluxes were getting negligible six months after injection, the computation of the lateral dissipation of pesticides per linear meter flowed was better explained by the degradation properties of the pesticides than by their adsorption properties.

Finally, this work provides a first continuous characterization of subsurface lateral transfers of pesticides at a fine resolution over two years, and the identification of main hydrological and pesticide factors influencing these transfers.

# Table des matières

Remerciements	3
Résumé	7
Abstract	9
Table des matières	11
Liste des Figures	15
Liste des Tableaux	21
Introduction	23
Chapitre I : État de l'art et démarche	27
<ul> <li>1 . Le transfert des produits phytosanitaires : processus de transformation, vecteurs de transfert et forma mathématique</li> </ul>	lisation
1.1 . Les produits phytosanitaires et les processus influant leur devenir	
1.2 . Les vecteurs du transfert des pesticides et les phénomènes physiques liés	
1.3 . Modèle descriptif des transferts en milieux poreux	35
1.4 . Premières conclusions sur les processus et vecteurs du transfert de pesticides	
2 . Évolution de la connaissance des écoulements latéraux : des premières études à nos conc contemporaines	eptions
2.1 . Limites de la théorie de Horton et prémices de la théorie des surfaces contributives	
2.2. L'essor de la théorie des surfaces contributives variables	42
2.3 . Décomposition de l'hydrogramme, paradoxe de l'eau « ancienne »	46
2.4 . Vers la recherche de propriétés et de facteurs explicatifs des écoulements latéraux	
2.5 . La théorie du « fill and spill », et les axes de recherche contemporains	50
3 . Approche fonctionnelle à deux échelles	52
3.1 . Mécanismes impliqués dans les écoulements latéraux à l'échelle porale	52
3.2 . Conséquences et interactions à l'échelle du versant	59
3.3 . Conséquences potentielles pour le transfert latéral de pesticides	65
4 . Les transferts latéraux de pesticides	67
4.1 . Littérature des transferts latéraux de pesticides en proche surface	67
4.2 . Bilan des connaissances et des lacunes relatives aux transferts latéraux de pesticides	70
5 . Objectifs et démarche de la thèse	72
5.1 . Objectif global et objectifs spécifiques	72
5.2 . Démarche adoptée	73
Chapitre II : Matériels et méthodes	79
1 . Présentation du bassin versant de la Morcille, choix du site d'étude	79
1.1 . Présentation générale	79
1.2 . Intérêt d'étudier les transferts latéraux de faible profondeur sur le bassin versant de la Morcille	82
2 . Site d'étude choisi et caractérisation préliminaire	84

2.1 . Caractéristiques physiques de surface	84
2.2 . Principales textures et horizons identifiés sur la parcelle	85
2.3 . Caractéristiques hydrodynamiques des horizons étudiés	90
2.4 . Caractéristiques de la rétention de pesticides dans les sols étudiés	92
3 . Instrumentation in-situ	94
3.1 . Suivi de l'état hydrique à l'échelle du versant	94
3.2 . Suivi du transfert latéral par une tranchée d'interception	97
3.3 . Suivi du transfert par ruissellement : le canal Venturi	104
3.4 . Qualité des mesures	
3.5. Acquisition et traitement des mesures, contrôle des préleveurs automatiques d'échantillons	
3.6 . Conclusion sur l'instrumentation	108
4 . Suivis en conditions naturelles	
4.1 . Les pesticides suivis	
4.2 . Stratégie globale des suivis	109
4.3 . Méthodes et protocoles de traitement des données	112
5 . Le traçage	116
6 . Quantification des concentrations au laboratoire	116
6.1 . L'extraction sur phase solide (SPE)	117
6.2 . La chromatographie liquide à ultra haute performance couplée à la spectrométrie de masse en	n tandem :
UHPLC-MS-MS	117
Chapitre III : Résultats du suivi en conditions réelles	121
1 . Comportement hydrologique du site	121
1.1 . Échelle globale du suivi	121
1.2 . Échelle de l'ensemble des évènements	125
1.3 . Discussion et conclusion sur le comportement hydrologique du site	
2 . Les transferts latéraux de pesticides	140
2.1 . Avant-propos	140
2.2 . Les transferts latéraux à l'échelle infra-évènementielle	143
2.3 . Les transferts latéraux à l'échelle évènementielle	159
2.4 . Suivi à l'échelle de la saison culturale	166
2.5 . Conclusion sur les transferts de pesticides	169
Chapitre IV : Traçage et modélisation	173
1 . L'expérimentation in-situ de traçage	173
1.1 . Résumé	173
1.2 . Article	174
2 . Modélisation des écoulements et des transferts lors du traçage	196
2.1 . Objectifs et démarche	196
2.2 . Matériel et méthode	197
2.3 . Résultats de modélisation	218
2.4 . Conclusion sur la modélisation du traçage	231
Chapitre V : Discussion générale et conclusion	235
1 . Objectifs de la thèse, démarche et résultats	235
1.1 . Rappel des objectifs et de la démarche adoptée	235

1.2 . Apports à la compréhension des mécanismes macroscopiques impliqués dans le transfert	latéral de
1.3 . Apports à la compréhension du comportement du transfert latéral au sein d'un versant	230
2. Retour critique sur les choix instrumentaux et les caractérisations	242
2.1 . Choix et caractérisation du site d'étude	242
2.2. Instrumentation mise en œuvre	242
3 . Conséquences opérationnelles des résultats	243
3.1 . Gestion des exportations toutes voies confondues	243
3.2 . Leviers d'atténuation de l'exportation des pesticides par transfert latéral	244
4 . Perspectives de recherche sur les transferts latéraux	246
4.1. Perspectives mettant en jeu les données déjà acquises	
4.2. Perspectives mettant en jeu l'instrumentation mise en œuvre	247
+.5. Autes perspectives	
References bibliographiques	251
Annexes	
Annexe A . Typologie et caractéristiques principales des sols du bassin versant de la Morcille	
1 . Sols sableux sur altérite (UCS 1)	
1.1 . UTS 1 : sols sableux sur altérite	
1.2 . UTS 2 : Sols sableux sur granite fragmenté	
2 . Sols sableux sur argile du plateau en rive droite (UCS 2)	
3 . Sols sableux hétérogènes de bas de pente et de thalwegs (UCS 3)	
3.1 . UTS 3 : Sols sableux hétérogènes de bas de pente	271
3.2 . UTS 4 : Sol sableux hétérogène de thalwegs	271
Annexe B : Protocoles de terrain	
1 . Protocole de récupération des échantillons des préleveurs automatiques	
2 . Protocole de filtration des échantillons au retour du terrain	
Annexe C : Concentrations mesurées	295
1 . Codes et limites de quantifications	295
2 . Concentrations dans l'écoulement latéral mesuré dans la tranchée d'interception	
3 . Concentrations dans le ruissellement mesuré dans le canal Venturi	
Annexe D : Pluviométrie, débit et flux latéraux	
Annexe E : Elements et graphiques de modélisation	
1 . Paramètres de résolution numérique	
2 . Comparaison entre une condition de drainage libre (FrDr) et une condition de charge constante	(Hcst) en
fond d'horizon argileux	
3 . Hypothèse d'un transport hétérogène, autres résultats	

# Liste des Figures

Figure 1 : à gauche, illustration de la dispersion hydrodynamique dans le sol. Au centre et à droite, illustration de diffusion moléculaire	e la 37
Figure 2 : demi-section d'un petit bassin versant illustrant la théorie de l'infiltration (l'échelle verticale est evagére	.эт 5е)
Adapté de Horton (1945)	.39
Figure 3 : illustration de la théorie de la surface contributive partielle selon Dunne et Black (1970b)	.42
Figure 4 : illustration de l'extension du réseau hydrographique suivant l'instant de l'hydrogramme, d'après Hewlet	t et
Nutter (1970)	.43
Figure 5 : illustration de le la variabilité de la surface contributive amont pour l'écoulement latéral. D'après Hewlet	t et
Nutter (1970)	.44
Figure 6 : illustration de la succession des phases d'écoulements, pour un versant très perméable qui subit	un
événement pluvieux, par Ward (1984)	.45
Figure 7 : vue schématique des chemins empruntés par l'eau dans le sol (dans et d'après Mosley (1982))	.46
Figure 8 : schéma du processus de remplissage et de déversement, d'après Tromp-van Meerveld et McDoni	nell
(2006c)	.51
Figure 9 : à gauche, illustration de l'écoulement latéral se produisant entre deux drains ; à droite, illustration l'écoulement latéral provoqué par une évapotranspiration marquée.	de .53
Figure 10 : illustration d'une barrière capillaire entrainant un écoulement latéral non saturé	.54
Figure 11 : description géométrique d'un macropore en conduit tubulaire, d'après Terajima <i>et al.</i> (2000)	.55
Figure 12 : modèle d'extension de l'activité hydrique d'un conduit tubulaire selon son état d'humidité, tiré de Uch	ida
<i>et al.</i> (2001)	.56
Figure 13 : à gauche : schéma des différents cheminements de l'eau en présence de fissures, adapté d'après Bev	ven
(1981). À droite : photographie d'un profil de sol après application d'un traceur coloré. On observe que	e le
traceur a circulé le long de fissures structurales dans la zone de transfert (« conveyance zone »). Issu	du
laboratoire « Soil and Water Lab », Cornell University	.57
Figure 14 : illustration des cheminements d'écoulements en doigts dans un profil de sol. La couleur représente	e le
degré d'humidité. Tiré de Hill et Parlange (1972)	.58
Figure 15 : schémas du modèle conceptuel des chemins d'écoulements, cas d'un segment de versant forestier, d'ap	rès
Terajima et al. (2000)	.62
Figure 16 : modèle conceptuel de l'extension de la connectivité du réseau macroporal, à l'échelle du macropor	e à
gauche, et à l'échelle du réseau macroporal à droite. Tiré de Tsuboyama et al. (1994)	.63
Figure 17 : à gauche, carte situation du bassin versant de l'Ardière dans le département du Rhône. À droite, carte	de
situation du sous-bassin versant de la Morcille dans le bassin versant de l'Ardière	.79
Figure 18 : photographie du bassin versant de la Morcille vu de l'amont. Au centre : talweg de la Morcille	.80
Figure 19 : à gauche, carte d'occupation des sols, source IGN, issue de Escot (2005). À droite, unités cartographique de sols, d'après Van den Bogaert (2011)	aes .80
Figure 20 : coupe schématique interprétative de l'organisation des horizons en bordure de plateau en rive dro	ite.
D'après Van den Bogaert (2011)	.82
Figure 21 : schéma interprétatif de la morphologie de l'altérite en relation avec le processus d'altération préférentie	elle
du granite. Tiré de Van den Bogaert (2011)	.83
Figure 22 : photographie de la parcelle du site. Les éléments linéaires perpendiculaires à la pente sont des rases.	Au
centre de la photographie se situe une demi-buse récupérant le ruissellement de la partie de gauche de	la la
parcelle. À droite et le long de la bande d'herbe de circulation se situe une autre buse récupérant	le
ruissellement de la partie de droite de la parcelle	.84

Figure 24 : triangles des textures de l'Aisne. À gauche, comparaison des mesures par sédimentation, par diffraction, et les résultats des mesures corrigés, pour les prélèvements analysés selon les deux méthodes. À droite, comparaison des mesures par diffraction et les résultats des mesures corrigées pour les prélèvements Figure 26 : toposéquence du versant, au niveau de la partie Nord, sur toute la longueur de la parcelle. L'exagération Figure 27 : fosse pédologique montrant le profil du sol en aval de la parcelle, quelques caractéristiques et éléments remarquables. Photographie prise le lendemain de l'ouverture de la fosse, après un évènement pluvieux : au fond de la fosse, dans l'horizon argileux, subsiste une flaque d'eau provoquée par les écoulements latéraux .....89 Figure 29 : carte topographique de la parcelle, localisation et nom des piézomètres installés en 2012 et en 2013, et position du pluviomètre ......96 Figure 30 : vue du site et des deux hypothèses de surface contributives......101 Figure 31 : vue intérieure de la tranchée, éléments de structure et de mesure......102 Figure 32 : vue extérieure de la tranchée. Des poignées permettent le déplacement de la tôle pour accéder à l'intérieur de la tranchée. À droite de la tranchée, un préleveur automatique d'échantillons est visible. Sur la gauche, le piézomètre A4, et une bordurette de déviation du ruissellement ......103 Figure 33 : à gauche, vue extérieure de la bordure cimentée installée pour prévenir l'entrée de ruissellement dans la tranchée. Le tube d'évacuation du point bas est protégé de l'obstruction par une crépine en fibre de verre et un grillage métallique. À droite, vue intérieure de la tranchée, et désignation des différents tuyaux visibles.......104 Figure 34 : photographie de la parcelle, et représentation des surfaces, rases et buses collectées par le système de Figure 36 : modèle linéaire pour estimer le débit dans la tranchée lors de la période lacunaire, et couples de points Figure 37 : photographie du dispositif de suivi du ruissellement après un évènement pluvieux très érosif : on constate Figure 38 : modèle de récession exponentielle du débit de ruissellement utilisé pour corriger les récessions biaisées par la présence de sédiments, et courbes de récession mesurées normalisées selon leur débit maximal......115 Figure 39 : exemple de correction de récession de débit du ruissellement......115 Figure 40 : pluviométrie mensuelle lors du suivi, pluviométrie moyenne mensuelle sur les années 2002-2013 mesurées par un pluviomètre Irstea situé 1 km du site d'étude, et évapotranspiration potentielle mensuelle moyenne mesurées à Lièrgues (20 km au sud du site) de 1995 à 2007 (données MétéoFrance)......122 Figure 41 : pluviométrie horaire, débit d'écoulement latéral mesuré dans la tranchée, et débit du ruissellement mesuré dans le canal Venturi, pour la période allant du 1er juin 2014 au 1er novembre 2014.....123 Figure 42 : pluviométrie horaire, débit d'écoulement latéral mesuré dans la tranchée, et débit du ruissellement mesuré dans le canal Venturi, pour la période allant du 1<sup>er</sup> novembre 2014 au 31 mai 2015......124 Figure 43 : volumes cumulés de pluie, d'écoulement latéral et de ruissellement sur la période de suivi, ramenés aux Figure 45 : illustration du découpage pour les cas où l'écoulement latéral ne tarit pas......128 Figure 46 : découpage événementiel de la chronique hydrologique (pluviométrie et écoulement latéral), du 1er juin au 

Figure 47 : exemples de correction du débit d'écoulement latéral dans le cas de ruissellement entrant hors situation
d'écoulement latéral (à gauche) et en situation d'écoulement latéral (à droite). Les effets crénelés des courbes
rouges et noires proviennent de la moyenne glissante130
Figure 48 : illustration d'une récession dont le volume doit être estimé pour être partagé entre deux évènements qui
se chevauchent
Figure 49 : à gauche, courbes de récession extraites dont la couleur dépend de la classe de température moyenne. À
droite, courbes de récessions de température moyenne inférieure à 15°C, après ajustement de position de
manière à obtenir le meilleur calage possible d'une courbe de type exponentielle
Figure 50 : exemples d'application du modèle de récession de l'écoulement latéral de proche surface
Figure 51 : exemple de découpage spatial des surfaces utilisées pour le calcul de l'indice de saturation, lequel permet
ensuite le calcul de l'indice de connectivité. Dans cet exemple, les piézomètres A0, A2, A4, C0, C2, E0, E1, I0,
I4, entourés en rouge, sont ceux utilisés car équipés d'une sonde autonome de mesure de la hauteur d'eau134
Figure 52 : cercle des corrélations pour l'ACP sur les variables événementielles suivantes : volume de pluie, intensité
maximale de la pluie au pas de temps 5 min et au pas de temps horaire, volume évènementiel et débit maximal
pour l'écoulement latéral (ajustés des récessions) et pour le ruissellement, indice de connectivité, et durée sans
écoulement latéral avant l'évènement
Figure 53 : volume évènementiel d'écoulement latéral selon le volume de pluie, la durée précédente sans écoulement
latéral, et l'indice de connectivité. La taille des croix des évènements est variable et représente la valeur exacte
de leur indice de connectivité (il ne s'agit pas de classes)
Figure 54 : situation des échantillons analysés pour le suivi en conditions naturelles. Les chiffres situés au-dessus des
chroniques de débit indiquent le nombre de prélèvements effectués. La présence d'un « (c) » indique que les
prélèvements ont été cumulés. Les étoiles indiquent les prélèvements ponctuels
Figure 55: Plot and perched water table boundaries, surface contour, rain gauge, and experimental trench positions
148
Figure 56: Inside view of the trench showing the steel grate (top right) the fiber glass netting (right) the zinc gutter
(from bottom right to top center) the PVC outlet pipe (center) the V-shaped PVC pipe (center below the
low-point outlet) the sampling pipe (from top to center, entering into the V-shaped PVC pipe through the
PVC outlet) and the trench tipping bucket (center left). The upslope side is on the right and water evacuation
is below the tipping bucket
Figure 57: Cumulative rainfall SSLF 3-h averaged discharge from mid-May 2014 to the 4 August 2014 application
dates and A-B-C SSLE event periods
Event 58: SSLE 3-h averaged discharge and chlorovrifos (CPM) spirovamine (SPX) tehuconazole (TBZ) and
dimethomorph (DMM) measured concentrations in SSLE from 1 July to 4 August 2014 and A-B-C SSLE
event periods
Figure 50: Chlorovrifos-methyl (CPM) spirovamine (SPX) tehuconazole (TBZ) and dimethomorph (DMM)
concentrations how plots
Eigure 60 : pluviométrie débit letéral et concentrations relatives letérales évènementielles des substances dans la
tranchée, sur les quetre premiers mois du suivi
Eight 61 : analyses on composentes principales pour chaque substance.
Figure 61 : analyses en composantes principales pour chaque substance
durée séparant le début des évènements et le date de le dernière analisation : modèle evenentiel selé (apurbe
durée separant le debut des evenements et la date de la dernière application, modèle exponentier cale (courbe
récupéré relativament à la quantité appliquée, par millimètre d'écoulement latéral capté (colon l'hypothèse
d'une surface contributive álevée)
Elevre 63 : elevientimetric et contracteres de réquération des posticides appliqués pour l'éconforment letéral et le
russellement pour chacune des substances étudiées à l'échelle du suivi de l'appée culturele 2014. Dour
Pacoulement leteral les données exposées ici correspondent à Physicitièse d'une surface contributive élevées
$(3 \text{ m } \times 70 \text{ m})$ Pour l'hypothèse d'une surface contributive faible $(3 \text{ m } \times 35 \text{ m})$ les contractes d'une surface contributive faible $(3 \text{ m } \times 35 \text{ m})$ les contractes de
$r_{\rm form} \sim r_{\rm form}$ , rou involution of the surface contributive ration (5 m $\sim$ 55 m), its pointentiages de
10/

Figure 64: Side view diagram of the studied transect extending from the injecting trench (on the left) to the interception trench (on the right). Dotted lines stand for screened faces for the trenches, and screened tube for Half 3	
Figure 65: Top view of the location of the experiment, with the contour lines of the soil surface (dashed lines) and elevation above sea level (a.s.l), position of monitoring wells (circles) and trenches (rectangles),	
Figure 66: Plot at the top of the figure: hourly rainfall (left axis) and cumulative rainfall (right axis). Plot at the center: groundwater levels with soil surface at Up-1 monitoring well taken as the zero elevation reference. Plot at the bottom: discharge in the intercepting trench	
Figure 67: Bromide relative concentrations in Down-1, Down-2 and Half-1 to Half-5 monitoring wells, and in the intercepting trench	
Figure 68: Relative concentrations of bromide, chlortoluron, azoxystrobin, flumioxazin, linuron and chlorpyrifos- methyl, in the injection trench (top of the figure), in Half-3 monitoring well (center of the figure), and in the intercepting trench (bottom of the figure). Points correspond to measured values, and lines are plotted to help reading	
Figure 69: Cumulated relative recovered masses of bromide, chlortoluron, azoxystrobin, flumioxazin, linuron and chlorpyrifos-methyl, as a function of the cumulated trench discharge. Vertical dashed lines represent the transition between the three identified phases (P1 to P3) of recovery	
Figure 70 : diagramme de l'approche de modélisation à complexité croissante adoptée	
Figure 71 : différences entre le modèle de van Genuchten - Mualm et Vogel et Cislerova, inspiré de Radcliffe et Simunek (2010)	
Figure 72 : conductivité hydraulique de l'horizon de proche surface, mesures d'infiltrométrie et scénarios ajustés (K <sub>s</sub> (SS) = max/moy/min)	
Figure 73 : rétention hydrique de l'horizon de proche surface, mesures et scénario unique	
Figure 74 : conductivité hydraulique de l'horizon argileux, mesures d'infiltrométrie et scénarios ajustés (K <sub>s</sub> (arg) = max/moy/min)	
Figure 75 : rétention hydrique de l'horizon argileux, mesures et scénario unique	
Figure 76 : diagramme des scénarios de propriétés hydrodynamiques	
Figure 77 : diagramme des scénarios modélisés issus des couplages entre les scénarios de propriétés	
hydrodynamiques et des modèles de transfert non réactif avec ou sans équilibre physique209	
Figure 78 : diagramme de l'ensemble des scénarios modélisés (surf/SS/arg désignent les horizons de surface, proche surface et argileux)	
Figure 79 : représentation schématique de la vue du dessus de l'expérimentation de traçage. La surface transparente rouge correspond à l'extension approximative du panache estimée par les observations, et le parallélogramme en tirets représente le domaine projeté pour la représentation 2D	
Figure 80 : géométrie et cotes du problème modélisé, avec ou sans représentation spécifique de l'horizon de surface	
Figure 81 : conditions aux limites hydriques utilisées pour la modélisation	
Figure 82 : conditions aux limites utilisées pour le transfert de solutés	
Figure 83 : valeurs des conditions aux limites variables utilisées lors des modélisations. C.L. signifie « Condition à la Limite »	
Figure 84 : maillage final utilisé pour les simulations de transfert de pesticides	
Figure 85 : débit dans la tranchée et hauteur d'eau dans le piézomètre Half-3, pour les scénarios portant sur les	
propriétés hydrodynamiques des horizons. Dans la légende, « SS » fait référence à l'horizon de proche surface, et « arg » à l'horizon argileux	
Figure 86 : champ des pressions du scénario « K <sub>S</sub> (SS) = max » et « K <sub>S</sub> (arg) = min », à l'instant t = 84 h220	
Figure 87 : flux de bromure mesurés et simulés dans la tranchée, pour les trois scénarios de propriétés hydrodynamiques retenus et les deux hypothèses de dispersivité testées. La flèche indique l'instant de l'injection	

Figure 88 : flux mesuré et flux simulés, cumulés et instantanés, de soluté dans la tranchée pour 1) les scénarios
$ECL_{max}$ avec $Fm = 40$ %, pour l'ensemble des variantes sur $\omega$ et sur la dispersivité, et 2) les scénarios $ECL_{max}$
et $Fm = 100 \%$ (en bleu)
Figure 89 : comparaison des réponses selon le taux d'eau mobile, pour un coefficient d'échange nul, et une
dispersivité élevée
Figure 90 : flux de soluté mesuré et simulés pour la sous-sélection des scénarios induisant les réponses les plus
proches des observations
Figure 91 : flux mesurés et simulés pour le chlortoluron, selon les processus pris en compte. Les courbes bleue et
orange sont quasiment identiques
Figure 92 : champ des concentrations final (après 23 j) en chlortoluron dans l'eau mobile230
Figure 93 : flux mesuré et simulés pour le chlorpyriphos-méthyl, selon les processus pris en compte. Les flux simulés
prenant en compte l'adsorption (courbes orange et bleue) sont nuls
Figure 94 : champ des concentrations finales en chlorpyriphos-méthyl dans l'eau mobile231
Figure 95 : modèle conceptuel du transfert lors du traçage, mettant en jeux les deux composantes de l'écoulement
identifiées
Figure 96 : schéma conceptuel de la complémentarité des trois modèles de caractérisation du transfert latéral241
Figure 97 : a) Organisation type des sols sableux sur altérite (UTS 1) ; b) Organisation type des sols sableux sur
granite fracturé (UTS 2)
Figure 98 : a) Croûte de surface typique de l'horizon h1. b) Pierrosité typique des sols se développant sur altérite266
Figure 99 : a) Fosse montrant l'altérite assez proche de la surface (40 cm) (UTS 1). b) Fosse montrant le granite
fragmenté et une nappe circulant au-dessus du granite (UTS 2)267
Figure 100 : a) Organisation type des sols sableux sur argile situés sur le plateau en rive droite (UCS 2). b) Fosse
située au niveau de la rupture de pente268
Figure 101 : Argile bariolée (h8) lors d'un sondage à la tarière270
Figure 102 : a) Nappe perchée dans une fosse (mars). b) Nappe perchée dans une fosse (avril)270
Figure 103 : a) Organisation type des sols sableux hétérogènes de bas de pente; b) Organisation type du sol sableux
hétérogène de thalwegs271

# Liste des Tableaux

Tableau 1 : caractéristiques du sol et du suivi provenant des études du transfert latéral de pesticides en proche su	irface
lorsqu'elles offrent des mesures du taux d'exportation. * : données calculées à partir de (Bosch <i>et al.</i> , 2012)	7/0
Tableau 2 : principales caractéristiques des horizons rencontrés sur le site. (1) : en considérant une densité partic	ulaire
de 2,65 g.cm <sup>-3</sup> . <sup>(2)</sup> : seul deux sondages ont traversé l'horizon argileux	89
Tableau 3 : perméabilités à saturation mesurées au double anneau de Müntz et à l'infiltromètre à charge van	iable,
pour les horizons de surface et de proche surface et pour l'horizon argileux	91
Tableau 4 : caractéristiques de texture, de teneur en matière organique et de pH des échantillons utilisés po	our la
détermination des isothermes d'adsorption	92
Tableau 5 : coefficients linéaires d'adsorption obtenus par les isothermes de rétention en batch, et valeu	ar du
coefficient de partage octanol-eau des substances	93
Tableau 6: doses et dates d'application lors du suivi en conditions naturelles. (*): CPM, chlorpyriphos-mé	éthyl ;
DMM, diméthomorphe ; FMX, flumioxazine ; SPX, spiroxamine ; TBZ, tébuconazole	141
Tableau 7: Texture, organic matter content, and porosity of the topsoil and subsoil at trench location, and satu	irated
conductivities (Ks) of the topsoil and subsoil at four scattered locations in the plot, estimated either by do	ouble-
ring infiltration or tension infiltrometers (when mentioned, $n$ is the number of measurements considered	ed for
the displayed mean value)	149
Tableau 8: Studied pesticides application dates and rates	151
Tableau 9: Studied substance characteristics and analytical limits of quantifications. Koc, solubility and field I	DT50
values come from the SIRIS database (Ineris, 2012)	151
Tableau 10 : pour chaque substance, paramètres du modèle exponentiel et paramètres physico-chimique	es de
rétention et de dissipation. <sup>(1)</sup> : données issues de la base de données PPDB (2006)	165
Tableau 11 : taux de récupération finaux dans la tranchée (à multiplier par deux pour le cas d'une surface contrib	outive
faible) et le canal Venturi et ratio des récupérations selon l'hypothèse d'une surface contributive faible ou é	élevée
	168
Tableau 12: Physicochemical characteristics, limits of quantification, initial concentrations in the injection trencl	h and
used formulations for applied pesticides. Half-lives (DT50) come from PPDB (2006)	181
Tableau 13 : Final relative recoveries and recovery rates of bromide and pesticides, from day 0 to day 200 c	of the
experiment, and relative pesticide mass reduction per linear meter	187
Tableau 14 : valeurs des paramètres du modèle de Vogel et Cislerova (1988) pour l'horizon de proche surface	(40 à
60 cm de profondeur)	204
Tableau 15 : valeurs des paramètres du modèle de Vogel et Cislerova (1988), dans son cas particulier équivale	ent au
modèle de van Genuchten – Mualem pour l'horizon argileux (1 m d'épaisseur)	205
Tableau 16 : scéparios pour les paramètres du modèle de transfert en non équilibre physique	208
Tableau 10 : scenarios pour les paramètres pour la simulation du transfert réactif du chlortoluron et du chlorovriphos n	200
Tableau 17. valeur des parametres pour la simulation du transfert reactif du emorphilon et du emorpyriphos-n	211
Tableau 18 : volumes totaux d'écoulement letéral capté pour les différents scénarios et en conditions réelles	220
Tableau 10 : bilans des masses « injectées » et réquipérées mesurées et simulées pour les scénarios sélectionnée	220
las simulations la massa « injectees » et recuperces mesurees et sindrees pour les scenarios serectionnes.	roui
es sinutations, la masse « injectee » correspond à la masse de solute entrée dans le système. Four les mesu	226
s agit de la masse reellement injectee	220
rabieau 20 : tableaux recapitulatifs des parametres des proprietes nydrodynamiques et des proprietes de transfe	ert du
Tables 21. tables gour la modelisation du transfert des pesticides	228
rableau 21: tableau recapitulatif des parametres decrivant les proprietes d'adsorption et de degradation utilises	pour
les sinuations de transfert du chlortoluron et du chlorpyriphos-methyl	228

## Introduction

Depuis maintenant plusieurs décennies, les questionnements et les inquiétudes de la société civile à l'égard des produits phytosanitaires se font de plus en plus nombreux. Ils sont, pour la plupart, liés au fait que **nous retrouvons ces produits dans des endroits où de telles substances sont généralement indésirables** : dans l'eau potable, qu'elle provienne du robinet ou qu'elle soit dite minérale ; dans les rivières ; dans l'air ambiant ; dans notre alimentation...et bien d'autres lieux encore. Cependant, force est de constater que **le système intensif de production agricole français s'appuie encore largement sur l'usage des produits phytosanitaires**, en raison de leur efficacité et de leur fiabilité dans un nombre important de situations, classant ainsi la France comme troisième consommateur mondial de ces produits. Il apparaît donc primordial de trouver des solutions afin de concilier ces enjeux de production avec les enjeux environnementaux et sanitaires liés aux produits phytosanitaires.

Ainsi, en France et en 2013, on constate que dans plus de 30 % des points de surveillance des nappes, et dans plus de 60 % des points de surveillance des cours d'eau, les sommes des concentrations moyennes mesurées en pesticides dépassent 0,1 µg.L-1 (SOeS, 2015). Les risques et les impacts de cette contamination sont multiples de par la multiplicité des enjeux liés. Premièrement, ces enjeux concernent la santé humaine, ce qui se traduit, en matière réglementaire, par la mise en place de normes de potabilité de l'eau. Ainsi, la concentration de chaque pesticide dans l'eau distribuée ne doit pas dépasser  $0,1 \mu g.L^{-1}$ , et la somme de leurs concentrations respectives ne doit pas dépasser  $0,5 \mu g.L^{-1}$  (directive 98/83/CE abrogée par le règlement (CE) n°1107/2009). L'enjeu de cette contamination est donc aussi de nature économique étant donné les coûts engendrés par la dépollution des eaux dépassant les normes, ou par la mise en place de nouveaux captages. De même, la contamination des cours d'eau peut avoir un impact économique indirect via son impact sur certaines activités économiques comme la pisciculture. Enfin, la contamination des rivières aux pesticides constitue également un enjeu environnemental puisque l'impact de cette contamination sur la diversité écosystémique et les fonctions biogéochimiques des cours d'eau a été démontré (Schulz, 2004; Schafer et al., 2007). Ces enjeux se sont traduits par la mise en place de la Directive Cadre Européenne sur l'eau (2000) qui incite les États membres, entre autres, à améliorer la qualité écologique et chimique des eaux vis-à-vis des substances dites prioritaires pour l'état chimique ou pertinentes pour l'état écologique, ce qui concerne une large gamme de substances dont une trentaine de produits phytosanitaires.

La pollution des rivières par les pesticides est avérée, et les enjeux liés sont loin d'être négligeables. Afin d'éviter cette contamination, il existe **plusieurs niveaux d'action**. Un premier niveau concerne les procédures d'autorisation de mise sur le marché des produits phytosanitaires qui évaluent le risque de contamination de ces substances, en amont de leur commercialisation pour l'usage agricole. En plus des aspects liés à l'efficacité du produit, elles permettent d'évaluer si un produit présente un risque pour la santé humaine et l'environnement. Un volet aborde notamment l'évaluation du potentiel de transfert des substances vers l'air, les eaux de surface ou souterraines. Cette évaluation s'appuie sur des scénarios et des modèles basés sur les connaissances scientifiques des écoulements de l'eau pouvant mener au transfert des produits phytosanitaires depuis les parcelles vers les compartiments hydrologiques à risque.

Un autre niveau d'action pour limiter le risque de contamination concerne **la mise en œuvre de** solutions correctives et de gestion, en adoptant des pratiques agricoles limitant les risques telles qu'encouragées dans le cadre du Plan Écophyto ou encore la Directive Cadre sur l'utilisation durable des pesticides au niveau européen (2009). Si l'on reprend la classification proposée par l'Expertise scientifique collective INRA - Cemagref (2005), on distingue trois types d'actions :

- les actions visant à réduire les transferts de produits phytosanitaires vers les eaux : pratiques agricoles améliorées ou aménagement du paysage (bandes enherbées zones humides construites, végétalisation des fossés, etc.) ;
- les actions visant à réduire leur utilisation en affinant les critères de décision de traitement et de dosage des applications : par exemple, ne traiter qu'à partir d'un certain niveau d'infestation ;
- les actions visant à réduire leur utilisation par le recours à des méthodes non chimiques et à rendre les systèmes de culture moins dépendants de ces produits, et obligeant à repenser en profondeur les systèmes de culture.

Dans le cadre de cette thèse, **on se situe dans le contexte de la limitation des transferts vers les eaux de surface**. Dans ce sens, qu'il s'agisse de l'évaluation de risque a priori ou des actions de gestion après la mise sur le marché des produits, il est indispensable de pouvoir s'appuyer sur une compréhension et une quantification pertinentes des processus impliqués. On distingue classiquement deux origines pour la pollution agricole : les pollutions dites ponctuelles, qui correspondent à des pollutions provenant d'un lieu identifiable (e.g. rejets accidentels, lavages de cuves inadaptés), sont aujourd'hui plutôt bien connues et maîtrisées (e.g. mise en place d'aires de lavage, récupération des emballages des produits, formation des acteurs effectuant l'application des produits). Les pollutions diffuses, quant à elles, sont la résultante d'interactions entre les applications de produits au champ et des caractéristiques du milieu naturel telles que le sol ou le climat, et sont donc plus complexes à appréhender et à enrayer. C'est sur ces dernières que nous concentrons notre intérêt dans le cadre de cette thèse. Le ruissellement de surface ainsi que le drainage agricole ont été identifiés comme étant des cheminements à haut potentiel de contamination des cours d'eau, pouvant engendrer des pics de concentrations élevés et fugaces (Bach *et al.*, 2001; Louchart *et al.*, 2001; Dabrowski *et al.*, 2002; Brown et van Beinum, 2009). La contamination des cours d'eau peut aussi résulter d'échanges avec les nappes (Gutierrez et Baran, 2009).

Alors que le ruissellement et le drainage ont été assez largement étudiés, et qu'un important corpus bibliographique en propose aujourd'hui une documentation étayée, le transfert des pesticides causé par l'existence d'un écoulement latéral dans la partie superficielle du sol a été largement moins documenté (Brown et al., 1995; Johnson et al., 1996; Truman et al., 1998; Ciglasch et al., 2005; Kahl et al., 2007; Tang et al., 2012b; Potter et al., 2015). Ce type d'écoulement se produit dans les contextes de versants pentus où un horizon de sol peu perméable limite l'écoulement vertical de l'eau dans le sol à faible profondeur, situation qui peut être largement rencontrée en terrain agricole. Or, peu d'études ont abordé le potentiel des écoulements latéraux à transférer des produits phytosanitaires et les quelques études recensées ont été, en grande majorité, effectuées dans des contextes de versants de faible pente, inférieure à 10 %, et ont montré que le transfert latéral pouvait s'avérer significatif. Il semble donc indispensable, pour mieux cerner l'importance de ce processus dans le transfert des produits phytosanitaires vers les cours d'eau, de disposer de connaissances sur sa significativité dans les contextes agricoles pentus présentant une rupture de perméabilité à faible profondeur (Hardie et al., 2012; Tang et al., 2012b).

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de thèse, qui a comme **objectif global** d'apporter des éléments de compréhension et de quantification de la dynamique et des masses de pesticides pouvant être transférées par les écoulements latéraux de proche surface, en milieu agricole pentu.

Comme pratiquement aucune donnée de terrain n'existe dans le contexte spécifié, **la démarche** que nous proposons de développer pour atteindre l'objectif global est essentiellement expérimentale : elle consiste en la mise en œuvre d'un suivi des transferts de produits phytosanitaires au sein des écoulements latéraux de faible profondeur, à l'échelle d'un versant cultivé, a priori propice à ce type de processus, sur deux saisons culturales consécutives.

Dans un premier temps, une revue bibliographique a été réalisée afin de faire un l'état des lieux des connaissances sur les caractéristiques principales de l'écoulement et du transfert latéral, et d'identifier les lacunes et les besoins aussi bien au niveau de leur compréhension, de leur quantification que des **contextes agro-pédo-climatiques couverts**. Ce premier temps constitue le Chapitre I de ce manuscrit, au terme duquel nous définissons les objectifs spécifiques de la thèse et la démarche choisie pour les atteindre.

Dans un deuxième temps, nous présentons le site d'étude choisi, dans le Nord Beaujolais viticole, pour mener à bien nos investigations, ainsi que ses caractéristiques principales et détaillons l'instrumentation mise en place sur le terrain et les mesures complémentaires au laboratoire pour répondre aux objectifs spécifiques visés. Cette étape est décrite dans le Chapitre II.

L'instrumentation est alors exploitée pour le suivi des transferts de produits phytosanitaires selon deux méthodes expérimentales. La première méthode est **un suivi en continu des transferts latéraux**, engendrés dans des conditions réelles d'exploitation agricole, portant sur cinq pesticides et deux années. La seconde méthode est une **expérimentation de traçage**, en conditions semi-contrôlées, mettant en jeu un traceur de l'eau et des pesticides, **puis la modélisation numérique des observations réalisées**. Les résultats de ces deux approches font l'objet, respectivement, du Chapitre III et du Chapitre IV.

Enfin, dans le Chapitre V, nous mettons en correspondance et discutons de l'ensemble des résultats, de leurs intérêts et limites aux niveaux scientifiques et opérationnels avant de proposer des pistes d'amélioration.

## Chapitre I : État de l'art et démarche

L'étude du transfert des produits phytosanitaires de la parcelle vers les cours d'eau a été l'objet de nombreux travaux lors des dernières décennies. Ces travaux ont essentiellement porté sur les voies considérées comme principales, pour diverses conditions agro-pédo-climatiques, à savoir la dérive de la pulvérisation, le ruissellement et le drainage agricole. Les transferts latéraux de pesticides en proche surface ont été peu étudiés par rapport à ces trois voies, ce en dépit du fait qu'ils pourraient s'avérer non négligeables dans certains systèmes agro-pédo-climatiques pentus. En revanche, ces écoulements ont été le sujet de nombreux travaux dans le cadre de l'étude de l'hydrologie de versant.

Notre objectif dans ce chapitre est, d'abord, de synthétiser les travaux existants relatifs aux principaux processus en jeu dans les transferts des produits phytosanitaires vers les eaux de surface à l'échelle des versants. Ensuite, nous nous focalisons sur les connaissances actuelles relatives aux écoulements et aux transferts latéraux de produits phytosanitaires en proche surface. Cette focale nous permet de mettre en lumière leurs principales caractéristiques, ainsi que les lacunes à combler pour enrichir la compréhension et la quantification de ces derniers. Pour ce faire, ce chapitre est constitué de cinq parties :

- la première partie présente les mécanismes bio-physico-chimiques pouvant affecter la mobilité des produits phytosanitaires ainsi que leurs différents processus de transfert, afin de mettre en avant l'intérêt de l'étude des transferts latéraux de proche surface ;
- la deuxième partie est une approche historique de l'hydrologie des versants. Elle retrace les travaux majeurs sur l'étude et la caractérisation des écoulements latéraux en proche surface. D'une part, cette approche permet de balayer outils utilisés par les hydrologues pour étudier ces écoulements, offrant ainsi un panorama pertinent de moyens techniques et méthodologiques utilisables pour notre étude. D'autre part, elle offre au lecteur une vision à complexité croissante des différentes conceptions de fonctionnement des écoulements latéraux développées par les hydrologues ;
- la troisième partie synthétise, sur la base des travaux présentés précédemment, la connaissance actuelle des écoulements latéraux de proche surface sous l'angle de leur fonctionnement. Ce fonctionnement est illustré à travers la réponse hydrologique type d'un versant sujet aux écoulements latéraux. Cette réponse est alors analysée du point de vue de ses conséquences possibles sur les transferts de produits phytosanitaires afin d'émettre des hypothèses concernant les processus et les facteurs potentiellement influants sur les transferts qu'ils pourraient induire ;
- la quatrième partie s'attache à l'analyse des études, moins nombreuses, portant spécifiquement sur les transferts latéraux de pesticides en proche surface. Cette partie confronte certaines des hypothèses précédentes aux observations de ces études et, ainsi, met en évidence les lacunes existantes quant à ces transferts ;
- la cinquième partie explicite, au regard de l'état de l'art réalisé et des lacunes identifiées, les objectifs spécifiques de la thèse et la démarche adoptée.

# 1. Le transfert des produits phytosanitaires : processus de transformation, vecteurs de transfert et formalisation mathématique

Une part importante des informations données dans cette partie est issue du livre « Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales », écrit par Calvet (2005).

L'objectif de cette première partie est de mettre en avant les différentes voies de transfert des produits phytosanitaires, depuis la parcelle sur laquelle ils sont appliqués, jusqu'aux cours d'eau. Nous nous positionnons dans le cadre de la pollution diffuse des cours d'eau se produisant lors de l'utilisation des produits sur la parcelle selon les pratiques préconisées. Nous ne traitons pas des contaminations ponctuelles dues à des rejets ponctuels pouvant par exemple survenir lors d'erreurs de manipulation ou d'accidents (débordement, renversement, fuite de cuve).

#### 1.1. Les produits phytosanitaires et les processus influant leur devenir

Les produits phytosanitaires sont utilisés dans la lutte contre les nuisibles des cultures. Trois grandes familles existent : les herbicides aident à la lutte contre les adventices, les fongicides luttent contre les champignons parasites et les insecticides visent à pour éliminer les insectes pouvant avoir un impact négatif direct ou indirect (vecteur de maladies) sur les cultures. Les produits phytosanitaires, avec les biocides, sont rassemblés sont l'appellation générique des « pesticides ». Ce terme couvre toutes les substances (molécules) ou produits (formulations) qui éliminent les organismes nuisibles, qu'ils soient utilisés dans le secteur agricole ou dans d'autres applications. Pour faciliter la lecture, et à l'exception des cas où le propos porte sur la pulvérisation des produits, le terme pesticide est utilisé, dans la suite de la thèse, uniquement en référence aux substances actives des produits utilisés dans le cadre de l'agriculture. Inversement, l'usage du terme « produit phytosanitaire » fait ici référence à la substance couplée à sa formulation et inclus donc les potentiels adjuvants. Nous nous limitons également aux pesticides organiques, lesquels recouvrent plus de 500 substances différentes d'après la base de données SIRIS (Ineris, 2012).

Le transfert d'un pesticide dépend de ses propriétés physico-chimiques ainsi que des conditions environnantes. De manière générale, les pesticides sont sous forme dissoute, gazeuse ou solide, et peuvent passer d'un état à l'autre lors des changements de caractéristiques du milieu dans lequel ils se trouvent (e.g. l'humidité, le pH, la température, la pression atmosphérique). Lors de leur application sur les cultures, notamment par pulvérisation aérienne, les pesticides sont le plus souvent des solutés dans une phase aqueuse, ou en suspension colloïdale.

#### 1.1.1. La solubilité dans l'eau

La solubilité *S* [M.L<sup>-3</sup>] d'un pesticide dans l'eau est une caractéristique importante pour comprendre son devenir dans l'environnement (cf. paragraphe 1.2.2). Elle détermine sa concentration maximale dissoute en solution. La solubilité dans l'eau d'une substance donnée dépend essentiellement de la température et est généralement mesurée à 20°C.

#### 1.1.2. La rétention des pesticides

Les pesticides en contact avec le sol sont soumis à des phénomènes menant à leur immobilisation à plus ou moins long terme. Ces derniers sont intrinsèquement très importants dans la limitation des transferts et dépendent de la substance et du sol.

#### Processus impliqués dans les mécanismes de rétention

Nous dressons ici une liste non-exhaustive de processus responsables de la rétention d'un pesticide dissout dans l'eau du sol :

- la diffusion moléculaire dans les pores du sol où la phase aqueuse est immobile ;
- l'adsorption sur une surface solide, qui est le phénomène le plus observé ;
- la stabilisation chimique, qui résulte de l'association du pesticide avec des constituants organiques du sol ;
- la stabilisation physique, qui correspond à la migration du pesticide, par diffusion moléculaire, dans des nanopores situés dans des assemblages argileux et dans la matière organique.

De manière générale, les pesticides s'adsorbent sur la matière organique du sol et/ou sur les particules fines argileuses du sol, en raison de leur surface spécifique importante et de leur structure en feuillets, selon leurs propriétés plus ou moins hydrophobes.

Une part des pesticides immobilisés par certains des processus listés précédemment peuvent également être remobilisés. Cette libération est engendrée par des changements liés soit à la phase solide soit à la composition de la phase liquide. La part de pesticides ne pouvant pas être remobilisée est généralement due à la stabilisation physique ou chimique. Quand une part de pesticide est définitivement immobilisée par le processus d'adsorption, on parle d'adsorption irréversible. En pratique, il est rarement possible de déterminer le processus ayant causé la rétention ou la mobilisation d'un pesticide. Les pesticides ayant subi un processus de rétention irréversible sont appelés « résidus liés ».

#### Description fonctionnelle de l'adsorption

Considérons une concentration  $C_i$  [M.L<sup>-3</sup>] de pesticide dissout dans une suspension aqueuse de volume V [L<sup>3</sup>] mise en contact avec une masse  $M_s$  [M] de sol à une température donnée. En l'absence de dégradation du pesticide, on observe une diminution de la concentration du pesticide au cours du temps, par adsorption du pesticide sur la masse de sol, jusqu'à l'atteinte d'une concentration équilibre  $C_e$ . À partir du bilan de masse, on détermine la masse de pesticide adsorbée par masse de sol  $q_{ads}$  [M.M<sup>-1</sup>]. En répétant l'opération plusieurs fois à différentes concentrations initiales, on obtient un ensemble de couples ( $C_e$ , $q_{ads}$ ). La représentation graphique de la quantité de pesticide adsorbée par unité de masse de sol en fonction de la concentration à l'équilibre est appelée isotherme d'adsorption.

Les études montrent que l'isotherme d'adsorption d'un pesticide est rarement linéaire en dehors de certaines gammes de concentrations et on considère que le phénomène d'adsorption d'un pesticide dissout sur une phase solide comporte plusieurs phases. Les sites d'adsorption les plus facilement accessibles au pesticide sont tout d'abord occupés, puis ceux de moins en moins accessibles, jusqu'à atteindre une saturation de la phase solide si la concentration initiale est suffisante. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre correspond au temps de transport, par diffusion moléculaire, des pesticides vers les surfaces adsorbantes, ainsi qu'à la durée de la réaction d'adsorption.

En pratique, pour décrire les isothermes à l'aide de coefficients caractéristiques, on utilise soit la formulation linéaire donnée par l'équation (1), soit la formulation de Freundlich (Sposito, 1980) de l'équation (2) :

$$q_{ads} = K_d. C_e \tag{1}$$

$$q_{ads} = K_f \cdot C_e^{n_f} \tag{2}$$

Avec :

- $K_d$  [L<sup>3</sup>.M] le coefficient d'adsorption linéaire, généralement exprimé en L.kg<sup>-1</sup> ou en mL.g<sup>-1</sup>;
- $K_f$  [(L<sup>3</sup>)<sup>n</sup><sub>f</sub>.M<sup>(1-n<sub>f</sub>)</sup>.M<sup>-1</sup>] le coefficient d'adsorption de Freundlich ;
- $n_f$  est l'exposant de l'équation de Freundlich.

La formulation linéaire n'est généralement valide que pour une gamme limitée, et de faible valeur, de concentrations. Dans ces situations, ou sous des hypothèses fortes portant sur le comportement du pesticide et sur le sol, le comportement d'adsorption du pesticide est effectivement linéaire. Cette formulation est particulièrement utile pour comparer rapidement les capacités d'adsorption de pesticides : plus sa valeur est élevée, plus le pesticide a une affinité avec la phase solide.

La formulation de Freundlich est à prendre avec précaution lors de comparaison de pesticides entre eux : il ne suffit pas de comparer les valeurs de ses coefficients d'adsorption puisque la relation entre concentration en phase aqueuse sur masse d'adsorbat n'est pas linéaire. Elle est très largement utilisée en modélisation numérique du transfert des pesticides car elle est peu coûteuse numériquement et souvent plus juste que la formulation linéaire.

On observe, pour certains composés, une proportionnalité entre la fraction massique de carbone organique des sols  $f_{oc}$  et les coefficients de sorption. On définit alors le coefficient d'adsorption linéaire  $K_{oc}$  (équation (3)) et le coefficient d'adsorption de Freundlich  $K_{foc}$  (équation (4)) normalisés par le taux matière organique des sols, aussi appelé coefficients linéaire (ou de Freundlich), de partage carbone organique – eau :

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \tag{3}$$

$$K_{foc} = \frac{K_f}{f_{oc}} \tag{4}$$

Même si de nombreuses situations montrent des effets d'hystérèse et d'irréversibilité de l'adsorption, la désorption d'un composé est souvent décrite par la même relation d'équilibre et avec les mêmes valeurs de paramètres que celle décrivant son adsorption.

#### 1.1.3. La dégradation

Le processus de dégradation comporte des mécanismes biotiques et abiotiques au moins aussi complexes et variés que ceux portant sur la rétention des pesticides. La dégradation s'effectue via des modifications chimiques de la structure et de la composition des pesticides. Le processus ultime est la minéralisation de la molécule, soit sa dégradation complète en molécules minérales. La minéralisation d'un pesticide intervient généralement suite à une ou des séries de réactions chimiques diverses. Les molécules non minérales intermédiaires peuvent être multiples, et elles sont appelées produits de dégradation ou métabolites. Ces métabolites ont leurs propres propriétés de rétention, de dégradation et de toxicité, et notons que certains d'entre eux sont plus difficilement dégradables que leur substance mère.

#### Dégradation abiotique

Deux phénomènes de dégradation abiotique des pesticides se distinguent : la photolyse et l'hydrolyse. Ils font respectivement intervenir la lumière et l'eau. La lumière a un effet déclencheur pour la photolyse, laquelle peut affecter un pesticide sous toutes ses formes et se produire dans l'eau, dans les premiers centimètres sous la surface du sol ou encore sur la surface foliaire. L'hydrolyse à la dégradation d'une substance par l'eau, qui est par ailleurs un vecteur majeur de transport des pesticides, d'où l'importance de considérer ce processus dans notre étude. L'hydrolyse d'une substance pesticide dépend des propriétés de la molécule : certaines molécules sont stables dans l'eau, tandis que d'autres peuvent s'hydrolyser rapidement. Le pH et la température sont les paramètres les plus influents pour ce phénomène de dégradation. Comme illustré par l'équation (11) (loi d'Arrhenius), la température a pour effet d'accélérer la vitesse de dégradation par hydrolyse. L'effet du pH dépend de la molécule considérée.

$$k_{hyd} = k_0 e^{-\frac{E_a}{R.T}} \tag{5}$$

 $O\hat{u}$  :

- $k_{hyd}$  est la constante de vitesse de la réaction d'hydrolyse, dont les unités dépendent de l'équation d'hydrolyse;
- k<sub>0</sub> est un coefficient généralement mesuré à une température de référence, de même unité que k<sub>hyd</sub>;
- $E_a$  [L<sup>2</sup>.T<sup>-1</sup>] est l'énergie d'activation, caractéristique de la molécule ;
- R [L<sup>2</sup>.T<sup>-1</sup>. $\Theta$ <sup>-1</sup>] est la constante des gaz parfaits ;
- $T[\Theta]$  est la température.

L'énergie d'activation des pesticides varie entre 20 et 100 kJ.mol<sup>-1</sup>, ce qui mène à une augmentation d'un facteur 1,3 à 4,3 de la vitesse d'hydrolyse lorsque la température augmente de 10°C.

D'autres réactions de transformation abiotique des pesticides se produisent dans le sol, il s'agit des réactions d'oxydoréduction, des réactions avec des composés organiques, et des transformations chimiques en phase adsorbée.

#### Dégradation biotique

Les phénomènes de dégradation biotique en parcelle agricole sont l'œuvre des microorganismes des sols, en particulier les champignons et les bactéries ; ils sont prépondérants devant les réactions abiotiques de dégradation. Les pesticides affectés par la dégradation biotique sont ceux dissouts dans la phase aqueuse du sol. Cette dégradation se produit suite, entre autres, aux mécanismes de métabolisme ou de cométabolisme des microorganismes. Les processus de dégradation en jeu font appel aux réactions abiotiques citées précédemment en les catalysant via des enzymes.

Notons que, outre son influence sur la cinétique des réactions chimiques se produisant lors de la dégradation abiotique, la température est également un paramètre influent sur l'activité des microorganismes qui opèrent dans la dégradation biotique.

#### Description fonctionnelle de la dégradation : la demi-vie

Comme évoqué précédemment, les phénomènes de dégradation des pesticides dans le sol sont complexes et mettent en jeu de nombreux types de réactions. Leur caractérisation se résume généralement à la description de la vitesse de dégradation via une cinétique du premier ordre (voir équations (6), (7) et (8)). La dissipation au champ se définit comme l'ensemble des processus menant à la disparition des pesticides dans un volume de sol. Cette dissipation est due aux effets cumulés de la dégradation biotique et abiotique, de la volatilisation, et des transferts vers les eaux superficielles et souterraines. La dissipation est le plus souvent décrite par une cinétique d'ordre 1, ce qui permet de comparer le comportement de disparition des pesticides entre eux grâce à leurs demi-vies respectives  $t_{1/2}$  [T] (ou DT50, généralement mesurée en jours). Cela permet aussi d'estimer les quantités de pesticides supposées restant dans le sol à n'importe quelle date. La demi-vie correspond à la durée nécessaire à ce qu'une concentration (ou une masse) initiale de pesticide dans le sol soit divisée par deux :

$$C(t_{1/2}) = \frac{C_0}{2} \tag{6}$$

Où  $C_0$  [M.L<sup>-3</sup>] est la concentration en pesticides dans le sol à l'instant initial  $t_0$  [T], et  $C(t_{1/2})$  [M.L<sup>-3</sup>] est la concentration en pesticides dans le sol après une demi-vie. La cinétique d'ordre 1 correspond à :

$$C(t) = C_0 \cdot e^{-t \cdot k} \tag{7}$$

Avec t [T] la durée écoulée depuis l'instant initial considéré, C(t) [M.L<sup>-3</sup>] la concentration à l'instant t et k [T<sup>-1</sup>] la constante de vitesse du premier ordre. Les équations (6) et (7) permettent donc d'écrire :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$
(8)

L'activité microbienne dans un sol est liée, entre autres, aux conditions hydriques, de température et évidemment au sol. Les conditions hydriques ont une forte influence sur la dégradation. D'une part, les molécules qui ne sont pas dissoutes dans la phase aqueuse du sol, principalement les molécules adsorbées, ne sont que très peu soumises aux processus de dégradation. D'autre part, la dégradation est d'autant plus forte que le sol est saturé en eau. La dépendance à la température, déjà évoquée précédemment, est souvent décrite par la loi d'Arrhenius pour la dissipation, de la même manière que pour les autres phénomènes de dégradation (cf. équation (5)). Les températures idéales pour l'activité microbienne se situent autour de 25 à 30°C.

# 1.2. Les vecteurs du transfert des pesticides et les phénomènes physiques liés

#### 1.2.1. Le vecteur éolien et les pesticides en phase gazeuse

Les flux éoliens constituent un vecteur de transport pour les pesticides pouvant les faire migrer sur de très grandes distances, dans l'atmosphère, par convection. Ces flux affectent les pesticides présents à l'état dissout, gazeux ou solide (fixés sur les particules de sol). La dérive de la pulvérisation est la situation type pour laquelle un pesticide dissout est transféré par le vecteur éolien. Pour limiter ces transferts, les bonnes pratiques agronomiques recommandent de n'appliquer que par hygrométrie élevée (60 à 80% d'humidité relative dans l'air), par température ne dépassant pas 25°C et en conditions de vent faible (inférieure à 3 m.s<sup>-1</sup>). En dehors de ces conditions, les gouttelettes pulvérisées risquent d'être emportées par le vent, lequel contribue à augmenter la dérive de la pulvérisation, ou de s'assécher, ce qui peut provoquer la solidification ou la volatilisation des pesticides dans l'air. Tous comme les pesticides présents dans les gouttelettes lors de l'application, ceux présents sur les cultures ou à la surface du sol peuvent se volatiliser ou se sublimer. Ils peuvent ainsi être transportés par le vent à l'état gazeux, ou encore être mobilisés et transportés par érosion éolienne à l'état solide, fixés sur les particules de sol. Enfin, dans le sol, les pesticides adsorbés ou dissouts sont aussi à l'équilibre avec la phase gazeuse du sol. Cependant, les gradients de pression y sont quasi inexistants, seule la diffusion moléculaire peut donc jouer un rôle dans ce transfert. La propriété intrinsèque d'un pesticide traduisant sa tendance à se volatiliser à une température donnée, depuis une phase aqueuse dans laquelle il est dissout, est la constante de Henry [N.T<sup>2</sup>.M<sup>-1</sup>] (l'unité dépend de la forme de la loi utilisée).

#### 1.2.2. Le vecteur hydrique

Lors du transfert hydrique des pesticides dans ou à la surface des sols, ces derniers peuvent changer d'état, ce qui affecte leur devenir. Ces changements d'état correspondent à des phénomènes de mobilisation (dissolution, désorption, détachement d'une particule sur laquelle un pesticide est retenu) ou de rétention (adsorption, rétention physique). Nous ne considérons dans la suite du manuscrit que les pesticides présents à l'état dissout en solution aqueuse ou les pesticides adsorbés sur les particules de sol. En effet, seuls ces deux états sont significatifs dans le cadre du transfert des pesticides par le vecteur hydrique.

#### L'infiltration profonde

La lixiviation des pesticides correspond à leur transfert hydrique sous forme dissoute jusqu'aux nappes souterraines. Ce transfert met en jeu les phénomènes de convection, de diffusion moléculaire et de dispersion hydrodynamique. L'activation de ce transfert débute en surface par l'infiltration de la pluie. Les pesticides mobilisables en surface du sol sont alors transférés par le flux hydrique lors de son cheminement vertical dans le sol. Les pluies successives provoquent la migration profonde des pesticides qui peuvent alors potentiellement atteindre la nappe d'eau souterraine, si elle existe. Ce transport des pesticides dépend évidemment du sol considéré, mais se déroule généralement en conditions non saturées en eau. Des échanges par diffusion moléculaire avec la phase liquide immobile du sol peuvent contribuer à retenir les substances.

Le phénomène de rétention des pesticides à la surface du sol ou dans la matrice poreuse exerce par ailleurs un contrôle important sur ce mode de transfert. Une grande partie des sols révélant une décroissance de la fraction de carbone organique avec la profondeur : on comprend que plus un pesticide présentant une affinité prépondérante pour la matière organique se situera en profondeur, moins il sera susceptible d'être retenu. Inversement, certains sols, qui présentent une augmentation de leur teneur en argiles avec la profondeur, peuvent offrir des opportunités de rétention pour les molécules ayant une affinité pour ces particules. Notons également que la lixiviation des particules fines du sol peut entrainer un transport colloïdal ou particulaire des pesticides adsorbés.

Le transfert par lixiviation dépend donc, pour partie, de l'infiltration et de l'écoulement de l'eau dans le sol. Dans les sols homogènes, ces écoulements se produisent de manière uniforme sur l'ensemble du profil de sol et peuvent être décrits par la loi de Richards puisque le sol est un milieu poreux. On parle de transfert matriciel. En dehors des situations où la nappe est peu profonde, les pesticides sont souvent retenus au moins temporairement dans la matrice du sol. Leur temps de transit jusqu'à la nappe est donc lent, ce qui augmente leurs opportunités de disparition par dégradation ou par rétention irréversible. Cependant, les suivis relevés dans la littérature ont démontré que des concentrations élevées de pesticides peuvent être retrouvées dans des nappes d'eau souterraines pour lesquelles il est théoriquement improbable que de grandes quantités de pesticides puissent migrer aussi profondément par transfert matriciel (voir le paragraphe 4 dans Beven et Germann (2013)). Ce constat a fait émerger un intérêt grandissant pour la compréhension des écoulements dits préférentiels (Gish et Shirmohammadi, 1991). Ces écoulements sont causés soit par l'hétérogénéité de la distribution de la taille des pores, qui implique, par exemple, l'existence de macropores où l'eau peut circuler plus rapidement, soit par des fissures du sol.

#### Le drainage agricole

Le drainage agricole est utilisé pour assainir les sols saturés de manière saisonnière ou permanente, l'installation d'un réseau de drains dans le sol conduisant à l'évacuation de l'excédent d'eau. Cette méthode permet d'améliorer les rendements, de faciliter l'intervention sur les parcelles et de diversifier les variétés exploitables. Le transfert hydrique de pesticide est logiquement très affecté par ce genre d'aménagement, en raison du rabattement de la nappe et de l'accélération des écoulements dans le sol. Les flux drainés sont généralement rejetés dans des fossés, eux-mêmes souvent reliés à des cours d'eau. La distance parcourue par les pesticides soumis à la lixiviation, depuis la surface du sol jusqu'aux drains, est faible, de l'ordre du mètre, ce qui atténue leurs potentialités de rétention et de dissipation dans le sol, d'autant plus que les sols drainés sont souvent le siège d'écoulements préférentiels.

#### Le ruissellement de surface

Le ruissellement de surface, appelé ruissellement dans la suite du manuscrit, est le déplacement de l'eau à la surface du sol. C'est l'un des vecteurs majeurs du transfert rapide et concentré des pesticides sous forme dissoute ou adsorbée des parcelles jusqu'aux cours d'eau. Le ruissellement peut être provoqué par deux mécanismes. Le premier, appelé ruissellement hortonien (Horton, 1933), est généré lorsque l'intensité pluvieuse est supérieure à la capacité d'infiltration du sol. Ce phénomène est exacerbé sur les sols secs ou battants (souvent marqués par la présence d'une croute limoneuse en surface) qui ont une faible perméabilité hydraulique en surface et y sont donc propices, même à faible intensité pluvieuse. Le deuxième mécanisme, fréquemment appelé ruissellement par saturation (et parfois ruissellement Hewlettien, en référence à l'étude de Hewlett et Hibbert (1963) que nous évoquerons plus précisément par la suite), et se déclenche lorsque le sol est saturé en eau. Ce type de ruissellement se rencontre en particulier dans les sols dont la nappe phréatique est proche de la surface, et sur les sols dans lesquels une couche imperméable existe à faible profondeur (socle rocheux ou horizon très argileux).

Les pesticides à la surface d'un sol où se produit un ruissellement peuvent être mobilisés de deux manières. La première est la dissolution du pesticide cristallisé, ou l'entrainement du pesticide déjà dissout qui sera ensuite transféré par convection dans l'eau de ruissellement. La seconde manière consiste en la mise en suspension aqueuse et l'entrainement d'une particule de sol sur laquelle un pesticide est adsorbé. Ces types de transfert dépendent des caractéristiques de la molécule, en particulier de son affinité avec les particules du sol, ainsi que de sa solubilité mais aussi de la texture du sol, des caractéristiques topographiques et de la pluviométrie. Les orages intenses sur sols secs sont les plus susceptibles de détacher des particules de sol, en raison de l'énergie cinétique des gouttes de pluie. Un tel phénomène peut provoquer un transport particulaire de molécules adsorbées, via le ruissellement hortonien. Ce genre de situation peut être observé, par exemple, dans le sud de la France en climat méditerranéen (Louchart *et al.*, 2001), dans le Beaujolais (Rabiet *et al.*, 2010) ou encore sur les sols limoneux battants du pays de Caux (Le Bissonnais *et al.*, 1996).

Le ruissellement de surface se dirige systématiquement vers l'aval topographique et est donc susceptible de se concentrer dans les zones de convergence, de rejoindre les fossés perpendiculaires à la pente et/ou d'atteindre directement le cours d'eau.

#### Les écoulements latéraux

Une décroissance de la perméabilité hydraulique à faible profondeur peut être observée dans certains sols. Cette décroissance peut être due à un socle peu profond (Freer *et al.*, 1997), à un horizon compacté (Hutchinson et Moore, 2000) ou encore à un horizon d'accumulation de particules fines

argileuses induisant un changement textural de perméabilité (Hardie *et al.*, 2012). Dans les situations où le flux vertical d'écoulement dans un horizon de sol est plus intense que la perméabilité hydraulique de l'horizon sous-jacent, ce flux induit l'accumulation de l'eau sur le toit de l'horizon restrictif. Si cet horizon présente une pente suffisante, la masse d'eau accumulée s'écoule alors selon la direction de cette pente, par gravité. Ce phénomène est appelé écoulement latéral en proche surface (ou en subsurface). Cet écoulement est plus particulièrement observé dans les situations de versants pentus puisqu'ils présentent généralement une couche restrictive pentue à faible profondeur (horizon de sol ou socle). La pente de cette couche est souvent approximée par celle de la surface du sol. L'écoulement latéral entraine généralement une accumulation d'eau vers l'aval du versant où différents processus peuvent alors intervenir :

- dans les situations où des réseaux de fossés existent le long du versant, il est commun d'observer l'exfiltration d'un écoulement latéral (Anderson *et al.*, 2009b). L'écoulement latéral exfiltré peut alors être directement acheminé vers l'exutoire des réseaux, le plus souvent un cours d'eau. Notons qu'en plus des fossés à usage agricole, les réseaux routiers sont très généralement équipés de fossés pour la protection de leur structure ;
- les processus d'évapotranspiration (Peters et Aulenbach, 2011) et d'infiltration profonde (Graham *et al.*, 2010) peuvent provoquer l'assèchement de l'écoulement latéral ;
- l'écoulement latéral peut être continu jusqu'à la zone rivulaire (van Meerveld *et al.*, 2015). À son approche, deux situations peuvent être rencontrées. Soit le sol de la zone rivulaire est saturé, ce qui implique l'exfiltration de l'écoulement latéral par gradient hydrique (McDaniel *et al.*, 2008). Soit le sol n'est pas saturé et l'écoulement latéral se connecte alors à la nappe d'accompagnement superficielle du cours d'eau (Bosch *et al.*, 1994);
- dans les zones de moindre pente, des nappes perchées peuvent se développer par accumulation de l'écoulement latéral. Ces nappes peuvent être temporaires et plus ou moins connectées à d'autres nappes perchées, à la zone rivulaire et/ou à un réseau de fossés (McDaniel *et al.*, 2008; Swarowsky *et al.*, 2012). Les processus d'évapotranspiration et d'infiltration profonde participent aussi au devenir de ces nappes perchées.

On comprend que dans un grand nombre de situations de versants pentus à rupture de perméabilité en subsurface, l'écoulement latéral généré dans le sol d'une parcelle cultivée peut rejoindre plus ou moins rapidement et directement le cours d'eau (Hardie *et al.*, 2012) et entrainer les pesticides (Kahl *et al.*, 2008; Sangchan *et al.*, 2012; Potter *et al.*, 2015). Comme cela peut être observé au cours de la lixiviation (Dousset, 2005), les potentialités de rétention et de dégradation de ces substances dans le sol lors de leur transit latéral vont dépendre de la nature des matériaux rencontrés (taux de matières organiques par exemple) mais également de la distance parcourue. Ces potentialités sont a priori moindres si les écoulements latéraux s'exfiltrent, par exemple, dans un fossé, court-circuitant ainsi les potentialités de rétention du reste du versant.

#### 1.3. Modèle descriptif des transferts en milieux poreux

Les modèles sont d'un grand intérêt pour comprendre le transfert des pesticides : ils peuvent permettre, par exemple, de mieux cerner les processus en jeux, leurs interactions, et leurs facteurs d'influence. En particulier, les modèles à base physique offrent la possibilité de décrire les transferts dans les sols selon une description déterministe, réaliste, et en ayant recours à des caractéristiques mesurables, au moins en partie, sur le terrain, ou au laboratoire.
Plusieurs formalismes mathématiques existent pour la description du déplacement de l'eau au sein des milieux poreux variablement saturés. Nous choisissons ici de nous situer dans le cadre du formalisme le plus largement utilisé, notamment en modélisation numérique, et qui se base sur l'équation dite de Richards, ainsi que ses variantes, pour relier les variables descriptives de l'état du milieu. À l'échelle macroscopique, cette approche décrit le comportement des écoulements – mais aussi le transfert de solutés lorsqu'elle est couplée à l'équation de convection-dispersion – selon un ensemble d'hypothèses que nous allons préciser.

#### 1.3.1. Les variables descriptives de l'état hydrique du milieu

Le formalisme dans lequel s'inscrit l'équation de Richards fait appel à des variables permettant de décrire l'état hydrique du milieu poreux, lesquelles présentent l'avantage d'avoir une base physique et des méthodes permettant leur mesure :

- θ, la teneur volumique en eau. Sa mesure directe demande, généralement, le prélèvement d'un échantillon non-remanié de sol, de volume connu. Cet échantillon est alors pesé avant et après séchage pour en déduire la masse et donc le volume d'eau initialement contenu;
- *h* [L], le potentiel de pression hydrique. Cette variable peut être mesurée à l'aide d'un tensiomètre ;
- K [L.T<sup>-1</sup>], un tenseur d'ordre 2 donnant la conductivité hydraulique. La mesure de la conductivité nécessite des méthodes de mesure plus conséquentes que les deux variables précédentes. On citera par exemple celles se basant sur les mesures à l'infiltromètre à charge variable (Coquet *et al.*, 2000), au double anneau de Müntz, au simple anneau (Lassabatère *et al.*, 2006), ou encore la méthode Wind (1968).

Les variables d'état sont interdépendantes, et de nombreux modèles offrent des relations mathématiques pour les relier entre elles, donnant ce que l'on appelle les courbes caractéristiques du milieu considéré. Ces courbes sont la courbe de rétention hydrique, qui relie la teneur en eau à la pression, et la courbe de conductivité hydraulique, qui relie la conductivité à la teneur en eau ou à la pression.

#### 1.3.2. Description de l'écoulement par l'équation de Richards

L'équation de Richards (1931) relie les trois variables d'état entre elles en combinant l'équation de conservation de la masse et la loi de Darcy (1856) généralisée. Elle est décrite par l'équation suivante, qui met en relation la variation temporelle de la teneur en eau d'un volume poreux en fonction de sa perméabilité et du gradient de charge hydrique auquel il est soumis :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \left[ K \times \vec{\nabla} (h+z) \right] \tag{9}$$

Où z [L] est l'altitude du volume considéré, t [T] est le temps.

Cette équation suppose que les hypothèses suivantes soient validées :

- l'eau est incompressible, à température constante et sont écoulement est matriciel ;
- le volume de sol considéré est indéformable et à géométrie constante ;
- l'écoulement est la linéarité de l'équation de Darcy est validée.

Dans le gradient de charge hydrique,  $\nabla(h + z)$ , on retrouve le rôle de la force de capillarité en régime non saturé, représenté par le gradient de pression hydrique, et le rôle du potentiel de pesanteur,

représenté par l'altitude. À cette équation peuvent se greffer un ou plusieurs termes décrivant l'entrée (terme source), ou la sortie (terme « puits ») d'eau, pour décrire, par exemple, l'infiltration d'eau de pluie dans le volume considéré, l'évapotranspiration, la présence d'un drain, etc.

#### 1.3.3. Description du transfert des solutés par l'équation de convection-dispersion

La description du transfert hydrique d'un soluté (non réactif et en phase dissoute) au sein d'un milieu poreux, est généralement décrite par l'équation de convection-dispersion couplée à l'équation de la conservation de la masse. Ce couplage mène à l'équation suivante, qui met en relation la variation de la concentration du soluté (à gauche) avec le terme de convection (au centre) et la force de dispersion (à droite) :

$$\frac{\partial \theta c}{\partial t} + \vec{\mathbf{V}} \cdot \vec{\nabla} \theta c = \vec{\nabla} \cdot (\mathbf{D} \vec{\nabla} \theta c)$$
(10)

 $O \grave{u}:$ 

- c [M.L-3] est la concentration du soluté dans la phase liquide du volume de sol considéré ;
- V [L.T-1] est la vitesse darcéenne du fluide, c'est-à-dire le flux volumique du fluide ;
- D [L<sup>2</sup>.T<sup>-1</sup>] est le tenseur de dispersion, qui englobe l'effet de la diffusion moléculaire et de la dispersivité mécanique du milieu (Figure 1). La diffusion moléculaire est due à l'agitation thermique et est la tendance d'un soluté migrer de sorte à ce que sa concentration s'homogénéise dans un solvant. La dispersivité mécanique est la dispersion d'un soluté dans un flux convectif et est due aux variations microscopiques de la vitesse du solvant dans le milieu poreux.



Figure 1 : à gauche, illustration de la dispersion hydrodynamique dans le sol. Au centre et à droite, illustration de la diffusion moléculaire

De la même manière que pour l'équation de Richards, un ou des termes « puits » ou « source » peuvent être ajoutés à cette équation, pour décrire, l'entrée ou la sortie de soluté du système. Dans le cas du transfert d'un soluté réactif, ces termes peuvent décrire les échanges de matière liés aux phénomènes de rétention et de dégradation, par exemple.

## 1.4. Premières conclusions sur les processus et vecteurs du transfert de pesticides

À l'issue de cette analyse bibliographique des processus de transfert des pesticides, il ressort que le ruissellement, la dérive, la lixiviation et le drainage constituent les voies principales de transfert dans de nombreuses situations. Ils ont été largement étudiés, documentés et ont fait l'objet de revues bibliographiques durant les dernières décennies (Wauchope, 1978; Willis et McDowell, 1982; Flury, 1996; Kladivko *et al.*, 2001; Gil et Sinfort, 2005; Brown et van Beinum, 2009; Tang *et al.*, 2012b). Les premiers constats et les suppositions émises sur les transferts latéraux de pesticides en proche surface donnent à penser qu'ils pourraient aussi constituer une voie de transfert, de la parcelle jusqu'au cours d'eau, lente, diffuse, mais continue et non négligeable, ce en particulier dans les situations suivantes :

- cas de cultures sur versants pentus munis d'une rupture de perméabilité à faible profondeur et :
  - présence d'éléments du paysage pouvant entrainer l'exfiltration des écoulements latéraux dans des fossés ;
  - o cultures à proximité du cours d'eau.

Comme les territoires agricoles présentent de nombreuses situations pouvant entrainer une rupture de perméabilité à faible profondeur, c'est sur ce processus en particulier que nous focalisons notre recherche, ce afin de mieux estimer son importance, mais aussi les principaux facteurs clés associés au transfert des pesticides qu'il peut induire.

Pour mieux comprendre ce processus, il est tout d'abord important d'établir de manière plus complète un état des connaissances existantes tant sur le processus hydrologique lui-même que sur son potentiel à transférer les pesticides. C'est là l'objectif de la deuxième partie de ce chapitre.

# 2. Évolution de la connaissance des écoulements latéraux : des premières études à nos conceptions contemporaines

Nous choisissons ici de ne pas nous limiter aux études qui se focalisent sur le transfert latéral des pesticides, ces dernières étant en nombre très limité. Nous avons inclus les études d'hydrologie traitant des écoulements latéraux en proche surface afin de dégager plus largement les processus hydrologiques clés pouvant avoir des implications dans le transfert des pesticides.

Cette partie consiste en une approche chronologique de l'évolution des connaissances des écoulements latéraux en hydrologie. Elle a pour objectif d'offrir une vision de l'évolution de la compréhension de l'hydrologie des versants et bassins-versant pentus, notamment des processus et facteurs clés impliqués. Sont évoquées les différentes problématiques de l'hydrologie qui ont poussé les scientifiques à s'intéresser aux écoulements latéraux : genèse des débits des cours d'eau, dynamiques géochimiques des nutriments, dynamiques sédimentaires, étude de la stabilité des pentes, effets de la gestion forestière sur l'hydrologie des versants, etc. Dans le cadre de cette thèse, nous portons une attention plus particulière aux études liées à des questionnements sur le transport et faisant ressortir des éléments qui informent la question des pesticides. L'approche chronologique montre aussi la complexification progressive des outils et des méthodes des hydrologues pour la mesure de ces écoulements, leurs couplages, la manière dont ils se complètent ou se contredisent, les conclusions pouvant être tirées de leur usage, et leurs limites. Cette approche illustre également l'évolution temporelle des modèles conceptuels de fonctionnement des versants. Ces modèles sont devenus de plus en plus complexes et complets au fur et à mesure de l'enrichissement des connaissances mais aussi grâce aux nombreuses controverses qui ont marqué ce domaine de l'hydrologie. Enfin, le prisme historique prouve clairement que les plus grandes avancées du domaine se sont produites sur des sites instrumentés et suivis sur des périodes de temps conséquentes au moins proches de la décennie. Au-delà de la valeur largement reconnue des longues séries temporelles de données qu'offrent de tels sites, la succession des générations de chercheurs, et donc des approches, est aussi un facteur d'enrichissement de la compréhension de leurs fonctionnements.

## 2.1. Limites de la théorie de Horton et prémices de la théorie des surfaces contributives

La théorie de l'infiltration développée par Horton (1933, 1945) est un des points de départ qui a poussé les scientifiques à s'intéresser aux écoulements latéraux de proche surface. Selon cet auteur, la pluie, lorsqu'elle atteint le sol, ruisselle à sa surface ou s'infiltre et rejoint la nappe d'eau souterraine (Figure 2). La nappe d'eau souterraine produit le débit de base hors évènement pluvieux et le couplage de cette production avec celle du ruissellement hortonien permet d'expliquer le débit lors des évènements pluvieux.



Figure 2 : demi-section d'un petit bassin versant illustrant la théorie de l'infiltration (l'échelle verticale est exagérée). Adapté de Horton (1945)

Une première définition des « écoulements orageux de subsurface » est donnée par (Hursh, 1936) quelques années après la publication de Horton. Pour lui, ces écoulements recouvrent la part de la pluie s'infiltrant à la surface du sol et qui s'y déplace (ou en sort), en restant dans les horizons peu profonds, à une vitesse excessive par rapport à celle d'une nappe souterraine. Les scientifiques semblent alors chercher un phénomène hydrologique dont la vitesse se situerait entre celle de l'écoulement latéral des nappes d'eau souterraines, trop lent pour expliquer la réponse de débit des versants, et le ruissellement de surface, trop rapide.

À cette époque, une confusion sur la nomenclature employée pour décrire les phénomènes mis en jeu est clairement reconnue. Un travail de clarification des définitions est alors mené au sein de l'American Geophysical Union en 1945 (Davenport, 1946). Hélas, comme expliqué ensuite par Hewlett et Nutter (1970), le débat n'a eu que peu d'effet sur la littérature de l'hydrologie. Aujourd'hui encore, les études menées sur les écoulements latéraux en proche surface présentent certaines confusions sur les termes employés. En anglais, on retrouve l'usage souvent indistinct des termes « interflow », « throughflow », « subsurface lateral flow », « subsurface runoff », « subsurface storm flow ». En français « écoulement latéral de subsurface (ou de proche surface, ou en proche surface) », « écoulement hypodermique », « ruissellement de subsurface » sont communément utilisés. Les différentes terminologies employées reflètent la diversité des théories, des problématiques et des approches liées à l'étude de ces écoulements. L'usage important de « subsurface runoff » dans les études les plus anciennes montre l'angle d'approche de ces études, principalement axé sur la compréhension de la genèse des débits des cours d'eau.

Parmi les premières expérimentations de terrain référencées, notons les travaux effectués par Hewlett (Hewlett, 1961; Hewlett et Hibbert, 1963), sur modèle physique reconstitué, ceux de Whipkey (1965) avec l'installation d'une tranchée de collecte dans un sol en aval de versant et ceux de Tsukamoto (1961). Ces études étaient menées afin de mieux comprendre la genèse des débits dans des contextes climatiques assez humides, tropicaux ou subtropicaux, sur des sols perméables avec rupture de perméabilité à faible profondeur. Ces scientifiques ont observé la réponse rapide du débit de cours d'eau sur des bassins versants où la pluie ne produisait aucun ruissellement de surface, où la nappe souterraine ne présentait que peu de variations, lesquelles étaient plutôt lentes. Ces observations ne pouvaient donc pas être expliquées par la théorie de Horton. Ces quatre études ont mis en valeur les points essentiels de ce que l'on sait aujourd'hui des écoulements latéraux.

Le premier aspect concerne le déclenchement de l'écoulement latéral. Leurs résultats ont prouvé l'importance de l'écoulement vertical jusqu'à une couche hydrauliquement restrictive (perméabilité plus faible) induisant **l'apparition d'une saturation et d'un gradient de pression gravitaire** à l'origine de l'apparition de l'écoulement latéral. Par extension, on comprend que le déclenchement et l'entretien de l'écoulement latéral nécessite un certain degré d'humidité du sol et/ou une pluie suffisante pour entrainer une saturation. Le corollaire de ce constat est donc l'existence d'**une relation de seuil entre humidité initiale du sol et pluviométrie minimale pour l'initiation de l'écoulement latéral** : un certain volume de pluie, dépendant de l'humidité initiale du sol, est nécessaire pour le déclenchement des écoulements latéraux.

En s'inspirant des travaux d'Ogata et Richards (1957) sur le drainage agricole, Hewlett et Hibbert (1963) ont montré, en utilisant leur modèle physique, l'existence d'une première phase d'écoulement latéral pendant laquelle l'écoulement provient essentiellement **des macropores, et explique le débit « de crue ».** La deuxième phase d'écoulement observée par ces auteurs, plus lente, provenait quant à elle de **la matrice du sol et explique le débit de base des cours d'eau**.

Ces premiers travaux ont aussi permis l'identification d'une relation entre l'amplitude du gradient amont-aval des pressions hydriques, qu'elles soient positives (milieu saturé) ou négatives, et le débit latéral mesuré lors de leurs expérimentations. Ce point est crucial puisqu'il décrit le **lien entre la connectivité des écoulements latéraux et le débit qu'ils génèrent en aval de versant**.

L'observation par Hewlett (1961) que les différentes zones amont et aval de son modèle ne contribuent pas de la même manière à l'écoulement latéral a permis de développer par la suite **la théorie des surfaces contributives variables** (« variable source area »). Cette théorie stipule que toutes les surfaces d'un versant ne contribuent pas de la même manière au débit du cours d'eau et que ces surfaces contributives varient selon l'état d'humidité du sol.

Le rôle des écoulements dans la zone non saturée, appelée « no man's land of hydrology » par Meinzer (1942), à l'époque (lui-même nommé « father of modern groundwater hydrology in the USA » à titre posthume (Meyer, 1995)), a, en revanche, été moins bien identifié par les auteurs cités précédemment. Ceci peut s'expliquer par différents éléments d'ordre hydraulique :

- la production de débit en cours d'eau nécessite l'exfiltration des flux hydriques depuis le sol et ce processus est restreint aux situations de saturation ;
- l'écoulement latéral est un processus essentiellement gravitaire et est donc moins remarquable en milieu poreux peu saturé ;
- le flux de l'écoulement en milieu poreux darcéen est tributaire de la perméabilité hydrique du milieu, laquelle est largement plus faible en milieu non saturé qu'en milieu saturé.

Un contre-exemple du point relevé ci-dessus a été illustré dans une partie de la très intéressante étude de van't Woudt (1954) en Nouvelle-Zélande. Cet auteur a mis en évidence, à l'aide d'expériences simples sur site et au laboratoire, qu'un écoulement latéral non saturé pouvait se produire. En positionnant un horizon fin au-dessus d'un horizon grossier, il a montré que **la barrière capillaire ainsi formée engendrait un écoulement latéral non saturé** au-dessus d'elle-même. Toutefois, ce processus ne se rencontre que très rarement dans le cadre des versants qui nous intéressent dans notre étude.

Les recherches citées précédemment ont ensuite été synthétisées et mises en regard de la théorie d'Horton par Kirkby et Chorley (1967). Ils étendirent la théorie d'Horton en considérant que le ruissellement de surface n'était qu'une des composantes latérales permettant d'expliquer la genèse du débit en cours d'eau, les autres étant l'écoulement de nappe et l'écoulement latéral de subsurface. Ces auteurs estimaient que les composantes de ruissellement de surface et d'écoulement latéral en subsurface, qui ne sont pas antinomiques, étaient plus ou moins dominantes selon le contexte climatique du versant. Ainsi, selon eux, le ruissellement hortonien est plus adapté pour décrire l'hydrologie en climat aride et semi-aride tandis que l'écoulement latéral prend plutôt sa place en région humide.

Pendant cette période, en parallèle des développements provenant de chercheurs issus de pays anglophones, de nombreuses études sur les écoulements latéraux ont également été entreprises en Russie (et/ou URSS selon les dates). Smakhtin (2002) en a fait une revue partielle allant jusqu'aux années 60. Il nous semble important d'en évoquer certains aspects qui sont encore aujourd'hui considérés comme essentiels dans la compréhension des écoulements latéraux et qui peuvent avoir une forte incidence sur le transfert de pesticides :

- Doglov, en 1916, a développé une théorie proche de celle de Horton (1933) ;
- les études de Rodnikov (1940), Rutkovskij (1940) et Sozykin (1940) ont ensuite montré :
  - 0 la dépendance des écoulements latéraux vis-à-vis de l'état d'humidité du sol ;
  - o l'existence d'écoulements préférentiels latéraux macroporaux causés par les racines et l'activité biotique ;
  - o l'existence de vitesses d'écoulements latéraux pouvant atteindre 3.6 m.h-1;
- Voskresenskij (1948) a observé que l'écoulement latéral pouvait s'étager sur plusieurs horizons du sol ;
- Burykin (1957) a mis en lumière l'existence d'écoulements préférentiels verticaux et la téraux et la dépendance de l'écoulement latéral vis-à-vis de la pente de la couche imperméable ;
- Befani (1966 et 1967) a constaté l'influence de plusieurs paramètres sur l'écoulement latéral :
  - o les réseaux de fissures et de macropores ;
  - $\circ$  le socle rocheux ;
  - o l'existence d'une couche argileuse.

Befani a également mesuré des vitesses d'écoulements latéraux pouvant atteindre 40 m.h-<sup>1</sup>. Il a aussi mis en avant l'importance des échanges entre la matrice du sol et le réseau macroporal. On constate donc que les résultats des études des chercheurs anglophones étaient partagés par leurs homologues ayant publié en russe et que ces derniers avaient même été pionniers dans le constat de certains mécanismes : **échanges macropores – matrice, cause des écoulements macroporaux, types de ruptures de perméabilité, étagement, importance des fissures du socle, vitesses très importantes**. Les publications en question étant en russe, le lecteur pourra se référer à l'article de Smakhtin pour plus d'informations. Ce dernier note également que les controverses entre chercheurs relatées précédemment, ainsi que celles qui suivent, ont aussi animé le milieu soviétique de l'hydrologie.

### 2.2. L'essor de la théorie des surfaces contributives variables

Lors d'une série d'expérimentations majeures en petit versant pentu, Dunne et Black (1970a, b) ont mis à mal l'hypothèse avancée par Whipkey (1965) selon laquelle l'écoulement latéral serait le producteur majeur du débit des cours d'eau en milieu humide forestier. Leur expérience démontrait que le drainage d'un versant par les écoulements latéraux était très lent et impliquait des débits négligeables (d'un facteur 100 à 500 par rapport au ruissellement), ce même dans des situations exceptionnelles d'humidité (de période de retour supérieure à dix ans). Ils attribuaient la réponse rapide du bassin à la pluie tombant sur les surfaces saturées de bas de versant et aux exfiltrations de bas de versant (Figure 3, où deux surfaces contributives, car saturées, sont illustrées : celle d'été pour les gros orages, en noir, et celle pour les pluies importantes d'automne en conditions très humides, en hachuré).



Figure 3 : illustration de la théorie de la surface contributive partielle selon Dunne et Black (1970b)

Weyman (1973) a argumenté par la suite que l'étude de Dunne et Black avait été réalisée sur un dépôt glaciaire présentant très probablement des fissures verticales, ce qui peut expliquer l'absence d'observation d'écoulements latéraux importants dans les horizons du sol. Il est également possible de compléter son analyse critique en ajoutant que Dunne et Black considéraient que les précipitations sur sols saturés de bas de versant et les exfiltrations étaient les principaux contributeurs au débit du cours d'eau. Or, la saturation de bas de versant et les exfiltrations sont potentiellement des conséquences directes des écoulements latéraux et peuvent donc constituer des indices de leur occurrence dans les versants. Quoiqu'il en soit, pour expliquer leurs observations, Dunne et Black se sont alors orientés vers la théorie de « la zone contributive partielle », développée par Betson (1964) et élargie par Ragan (1967). Selon ces auteurs, le ruissellement par saturation produit par de petites zones des versants, variables selon son état d'humidité, constituait à lui seul la source du débit des cours d'eau.

Reprenant des éléments apportés par Dunne et Black en 1970, Hewlett et Nutter (1970) développèrent plus en détail leur théorie initiale des surfaces contributives variables (Hewlett et Hibbert, 1963) et l'étendirent à l'échelle du bassin versant. Dans ce modèle, le ruissellement par saturation est traité comme une extension du réseau hydrographique aux zones saturées (Figure 4). La pluie qui tombe sur ces zones contribue directement au débit du cours d'eau : on rejoint ici le modèle considéré par Dunne et Black (1970b). La différence majeure réside dans la considération de l'écoulement latéral comme facteur d'alimentation en eau pour l'extension du réseau par le sol (Figure 5) et qui participe ainsi en lui-même au débit.



Figure 4 : illustration de l'extension du réseau hydrographique suivant l'instant de l'hydrogramme, d'après Hewlett et Nutter (1970)

Par la suite, Weyman (1973) a reproduit l'instrumentation utilisée par Whipkey (1965) et a observé des écoulements latéraux importants dans l'horizon minéral (correspondant aux horizons entre les horizons organiques de surface et le socle) qui offrait une perméabilité et un gradient hydrique plus importants que les autres horizons. De plus, dans cette étude, Weyman a confirmé plusieurs hypothèses : la nécessité d'une rupture suffisante de perméabilité pour induire un écoulement latéral ; la faible contribution de l'écoulement latéral non saturé à l'écoulement latéral total ; le lien entre l'extension spatiale de la zone saturée et le débit d'écoulement latéral mesuré (supportant ainsi la théorie des surfaces contributives variables). Ses observations rejoignaient aussi celles de certains des auteurs précédemment cités ainsi que celles de Chamberlin (1972) et de Jones (1971) sur le rôle crucial que jouent les macropores. Ces deux derniers auteurs ont ainsi démontré l'importance de « tubes » ou « conduits » souterrains (« pipe flow » en anglais) sur l'écoulement latéral non capillaire.



Figure 5 : illustration de le la variabilité de la surface contributive amont pour l'écoulement latéral. D'après Hewlett et Nutter (1970)

Ces résultats portant sur les macropores ont été confortés par Harr (1977), grâce à une étude menée sur un versant instrumenté de piézomètres, de tensiomètres et d'un système de mesure du débit de l'écoulement latéral. Il constata lui aussi **l'importance des macropores**, de la composante gravitaire dans l'écoulement latéral ainsi que **le rôle de la connectivité** des zones saturées sur l'amplitude du débit latéral. Enfin, il fut l'un des premiers à rapporter un **contrôle de l'écoulement latéral saturé par des microreliefs du socle** à l'endroit d'un ancien glissement de terrain.

Dans une série d'articles, Beven et ses co-auteurs (Beven, 1977, 1978; Beven et Kirkby, 1979) proposèrent une approche novatrice pour modéliser numériquement les réponses hydrologiques des bassins versants d'ordre faible. Un premier ensemble de modélisations leur permis de démontrer que les pentes concaves et convergentes sont les mieux à même de produire des débits importants via des écoulements latéraux de subsurface, mais aussi que le pic de leur réponse pouvait advenir seulement quelques minutes après la fin de l'évènement pluvieux (Beven, 1977). Dans l'optique d'acquérir des données à plus grande échelle que le versant ou le bassin versant d'ordre faible, un travail de terrain conséquent a alors été entrepris (Beven, 1978). Son analyse a **confirmé empiriquement que les zones de convergence situées dans les dépressions étaient très réactives**, dans les bassins versants d'ordre faible, et que **ces zones étaient très souvent saturées**. Cette observation rejoignait directement celle d'Anderson et Burt (1977), Anderson et Kneale (1980) et d'Anderson et Kneale (1982) qui montrèrent, grâce un réseau automatisé de tensiomètres, la convergence des écoulements latéraux vers une dépression.

La revue critique de Ward (1984) a permis de faire un point sur la littérature existante à cette époque, qu'il résuma par les schémas présentés par la Figure 6 (dans cette figure, P est la pluie,  $Q_t$  est l'écoulement latéral de subsurface,  $Q_p$  est le débit provoqué par la pluie tombant dans le réseau hydrographique,  $Q_o(s)$  est le ruissellement de surface par saturation, dû à l'exfiltration des écoulements latéraux et/ou à la pluie tombant sur les surfaces saturées provoquées par l'écoulement latéral, et enfin  $Q_g$  est le débit induit par la nappe souterraine). Notons que cet auteur reconnaissait largement l'importance des écoulements préférentiels lors du mouvement latéral de l'eau dans le sol.



Figure 6 : illustration de la succession des phases d'écoulements, pour un versant très perméable qui subit un événement pluvieux, par Ward (1984)

Il nous semble également indispensable de citer le travail de terrain colossal effectué en Nouvelle-Zélande par Mosley (1979; 1982). Les expérimentations menées ont été précédées de l'équipement massif d'un site en particulier : le sous-bassin expérimental M8 du bassin versant de Maimai. Ce site, que nous appelons Maimai dans la suite du texte, a permis au fil des années le développement de nombreuses expérimentations de terrain, plus de trente publications, et, sur le moyen et long terme, de véritables avancées dans la compréhension du rôle hydrologique et du fonctionnement des écoulements latéraux.

Les travaux de Mosley ont plus particulièrement démontré que les écoulements latéraux prenant place sur le site de Maimai expliquaient le débit du cours d'eau du versant. Selon lui, cet écoulement conduisait en grande partie l'eau produite lors des évènements pluvieux de manière préférentielle, via les macropores du sol, mais aussi de manière darcéenne via la matrice du sol. Il étendit le concept des surfaces contributives variables, en considérant que les zones où sont rencontrées des conditions favorables à l'occurrence d'écoulements macroporaux rapides vers le système de drainage naturel du versant sont, elles-aussi, variablement contributives. Les macropores identifiés par Mosley étaient généralement le réseau racinaire, les racines mortes ou des macropores tubulaires naturels du sol, mais, aussi, l'interface entre le sole et le sol minéral et, dans une moindre mesure, l'interface entre le sol organique de surface (très développé, poreux et perméable dans ces forêts humides primaires) et le sol minéral (Figure 7). Le cheminement latéral le plus fréquent, le plus rapide et le plus important qu'il observait était celui se produisant juste au-dessus du socle imperméable. L'observation de la grande variabilité spatiale des écoulements latéraux fut attribuée aux caractéristiques spécifiques du sol, à sa profondeur et à la densité racinaire. Selon Mosley, ces éléments ne pouvaient pas être expliqués par la position topographique ni par d'autres éléments perceptibles en surface. En conséquence, il estima que la prédiction déterministe du comportement hydrologique à partir de mesures ponctuelles de caractéristiques du sol était compromise. En revanche, il considérait qu'une approche spatialement plus intégrative permettant de gommer les multiples processus locaux (Figure 7) et leurs interactions pouvait s'avérer adaptée.



Figure 7 : vue schématique des chemins empruntés par l'eau dans le sol (dans et d'après Mosley (1982))

Nous remarquons enfin qu'à cette période, les écoulements latéraux en proche surface commencèrent aussi à intéresser le monde agricole, comme en témoigne l'étude de Lehman et Ahuja (1985). Sur un sol d'une pente de 6 à 8 % avec une rupture de perméabilité à 70 cm, ces auteurs isolèrent hydrauliquement quatre parcelles cultivées pour en mesurer le ruissellement et l'écoulement latéral à partir d'une tranchée. En utilisant du bromure comme traceur de l'eau, ils observèrent des écoulements latéraux interceptés non négligeables qui provenaient essentiellement des quelques mètres voisins de leur tranchée. Ils observèrent aussi des écoulements latéraux moindres lorsque les conditions initiales étaient sèches, ce qu'ils attribuèrent à l'infiltration en profondeur. La rupture de perméabilité de leur site présentait en effet un ratio de 5 (= perméabilité de l'horizon conducteur / perméabilité de l'horizon restrictif), ce qui est relativement faible.

#### 2.3. Décomposition de l'hydrogramme, paradoxe de l'eau « ancienne »

En 1986, la publication d'une série d'études (Pearce *et al.*, 1986; Sklash *et al.*, 1986) a mis à mal la théorie des surfaces contributives variables ainsi que son couplage avec l'hypothèse d'écoulement macroporal rapide de Mosley (1982). Ces études, menées sur le même versant expérimental de Maimai que celles de Mosley, ont fait appel à l'utilisation des traceurs naturels que sont le deutérium, l'oxygène 18, les ions chlorures, et à la conductivité électrique de l'eau. Afin de mieux comprendre l'origine de l'eau contribuant à l'augmentation du débit du cours d'eau, ces chercheurs ont analysé la composition de l'eau de pluie, de l'eau du sol, et du cours d'eau. Ils ont montré, en décomposant l'hydrogramme de crue, que la signature isotopique de l'eau présente dans le sol du versant et dans le débit de base du cours d'eau avant le début de l'évènement pluvieux (dite « eau ancienne »). Cette large prépondérance volumique de l'eau ancienne a été constatée sur la très grande majorité des évènements d'une période de suivi pluriannuelle. Cette tendance variait légèrement lors des événements pluvieux conséquents, pour lesquels la contribution de l'eau nouvelle était un peu plus importante. Selon Pearce, Sklash et leurs co-auteurs, le débit du cours d'eau trouve donc principalement son origine dans l'exfiltration de l'eau stockée dans le sol au niveau des parties aval du versant. Ils expliquent que ces zones saturées s'étendraient vers l'amont lors

de l'augmentation de la pluie, entrainant alors une augmentation du gradient gravitaire, et donc une augmentation du débit du cours d'eau. Cet effet serait exacerbé par la présence d'une frange capillaire importante due à la présence de la nappe à faible profondeur, qui impliquerait qu'une faible quantité de pluie suffirait à la saturation rapide et complète du sol dans ces zones (phénomène nommé « groundwater ridging » en anglais, souvent appelé « intumescence de nappe »). L'eau de pluie tombant sur les zones saturées en aval correspondrait alors à la part d'eau nouvelle mesurée. Ces auteurs en ont conclu que l'hypothèse de la contribution des écoulements latéraux n'était pas nécessaire pour expliquer les augmentations de débit dans les cours d'eau en période de pluie et que, donc, l'hypothèse de Mosley impliquant la contribution d'écoulements rapides d'eau nouvelle dans les macropores, était réfutée.

À Maimai, la signature isotopique « ancienne » de l'eau du cours d'eau lors de ses réponses aux évènements pluvieux a fait apparaître un paradoxe si l'on considère la forte réactivité du versant à ces évènements. Ces résultats, a priori contradictoires, et obtenus par des méthodes différentes et indépendantes, à savoir l'hydrométrie et l'hydrochimie, ont constitué un nouveau moteur pour l'hydrologie avec l'objectif de les réconcilier par une hypothèse de fonctionnement de versant adéquate. Un premier pas dans ce sens a été entrepris lors d'une étude de terrain menée par Mcdonnell (1990) sur le même versant à Maimai. En premier lieu, un calcul darcéen lui a permis de montrer que dans les situations d'orages conséquents, le débit d'eau ancienne généré par les zones proches du cours d'eau ne suffisait pas à expliquer le débit du cours d'eau. Ses expérimentations ont ensuite montré qu'il suffisait qu'une part très faible de l'eau déjà présente dans le soit rapidement déplacée pour expliquer le large volume d'eau ancienne. Ce constat était notamment vrai en début d'évènement, lors de la saturation des zones humides en aval et voisines du cours d'eau et des dépressions les plus proches. Il a donc émis l'hypothèse qu'au fur et à mesure de la saturation de la rupture de perméabilité, provoquée par l'infiltration de l'eau nouvelle, celle-ci se mélange à l'eau ancienne. La saturation de l'interface que constitue la rupture de perméabilité active alors le réseau de conduits macroporaux souterrains. Dans les zones aval, l'eau nouvelle correspond à un faible volume par rapport à l'eau ancienne et la signature de ce mélange s'avère donc beaucoup plus proche de celle de l'eau ancienne, ce qui permettrait d'expliquer les observations de Pearce et al. (1986) et de Sklash et al. (1986). Dans la situation d'un évènement pluvieux de grande amplitude, l'eau nouvelle correspond à une part de plus en plus importante du volume de l'eau totale à l'échelle du versant, ce qui augmente la part d'eau nouvelle dans le débit du cours d'eau, comme observé par ces auteurs. Finalement, les observations des travaux de Pearce et al. (1986) et de Sklash et al. (1986) ne suffisent donc pas à remettre en cause la contribution d'écoulements latéraux et d'écoulements latéraux macroporaux.

Le recours à l'utilisation de la décomposition de l'hydrogramme a ensuite subi un essor considérable et a permis l'élargissement de l'étude des écoulements latéraux à de nombreux contextes. Dans un contexte de bassin versant de premier ordre, humide et à rupture de perméabilité texturale peu profonde, une série d'études sur le bassin versant de Walker Branch (Tennessee) a permis de confirmer l'existence de situations où des écoulements latéraux préférentiels étaient induits avec le développement d'une nappe perchée (Mulholland *et al.*, 1990). Les hydrologues de ce site ont ensuite mis en évidence plusieurs aspects qui n'avaient pas encore été confirmés en contexte de rupture texturale de perméabilité (Wilson *et al.*, 1991). Tout d'abord, ils ont observé une augmentation du développement des nappes perchées avec l'augmentation de l'amplitude des évènements pluvieux, les volumes de pluie nécessaires au déclenchement d'écoulement latéral allant de 28 à 93 mm. De plus, ces auteurs ont montré une forte corrélation entre la puissance de développement des nappes perchées et le débit du bassin versant lors des évènements pluvieux induisant des écoulements latéraux. Enfin, dans ce contexte, l'eau qui contribuait au début des évènements correspondait à la signature de l'eau nouvelle, ce qu'ils expliquaient par des courts-circuits préférentiels verticaux et latéraux. Une autre série d'études en contexte

de versant pentu à rupture texturale de perméabilité en milieu semi-aride a ensuite mis en évidence certaines des caractéristiques saisonnières des écoulements latéraux. En premier lieu, Smettem *et al.* (1991) ont observé une occurrence généralisée de ces écoulements en saison humide, dont certains étaient macroporaux et situés soit au sein des interfaces d'horizons proches de la surface, soit en fond de profil. En période sèche, les écoulements latéraux se produisaient plutôt au niveau des ruptures de perméabilité proches de la surface. Leur étude a aussi révélé une signature de l'écoulement latéral très proche de celle de l'eau nouvelle (Leaney *et al.*, 1993).

Pour les contextes de climats humides, une étude (Peters *et al.*, 1995) en versant pentu à socle peu profond (bouclier canadien) a permis le renforcement de la théorie de fonctionnement par écoulements préférentiels rapides avec mélange à l'interface proposée par McDonnell en 1990. Peters et ses co-auteurs étendirent aussi l'usage de traceurs naturels en analysant le carbone organique dissout pour en déduire l'influence d'écoulements préférentiels racinaires.

La plupart des auteurs ayant eu recours à la décomposition de l'hydrogramme de crue ont, cependant, souligné plusieurs limitations de cette approche. Tout d'abord, l'usage de cet outil présuppose une faible variation spatio-temporelle des composantes supposées contribuer au débit du cours d'eau (l'eau du sol, de la nappe, du ruissellement de surface, de la pluie, etc.), alors que plusieurs auteurs ont démontré que ce n'était pas toujours le cas (McDonnell *et al.*, 1991b; Sidle *et al.*, 2000; Hooper, 2001). Ensuite, les situations où les signatures des différentes composantes sont très proches ne permettent pas l'application rigoureuse de cette méthode (Leaney *et al.*, 1993; Newman *et al.*, 1998). Enfin, certains phénomènes de mélanges irréguliers ou de zonages chimiques peu différenciés au sein de profils de sol peuvent rendre caduques les interprétations permises par la méthode (Elsenbeer *et al.*, 1995; Sidle *et al.*, 2000). De ce fait, les études sur les écoulements latéraux de proche surface s'appuyant sur cette méthode sont devenues de moins nombreuses à partir des années 2000.

## 2.4. Vers la recherche de propriétés et de facteurs explicatifs des écoulements latéraux

À l'approche des années 2000, les travaux portant sur les écoulements latéraux se sont peu à peu éloignés de la recherche de théories unificatrices qui expliqueraient le fonctionnement « universel » des versants. Des travaux de plus en plus nombreux se sont focalisés sur la recherche du déterminisme de ces écoulements selon les contextes, afin de mieux les comprendre et de faire émerger leurs propriétés selon les facteurs environnementaux pour tenter de les prévoir.

#### 2.4.1. La topographie de l'horizon restrictif

Avec le développement des techniques et des modèles topographiques, les hydrologues ont commencé à s'intéresser aux caractéristiques géomorphologiques des versants. Dans plusieurs des études précédemment citées, les auteurs suspectaient ou inféraient un effet important de la topographie de l'horizon restrictif sur la variabilité des cheminements et de l'amplitude des écoulements latéraux, sans jamais avoir pu mesurer cet effet de manière directe et à l'échelle du versant. Reprenant des données obtenues sur le versant de Maimai, Brammer *et al.* (1995) montrèrent la faible corrélation entre les cheminements prévisibles à partir de la topographie de surface et ceux mesurés sur site à l'aide d'un traçage. Leur étude montra, en outre, que **les dépressions du socle semblaient exercer un contrôle important sur l'écoulement latéral**.

Leurs observations furent confirmées peu de temps après lors du développement de ce que l'on peut considérer comme le deuxième site expérimental majeur pour les écoulements latéraux en proche surface : le bassin versant expérimental de la montagne Panola aux États-Unis (Panola Mountain Research Watershed, PMRW dans la suite). Le site de PMRW est un bassin versant de premier ordre sur socle granitique peu profond en climat tempéré plutôt humide. Dans une démarche similaire à celle de Brammer *et al.* (1995), plusieurs études ont permis d'étendre à PMRW les résultats observés sur le site de Maimai et de les affiner, en utilisant une tranchée de 20 m de long (McDonnell *et al.*, 1996; Freer *et al.*, 1997; Freer *et al.*, 2002). Ces auteurs ont montré que l'utilisation de la topographie du socle est d'autant plus pertinente, pour déterminer les cheminements latéraux, lorsque celle-ci s'avère différente de celle de la surface du sol et lorsque les pluies sont importantes.

#### 2.4.2. Effet de seuil pluviométrique

L'existence d'une relation de seuil entre volume de pluie, occurrence et amplitude de l'écoulement latéral, ainsi que la dépendance de ce seuil à l'humidité initiale, a été plus ou moins suspectée par certains des travaux présentés précédemment. Cependant, les hydrologues n'avaient jusqu'au milieu des années 1990 effectué aucune quantification de cette propriété. Travaillant sur le cas d'un versant forestier humide à socle peu profond au Japon, Tani (1997) a utilisé une tranchée et un réseau de tensiomètres pour mesurer l'écoulement latéral produit au sein d'un versant et le mettre en parallèle du débit du cours d'eau en aval mesuré, lui, par un seuil jaugeur. Son suivi d'un grand nombre d'évènements naturels a mis en évidence l'existence d'un seuil pluviométrique, dépendant des conditions initiales d'humidité, à partir duquel la relation entre les volumes de pluie et les volumes des écoulements (dans le cours d'eau et sur le versant) devenait linéaire. Deux autres publications à propos de travaux sur des sites expérimentaux japonais ont ensuite conforté ces résultats. La première (Tsuboyama et al., 2000) a pris place sur un site aux caractéristiques très proches de celles de l'étude précédente. Les travaux de Tsuboyama et de ses co-auteurs ont consisté en la mise en œuvre du suivi d'un bassin versant de premier ordre à l'aide d'un transect piézométrique amont - aval sur un de ses versants ainsi qu'en la mesure du débit du cours d'eau. Leurs résultats ont montré l'existence de plusieurs seuils de contribution du versant selon l'amplitude des évènements pluvieux. La seconde étude (Uchida et al., 2002), encore dans un contexte similaire, s'est focalisée sur les écoulements prenant place dans des conduits latéraux naturels à géométrie tubulaire (« pipes » dans la littérature en langue anglaise). Uchida et ses co-auteurs ont observé une activation des conduits uniquement dans des conditions de fortes pluies. Cet effet a également été observé sur le site de PMRW par Freer et al. (2002) puis Peters et al. (2003), via l'observation de l'existence d'un seuil d'humidité à partir duquel l'écoulement latéral commençait à contribuer au débit du cours d'eau aval.

#### 2.4.3. Connectivité des écoulements latéraux

Une autre propriété des versants qui a commencé à intéresser les hydrologues à cette époque est la connectivité des écoulements latéraux le long des versants. Certains des travaux précédemment mentionnés semblaient en effet montrer un lien entre l'extension de la continuité spatiale de la saturation du sol (au-dessus de la couche restrictive) et l'amplitude du débit de ces écoulements. Tout d'abord, les résultats piézométriques de l'étude de Tsuboyama *et al.* (2000), montraient **une zone saturée continue depuis la pente du versant jusqu'à la zone rivulaire** aval dans certaines situations de fortes pluies. Cette condition remplie, **la réponse du cours d'eau à la pluie devenait linéaire**, ce qui laissait alors suspecter une contribution importante du versant au débit du cours d'eau. Ces résultats ont été confirmés par Sidle *et al.* (2000) grâce à la mise en place d'une tranchée de collecte en aval de versant. Leurs observations, comme celles de Katsuyama *et al.* (2005) dans un contexte similaire, montraient que **le débit d'écoulement latéral augmentait avec la connectivité du versant** (extension de la zone saturée

contributive vers l'amont). Par ailleurs, l'extension de cette zone dépendait de l'état d'humidité du versant en suivant, à nouveau, une relation de seuil. L'importance de la connectivité de l'écoulement latéral pour sa contribution au débit du cours d'eau fut aussi observée à PMRW entre le versant et la zone rivulaire (Burns *et al.*, 2001). Dans une étude prenant place sur le bouclier canadien, Buttle et McDonald (2002) montrèrent aussi, en ayant recours à une tranchée et à un réseau de tensiomètres, une augmentation du débit de l'écoulement latéral avec l'extension spatiale de la connectivité d'un versant.

#### 2.4.4. Importance des écoulements préférentiels

L'étude précédemment citée de Uchida et al. (2002) soulignait que les écoulements en conduits tubulaires jouent un rôle important sur la connectivité du versant, ce en raison de leur capacité de conduction de l'écoulement sur de grandes distances. On remarque en effet que, en parallèle de l'identification des caractéristiques hydrologiques à l'échelle du versant, plusieurs chercheurs se sont penchés sur les écoulements latéraux préférentiels. Au Japon, sur le même versant que celui utilisé pour l'étude de Sidle et al. (2000), Tsuboyama et al. (1994) ont utilisé une rampe d'aspersion pour effectuer un traçage de l'écoulement latéral se produisant jusqu'à une tranchée placée 1,5 m en aval. La mesure du débit dans la tranchée était discrétisée selon les différents horizons et macropores observés. Ils utilisèrent tout d'abord de l'eau non salée pour atteindre le régime permanent, puis de l'eau salée afin d'observer la contribution des différents cheminements. Ils mirent en évidence une contribution importante de la matrice, mais aussi des macropores situés juste au-dessus du socle. Dans une configuration similaire, Noguchi et al. (1999) poussèrent plus loin cette expérimentation. Plutôt que du sel, ils utilisèrent de la peinture blanche pour distinguer visuellement les cheminements, et la rampe d'aspersion utilisée a été positionnée à 2 m de distance de la fosse d'observation. Après avoir identifié les cheminements actifs, de la poudre colorée était injectée dans les macropores précédemment identifiés dans la tranchée excavée et une tranche de 8 cm de l'ensemble du profil de la tranchée était excavée. Les macropores connectés (repérés grâce à la peinture et à la poudre) étaient alors relevés et l'injection de peinture puis de poudre étaient renouvelées, et ainsi de suite sur une longueur de 2 m. Cette expérimentation leur permis de caractériser très finement la géométrie, l'orientation spatiale et les causes de la présence des macropores. Ils relevèrent également que ces derniers présentaient généralement une proportionnalité entre leur tortuosité et leur longueur, une géométrie généralement elliptique, une orientation souvent parallèle à la surface du sol et une faible continuité. Cette faible continuité des macropores individuels était contrebalancée par des échanges importants avec la matrice de sol environnante, ce qui permettait la connexion de l'écoulement entre les macropores. La plupart des macropores observés était d'origine racinaire et/ou était située à l'interface avec le socle qui constituait une rupture de perméabilité. Une autre approche originale développée par Terajima et al. (2000) consistait en l'utilisation d'un fibroscope dans des macropores actifs. Elle mena à l'observation de macropores circulaires de plus de 1 m de long sur un autre site au Japon.

#### 2.5. La théorie du « fill and spill », et les axes de recherche contemporains

Grâce au suivi à long terme des écoulements latéraux par la tranchée instrumentée du site de PMRW (Tromp-van Meerveld et McDonnell, 2006b), une nouvelle théorie de fonctionnement des versants a émergé. Elle permit de relier les propriétés démontrées antérieurement que sont les effets de seuil, de connectivité ainsi que le rôle de la topographie de la rupture de perméabilité. Le fonctionnement proposé se base sur le volume de pluie nécessaire au remplissage des dépressions de la topographie de la rupture de perméabilité pour expliquer l'effet de seuil observé entre le volume de pluie et l'activation de l'écoulement latéral (Tromp-van Meerveld et McDonnell, 2006c). Si le

volume de pluie est suffisant au remplissage (« fill ») des dépressions le long du versant, ces dépressions se déversent (« spill ») vers l'aval et l'écoulement latéral est alors activé. Dans cette situation, la réponse volumique de l'écoulement latéral est proportionnelle au volume de pluie excédentaire, ce qui explique les relations de linéarité observées par d'autres auteurs dès lors qu'un certain seuil de pluie est atteint. **Le lien avec l'état d'humidité initial du système s'explique par son influence sur le volume nécessaire au remplissage des dépressions. Les aspects de connectivité reflètent eux l'état de remplissage des différentes dépressions situées le long du versant (voir Figure 8, les zones en noir y représentent les lieux de saturation).** 



Figure 8 : schéma du processus de remplissage et de déversement, d'après Tromp-van Meerveld et McDonnell (2006c)

Jusqu'à aujourd'hui, les études ayant suivi le développement de cette théorie ont systématiquement confirmé le fonctionnement qu'elle décrit. Elles ont aussi tenté de le compléter à travers plusieurs axes de recherche.

L'humidité et sa répartition spatiotemporelle sont des facteurs de contrôle majeurs de la théorie exposée et leur caractérisation a donc constitué un de ces axes de recherche. Sur le site de PMRW, Tromp-van Meerveld et McDonnell (2006a) ont montré, par exemple, à l'aide de mesures d'humidité, d'évapotranspiration et de débit, que les sols les plus profonds proposaient une meilleure réserve hydrique. Sur le même bassin versant, Peters et Aulenbach (2011) ont par la suite poussé la caractérisation et ont mis en évidence un lien fort entre la pluie, le débit observé dans le cours d'eau, et l'évapotranspiration ainsi que l'importance des différents stocks d'eau et de leur disponibilité à l'échelle du versant.

Un autre axe de recherche a été la remise en cause du postulat d'imperméabilité du socle des versants étudiés jusqu'à présent. Que ce soit pour le site de Maimai (Graham *et al.*, 2010) ou celui de PMRW (Tromp-van Meerveld *et al.*, 2007), différents travaux ont montré **que les socles étaient en réalité loin d'être aussi imperméables qu'initialement supposé**. Dans le cas de PMRW, les hydrologues ont d'ailleurs observé que les flux pouvaient s'infiltrer dans le socle altéré en suivant le plus fréquemment des fissures subhorizontales qui alimentaient la zone rivulaire à long terme, soutenant en partie le débit de base du cours d'eau (Wang, 2011).

Enfin, une nouvelle approche méthodologique a vu le jour : l'intercomparaison de versants ou de bassins versants. Cette approche a permis de comparer les propriétés de multiples bassins versants de par le monde. Ces comparaisons ont permis de déterminer les facteurs pouvant les influencer et ainsi à tenter de généraliser ces résultats. La première utilisation de cette approche méthodologique par Uchida *et al.* (2005) pour comparer le site de PMRW et trois des versants japonais précédemment cités avait mené aux prémices de la théorie du « fill and spill » par comparaison des relations de seuils. Par la suite, l'intercomparaison du site de Maimai et d'un autre site japonais mit en lumière l'intérêt de l'analyse du stockage de l'eau dans le sol pour comprendre ses temps de résidence et la distribution spatiale de son âge. Plus récemment, Gabrielli *et al.* (2012) ont comparé le degré de fracturation du site de Maimai à celui d'un site expérimental dans l'Oregon et ont ainsi permis d'expliquer les différences de réponses hydrologiques de ces versants.

### 3. Approche fonctionnelle à deux échelles

Nous proposons ici de récapituler, dans un premier temps, l'ensemble des résultats mis en avant dans l'approche chronologique précédente sous l'angle de leurs apports à la compréhension des processus et du fonctionnement des écoulements latéraux à l'échelle porale. Dans un deuxième temps, nous expliquons les conséquences de ces processus hydriques sur les propriétés des écoulements latéraux à l'échelle du versant. Enfin, nous émettons des hypothèses de fonctionnement des transferts de pesticides vers les cours d'eau à partir du cadre d'organisation des flux hydriques en situation de versant résultant du deuxième temps.

### 3.1. Mécanismes impliqués dans les écoulements latéraux à l'échelle porale

Comme le montre notre analyse historique, de nombreux mécanismes hydrologiques ont lieu lors de l'écoulement latéral de l'eau en proche surface. L'objectif de cette partie est de les récapituler et de les détailler de manière mécaniste. Nous nous situons donc ici entre l'échelle du pore et celle du profil de sol.

#### 3.1.1. L'écoulement latéral matriciel

Nous nous plaçons ici dans une situation idéale sans écoulement préférentiel dans le sol.

Comme observé par de très nombreux auteurs (e.g. Whipkey, 1965; Weyman, 1973; Mosley, 1979; Lehman et Ahuja, 1985; Brown *et al.*, 1995; Terajima *et al.*, 2000; Anderson *et al.*, 2009b; Tang *et al.*, 2012a; Peyrard *et al.*, 2016), l'écoulement latéral matriciel peut se produire lorsque l'on observe une diminution graduelle ou rapide (on parle alors de rupture) de la perméabilité du sol avec la profondeur.

Le fonctionnement physique de ce mécanisme est plutôt simple : si le flux d'écoulement vertical provenant de l'horizon sus-jacent plus perméable dépasse la perméabilité à la saturation de l'horizon sousjacent, on observe une accumulation d'eau au-dessus de l'interface entre les deux horizons. Une fois cette accumulation initiée, plusieurs situations peuvent se présenter en raison des forces gravitaires qui dépendent du gradient de potentiel de pesanteur :

- si l'interface entre les deux horizons présente une pente, l'eau accumulée va alors s'écouler dans son sens ;
- si la pente de l'interface est trop faible ou inexistante, l'eau peut continuer à s'accumuler à l'interface jusqu'à saturer totalement l'horizon sus-jacent et mener à un ruissellement par saturation du sol;

- dans la situation précédente, l'existence d'un exutoire pouvant évacuer l'eau s'accumulant audessus de l'interface provoque un déséquilibre énergétique et donc un écoulement latéral vers cet exutoire. Plusieurs configurations peuvent provoquer la présence d'un « puit exutoire » entrainant des écoulements latéraux vers ce dernier :
  - o dans les sols drainés artificiellement : lorsque la hauteur de la nappe superficielle d'un sol drainé atteint la hauteur des drains, ces derniers permettent d'évacuer l'eau en excès. L'eau de pluie infiltrée verticalement entre deux drains, lorsqu'elle atteint la nappe, s'écoule alors latéralement, selon le gradient hydrique, vers un des drains (Figure 9, à gauche). Ce phénomène peut aussi se produire au niveau des fossés ou des cours d'eau ;
  - une forte demande hydrique (Figure 9, à droite), comme par exemple une différence d'évapotranspiration importante, a déjà été rapportée comme vecteur potentiel d'un écoulement latéral (e.g. Bosch *et al.*, 1994).



Figure 9 : à gauche, illustration de l'écoulement latéral se produisant entre deux drains ; à droite, illustration de l'écoulement latéral provoqué par une évapotranspiration marquée

Notons que la couche hydrauliquement restrictive est, comme nous avons pu le voir, rarement totalement imperméable, parce que le socle rocheux ou les horizons de sol peuvent être en partie fracturé ou poreux. Par conséquent, une part plus ou moins importante de l'eau située à l'interface peut s'infiltrer dans la couche sous-jacente. Cet aspect a des conséquences non négligeables sur le comportement de l'écoulement latéral (e.g. Uchida *et al.*, 2006).

Plus particulièrement, le mécanisme d'écoulement latéral provoqué par rupture de perméabilité peut être étagé. Une succession de ruptures de perméabilité, par exemple la superposition d'horizons de moins en moins perméables avec la profondeur, peut provoquer ce phénomène à chacune des interfaces de rupture de perméabilité (e.g. Whipkey, 1965; Weyman, 1973; Mosley, 1979; Mosley, 1982).

Le cas des barrières capillaires est une exception à cette situation de saturation nécessaire à l'écoulement latéral. Ces barrières peuvent en effet engendrer un écoulement latéral non saturé (voir par exemple van't Woudt (1954)). Une barrière capillaire existe à l'interface entre deux horizons lorsque l'horizon sous-jacent est d'une texture particulièrement grossière par rapport à l'horizon sus-jacent. Dans cette situation, une certaine pression hydrostatique, voire une quasi-saturation, peut être nécessaire à ce que la perméabilité de l'horizon sous-jacent augmente suffisamment pour conduire l'écoulement provenant de l'horizon sus-jacent. De ce fait, dans les situations où cette condition n'est pas remplie, l'horizon sous-jacent agit comme une rupture de perméabilité et un écoulement latéral non-saturé peut se produire au sein de la frange capillaire ainsi formée, ce qu'illustre la Figure 10. Ce cas d'écoulement latéral

non saturé n'est pas considéré dans la suite de ce manuscrit car il conduit en général un flux hydrique assez faible.



Figure 10 : illustration d'une barrière capillaire entrainant un écoulement latéral non saturé

L'écoulement latéral matriciel est souvent considéré comme lent par rapport aux autres processus pouvant transporter l'eau latéralement. Ce type d'écoulement n'en reste pas moins très important de par son ubiquité et ses interactions avec l'ensemble des autres types d'écoulements. D'un point de vue théorique, l'écoulement matriciel est aujourd'hui le plus connu et est bien modélisé, ce notamment grâce aux travaux de Richards (1931) qui ont conduit à la formalisation mathématique des processus physiques que sont la force de capillarité et la gravité. Cette formalisation a par la suite permis la modélisation numérique des écoulements, largement utilisée aujourd'hui.

Considérer seulement l'infiltration verticale et l'écoulement latéral matriciels n'est pas satisfaisant pour rendre compte des écoulements latéraux dans le sol. Ce dernier est en effet rarement un milieu homogène. Au-delà des nombreux horizons distincts pouvant composer un sol, ces horizons peuvent également posséder des hétérogénéités internes, lesquelles mènent à des écoulements dits préférentiels. Allaire *et al.* (2009) définissent les écoulements préférentiels comme des mécanismes d'écoulement associés à une petite fraction porale du sol, et impliquant des écoulements et des transferts (de la matière dissoute ou particulaire) irréguliers, généralement plus rapides que dans le reste de la porosité.

#### 3.1.2. L'écoulement macroporal

L'écoulement macroporal correspond au cas général d'écoulement préférentiel. Un macropore est défini ici comme un pore dont la taille est d'un un ordre de grandeur plus élevée que la taille des pores de la matrice environnante. Ce type de pore peut mener à des déplacements d'eau qui ne respectent pas la mise en équilibre hydrique avec la matrice environnante, ce qui conduit alors à son court-circuit partiel ou total. Les macropores peuvent avoir une origine biotique ou abiotique. Ils peuvent se présenter sous des formes diverses (tubes, fissures, etc.) qui induisent des fonctionnements parfois spécifiques. Des échanges de matière liquide, solide et de composés particulaires ou dissouts entre l'écoulement macroporal et la matrice environnante peuvent se produire (Beven et Germann, 2013) : ces différentes aspects sont abordés dans les paragraphes suivants.

#### 3.1.3. L'écoulement dans des conduits tubulaires

L'écoulement par « tubes » ou « conduits » est un cas particulier d'écoulement macroporal caractérisé par un écoulement qui se produit dans un pore de géométrie tubulaire ayant une certaine continuité spatiale. Ces tubes peuvent avoir la capacité de transporter l'eau sur des distances remarquables. Ils sont généralement d'origine biotique. Ils peuvent aussi être formés lors du passage de vers de terre, d'insectes ou de petits mammifères. Ils peuvent aussi s'expliquer par la présence de racines vivantes ou en décomposition. Ils sont soit éphémères, en raison d'une obstruction ou d'un effondrement, soit pérennes, dans des sols relativement cohésifs par exemple. Ces macropores peuvent, en fonction de leurs caractéristiques géométriques, diriger les écoulements selon une direction verticale ou latérale.

De nombreux hydrologues se sont attachés à étudier ces macropores et leurs impacts sur les écoulements. Notons particulièrement les travaux majeurs de Jones (1971; 2010) au Royaume-Uni. Nombreuses sont les études sur les écoulements latéraux en proche surface qui mettent en valeur des écoulements très rapides conduits par ces tubes (e.g. Mosley, 1979; Terajima *et al.*, 2000; Uchida *et al.*, 2001; Anderson *et al.*, 2009a, b; Graham *et al.*, 2010). Il ne fait désormais plus de doute que ces écoulements jouent un rôle majeur dans la conduction aval rapide de volumes d'eau conséquents.

Comme évoqué dans notre partie historique, plusieurs auteurs (Terajima *et al.*, 2000; Uchida *et al.*, 2006; Anderson *et al.*, 2009a; Graham *et al.*, 2010) ont utilisé des traçages, de la fibroscopie ainsi que des excavations pour décrire les caractéristiques de ces tubes en versants soumis à des écoulements latéraux. Tous ces auteurs ont observé une très grande diversité de conduits tubulaires, au sein d'un même profil comme à l'échelle d'un versant. Leur longueur semble pouvoir varier de quelques centimètres à plusieurs dizaines de mètres. Ils peuvent s'avérer actifs ou « dormants », présenter une tortuosité élevée ou être particulièrement rectilignes, etc. (Figure 11). Il en résulte qu'une large gamme de débits, de vitesses et de temps de réponse a été attribuée à ces macropores. La revue de la littérature proposée par Uchida *et al.* (2001) illustre cela pour les versants forestiers, où les vitesses observées varient de 2 à 288 m.h<sup>-1</sup> et les débits de 0,0002 à 60 L.s<sup>-1</sup>.



Figure 11 : description géométrique d'un macropore en conduit tubulaire, d'après Terajima et al. (2000)

La réponse d'un conduit tubulaire dépend de son état d'humidité ainsi que de celui de la matrice environnante (Figure 12). Plusieurs études attestent que cet écoulement préférentiel n'implique pas nécessairement que le tube soit saturé (Terajima *et al.*, 2000; Anderson *et al.*, 2009a), ni que la matrice environnante le soit (Mosley, 1982). Cette dernière situation montre que l'écoulement préférentiel tubulaire peut court-circuiter la matrice du sol et donc, par exemple, alimenter rapidement une rupture de perméabilité depuis la surface du sol, et ce sans qu'il y ait saturation de la matrice (Mcdonnell, 1990).



Figure 12 : modèle d'extension de l'activité hydrique d'un conduit tubulaire selon son état d'humidité, tiré de Uchida *et al.* (2001)

Les conduits tubulaires ont évidemment deux extrémités, qui peuvent par exemple être des culsde-sac dans la matrice, des ouvertures sur d'autres macropores ou encore la surface du sol.

#### 3.1.4. L'écoulement dans les fissures

Un autre type d'écoulement préférentiel particulier est l'écoulement de l'eau dans des fissures du sol ou dans des fissures de la partie superficielle du socle (Figure 13, où P(t), O(t),  $S_1(t)$ ,  $I_1(t)$  et  $I_2(t)$  sont respectivement la pluie, le ruissellement de surface, l'écoulement en fissure, l'infiltration en surface dans la matrice, et l'infiltration d'eau depuis une fissure vers la matrice). Les fissures du sol peuvent être des fentes de retrait dues à la dessiccation d'un sol argileux (Brown *et al.*, 1995). Elles sont le plus souvent verticales et sont liées à la structure du sol. Les fissures ouvertes en surface sont aisément alimentées par la pluie directe ainsi que par le ruissellement de surface. Pour les versants possédant une rupture de perméabilité à faible profondeur, ces fissures dans le sol peuvent permettre à la pluie de transiter rapidement depuis la surface du sol jusqu'à la rupture de perméabilité en court-circuitant la matrice du sol, de la même manière que les écoulements en conduits. Dans le cas de ruptures de perméabilité texturales dues à la présence d'un horizon argileux, cet horizon peut également présenter des fentes de retrait suite à des périodes sèches prolongées (Hardie *et al.*, 2012).



Figure 13 : à gauche : schéma des différents cheminements de l'eau en présence de fissures, adapté d'après Beven (1981). À droite : photographie d'un profil de sol après application d'un traceur coloré. On observe que le traceur a circulé le long de fissures structurales dans la zone de transfert (« conveyance zone »). Issu du laboratoire « Soil and Water Lab », Cornell University

Par ailleurs, dans les situations de versants à socle peu profond, l'interface entre le sol et le socle est souvent hétérogène, constituée de matériaux en transition entre leur état rocheux et altéré, et le socle est susceptible d'être fissuré. Des écoulements latéraux dans ces fissures ont été rapportés par plusieurs auteurs qui ont souligné leur activité dans la transmission préférentielle d'écoulements latéraux (Mosley, 1982; Mcdonnell, 1990; Uchida *et al.*, 2001; Freer *et al.*, 2002). Ces écoulements sont assez difficiles à observer étant donné le lieu où ils se produisent. Leur observation est généralement indirecte, via leur résurgence à la base du socle dans les parties aval des versants (Mcdonnell, 1990). De ce fait, on ne connait que peu de choses à leur sujet et aux échanges qu'ils peuvent avoir avec la roche environnante.

#### 3.1.5. Les écoulements verticaux en forme de doigts

Ces écoulements préférentiels ne sont pas intrinsèquement liés à des hétérogénéités porales du sol, et ne sont donc pas des écoulements macroporaux au sens strict. Les écoulements verticaux en forme de doigts – « finger flow » en anglais – se produisent dans les sols non structurés difficiles à humidifier (Hill et Parlange, 1972; Wallach et Jortzick, 2008), comme les milieux grossiers. Ils résultent, lors de l'humidification de ce genre de sol, d'un front d'infiltration instable s'écoulant dans des cheminements ponctuels rectilignes plutôt que de manière homogène. Ce type d'écoulement génère, de par les faibles échanges latéraux avec la matrice sèche environnante, une suite de chemins rectilignes d'écoulement au sein du profil (Figure 14).



Figure 14 : illustration des cheminements d'écoulements en doigts dans un profil de sol. La couleur représente le degré d'humidité. Tiré de Hill et Parlange (1972)

Même si ce type d'écoulement n'est par nature pas latéral, il peut conduire au court-circuit d'une partie importante de la matrice du sol, et donc provoquer le transport rapide d'eau depuis le toit d'un horizon de subsurface jusqu'à une rupture de perméabilité. Cela peut alors accélérer la production d'écoulements latéraux en versants pentus (van't Woudt, 1954; Ciglasch *et al.*, 2005; Blume *et al.*, 2009). Notons, comme évoqué en partie 3.1.1 (Figure 10), que dans les cas de barrières capillaires, l'augmentation du flux d'infiltration jusqu'à une pression hydrique suffisante à l'interface avec la barrière peut induire des phénomènes de percée dans le milieu sous-jacent. Ces phénomènes sont généralement des écoulements en forme de doigts.

#### 3.1.6. Interactions entre macropores et matrice

Bien qu'elles aient été étudiées depuis presque un demi-siècle, les interactions entre un macropore et la matrice environnante sont encore relativement mal comprises (Philip, 1968; Gerke et van Genuchten, 1993a, b). Elles dépendent des propriétés et de l'état du macropore et de la matrice environnante mais aussi de leur interface. La matrice du sol, lorsqu'elle est saturée alors que le macropore est sec, peut alimenter ce dernier. La situation inverse se produit si la matrice est sèche et que le macropore est saturé (Beven et Germann, 1982). Ces échanges sont emprunts d'une grande variabilité qui concerne l'eau et ses solutés ainsi que des particules solides de sol via des processus d'érosion et de sédimentation au sein du macropore (Jones, 1987; Terajima *et al.*, 2000; Uchida *et al.*, 2001; Anderson *et al.*, 2009a; Graham *et al.*, 2010).

De nombreuses études relatent un dépôt de matière organique à l'interface entre ces deux milieux, lui procurant des propriétés biochimiques importantes par rapport à la matrice environnante (Jarvis, 2007; Anderson *et al.*, 2009a; Graham *et al.*, 2010; Beven et Germann, 2013).

Les interactions matrice – macropore ont avant tout été étudiées d'un point de vue théorique et prennent généralement la forme d'un terme d'échange dans les modèles à double milieux (la matrice et les macropores). L'écoulement dans chacun des milieux y est modélisé, comme par exemple pour le modèle MACRO (Jarvis, 1994), avec l'équation de Richards pour l'écoulement matriciel et l'onde cinématique pour l'écoulement macroporal. Dans le cas de ce modèle, l'échange est restreint au transfert de l'eau des macropores vers la matrice lorsqu'il y a sursaturation macroporale. Dans certains modèles à double perméabilité (Gerke et van Genuchten, 1993a, b, 1996), les écoulements matriciels et macroporaux sont tous deux modélisés par l'équation de Richards et le transfert d'eau d'un domaine à l'autre dépend du

différentiel local de pression hydrique entre les deux domaines. Dans les faits, peu d'informations quantitatives sont disponibles concernant ces échanges et leur caractérisation constitue l'un des grands challenges des sciences des sols aujourd'hui.

### 3.2. Conséquences et interactions à l'échelle du versant

Les différents mécanismes présentés précédemment régissent les écoulements latéraux en proche surface sur les versants pentus présentant une rupture de perméabilité. Chacun d'eux ne se produit pas nécessairement partout et tout le temps. Certains mécanismes ne se produisent que dans certains versants, et leur occurrence peut dépendre des conditions hydrologiques générales du versant. Les versants forestiers sont par exemple très propices à l'occurrence d'écoulements préférentiels liés aux racines et ces écoulements préférentiels peuvent ne s'activer que sous certaines conditions pluviométriques.

Pour mieux comprendre le rôle de ces mécanismes et de leurs interactions, nous proposons de décrire de manière théorique les différentes voies possibles de cheminement de l'eau de pluie lors d'un évènement entrainant des écoulements latéraux sur un versant type, initialement à l'équilibre hydrique. Cet état initial correspond à une situation où presque aucun écoulement latéral en proche surface ne se produit. Le cours d'eau à l'aval du versant est à son débit de base, lequel est principalement assuré par la nappe souterraine et une faible part d'écoulement latéral, généralement matriciel et situé en zone rivulaire. Nous considérons que ce versant possède au moins une rupture de perméabilité en proche surface, et nous nous intéressons aux situations où une deuxième rupture de perméabilité existe entre son horizon organique de surface et l'horizon minéral sous-jacent.

Une certaine quantité d'eau dite ancienne est présente dans la zone non saturée du sol, et, par équilibre hydrostatique, cette eau résiduelle est en plus grande quantité dans les zones de dépression, les zones aval, et les fonds de profils. Le terme de dépression désigne ici les zones de dépression de la couche restrictive, et nous utilisons le terme de « dépression de surface » pour la topographie de surface. En effet, même si la topographie de surface est souvent similaire à la topographie de la couche restrictive (suivant l'échelle considérée), cette situation n'est pas systématique. Enfin, l'effet de l'évapotranspiration et l'effet de l'interception de la pluie par la végétation ne sont pas considérés.

L'évènement pluvieux considéré est un évènement simple qui se caractérise par l'augmentation progressive de l'intensité pluvieuse jusqu'à un maximum, puis sa diminution jusqu'à l'arrêt de la pluie. La réponse de l'écoulement latéral à la pluie est découpée en cinq phases : l'initiation de l'écoulement latéral, son développement, son pic, sa décrue et son arrêt.

#### 3.2.1. Initiation des écoulements latéraux : l'alimentation verticale

L'arrivée d'une lame d'eau à la surface du sol peut déclencher plusieurs processus selon son intensité, le sol et l'état hydrique du sol.

Si l'intensité pluvieuse est plus forte que la capacité d'infiltration du sol, du ruissellement hortonien va alors se produire. L'eau ruisselée pourra se réinfiltrer plus en aval ou rejoindre directement le réseau hydrographique.

Plusieurs cas de figure se distinguent lors de l'infiltration de l'eau à la surface du sol :

• <u>cas lent, dit matriciel</u> : l'eau s'infiltre dans la matrice de l'horizon de surface, sous la forme d'un front d'infiltration uniforme ;

- <u>cas intermédiaire</u>: une partie de l'eau infiltrée dans la matrice se transfère dans un macropore plus ou moins continu le long de l'horizon de surface, ce qui entraine un court-circuit plus ou moins important de la matrice ;
- <u>cas rapides :</u>
  - <u>« finger flow »</u>: un écoulement préférentiel de ce type se produit, et il permet à l'eau d'atteindre rapidement le fond de l'horizon de surface ;
  - <u>macropore discontinu</u>: l'eau s'infiltre dans un macropore qui prend fin à l'intérieur de l'horizon de surface. L'eau qui s'y infiltre va potentiellement se transférer dans la matrice de sol environnante selon la capacité d'échange;
  - <u>macropore continu</u> : si le macropore traverse l'horizon de surface, alors ce dernier va commencer à alimenter en eau de pluie cette interface ;

Les différents cas listés ne sont pas antinomiques : ils peuvent tous prendre place simultanément (si la macroporosité du sol le permet), tout comme un seul d'entre eux peut prendre place. Même pour un sol de versant présentant chaque type de macropores, l'activation des processus dépend aussi des caractéristiques de la pluie. Notons toutefois qu'une pluie de faible intensité peut s'avérer insuffisante pour provoquer un écoulement préférentiel.

Les macropores continus ou discontinus actifs lors de cette phase initiale peuvent, selon leur orientation spatiale et leur longueur, conduire latéralement l'écoulement de manière locale.

Dans les sols forestiers, l'horizon de surface est souvent un horizon organique très développé à perméabilité élevée. De ce fait, une première rupture de perméabilité peut se situer à l'interface entre cet horizon organique et l'horizon minéral sous-jacent.

L'infiltration matricielle, même si elle correspond au processus dynamiquement le plus lent, peut également engendrer l'apparition rapide de zones de saturation, en particulier dans les zones aval et les zones de dépression – là où l'humidité et donc la perméabilité sont plus élevées – et dans les cas de sols très perméables.

#### 3.2.2. L'apparition du déséquilibre énergétique gravitaire

Les processus d'infiltration prenant place lors de la phase d'initiation, qu'ils soient macroporaux, matriciels, ou un mélange des deux, mènent à l'alimentation en eau de pluie de l'interface entre l'horizon de surface et l'horizon restrictif sous-jacent. La macroporosité permet le court-circuit de tout ou partie de la matrice de l'horizon de surface et donc l'accélération de ce processus.

On peut considérer que cette première phase prend fin avec l'apparition de zones de saturation au-dessus de l'interface entre l'horizon de surface et la couche restrictive sous-jacente. L'apparition des saturations n'est pas homogène sur l'ensemble du versant. Elle dépend de l'occurrence et de l'intensité des mécanismes de la première phase et de leur répartition spatiale. Elle dépend aussi de l'état initial du sol : les dépressions et les zones aval ont des teneurs résiduelles en eau plus élevées et sont donc susceptibles de se saturer plus rapidement. Un mélange s'effectue alors entre l'eau nouvelle provenant de l'évènement, et l'eau ancienne, déjà présente dans le sol.

Le début de la deuxième phase correspond au déséquilibre énergétique gravitaire qu'implique la présence de zones saturées au-dessus de l'interface entre l'horizon de surface et l'horizon restrictif sousjacent sur l'ensemble du versant. Ce déséquilibre correspond au gradient de potentiel gravitaire des zones saturées de l'amont vers l'aval du versant. Il est entretenu par les mécanismes d'alimentation de la première phase (lesquels continuent d'être actifs tout au long de la pluie). C'est ce gradient qui entraine l'écoulement latéral de l'eau au-dessus de la couche restrictive.

La description proposée ici implique qu'un certain niveau de saturation du sol à l'interface avec la couche restrictive soit atteint avant que l'écoulement latéral ne commence. Il est donc nécessaire, selon l'état d'humidité initial du versant, qu'un certain seuil de cumul d'eau de pluie soit tombé avant que la deuxième phase ne s'initie. Cet effet de seuil dépend essentiellement de l'humidité initiale du versant ainsi que des propriétés pédologiques de l'horizon de surface (profondeur, conductivité, porosité, macroporosité). Il peut être observé mais il est principalement inféré dans la grande majorité des études portant sur les écoulements latéraux en proche surface, ce qui correspond à une importante diversité de contextes (Whipkey, 1965; Mcdonnell, 1990; Uchida *et al.*, 2001; Smakhtin, 2002; Tromp-van Meerveld et McDonnell, 2006b, c; Kahl *et al.*, 2007; Anderson *et al.*, 2009b; Graham *et al.*, 2010; Swarowsky *et al.*, 2012; Peyrard *et al.*, 2016).

Même si cet aspect peut paraître évident, la perméabilité de la couche restrictive est un facteur important qui contrôle l'occurrence, l'amplitude et la dynamique de la réponse de l'écoulement latéral à l'échelle du versant. Plus la couche restrictive est imperméable, plus la durée de la phase d'initiation est faible et plus la réponse du versant est rapide. Une infiltration profonde dans les fissures du socle ou dans une couche argileuse fissurée (suite à un fort assèchement provoquant des fentes de retrait) peut aussi avoir une influence sur les écoulements latéraux dans les couches de sol sus-jacentes car elle augmente le seuil de pluie requis pour leur déclenchement.

En plus des mécanismes de la première phase, tout ou partie des processus de l'écoulement latéral va s'activer pendant la deuxième phase :

- <u>cas lent, matriciel :</u> par simple écoulement darcéen au-dessus de la couche restrictive, généré par le gradient gravitaire, l'eau de la zone saturée en fond de profil va s'écouler selon la direction de la pente du toit de l'horizon restrictif (direction du gradient) ;
- cas rapides :
  - <u>macropores latéraux tubulaires</u>: si des macropores de ce type existent au niveau de la rupture de perméabilité, alors ils sont alimentés par la zone saturée. Dans ce cas, même si le gradient gravitaire est le principal moteur de l'écoulement, la direction de ce dernier dépend de celle du macropore ;
  - <u>fissures superficielles latérales</u>: cette situation se rencontre lorsque la couche restrictive sous l'horizon de surface est le socle rocheux. Une partie de la saturation alimente en écoulements ces fissures superficielles, ce qui peut alors conduire à un écoulement latéral dans la partie superficielle de ce socle. Cet écoulement, en transitant vers l'aval, peut émerger à nouveau dans le sol au niveau des discontinuités des fissures.

Ces processus conduisent latéralement l'eau au niveau de l'interface, de l'amont vers l'aval, afin de satisfaire le gradient gravitaire existant le long du versant, ce en empruntant différents cheminements. Comme précisé précédemment, l'écoulement matriciel est contrôlé par la topographie de la couche restrictive. Les écoulements macroporaux tubulaires sont souvent situés juste au-dessus de la rupture de perméabilité. C'est pourquoi sa topographie donne également un indice de leurs directions. Les études des cheminements dans les fissures superficielles du socle sont plus rares mais elles indiquent également que la topographie de ce dernier permet d'estimer le cheminement latéral des écoulements qui s'y produisent. De la même manière que l'effet de seuil pluviométrique, le contrôle des écoulements latéraux par la topographie et la microtopographie de la couche restrictive a été observé dans un très grand nombre de

cas (Harr, 1977; Mcdonnell, 1990; Mcdonnell *et al.*, 1991a; Freer *et al.*, 1997; Noguchi *et al.*, 1999; Freer *et al.*, 2002; Graham *et al.*, 2010; Hardie *et al.*, 2012) (cf. partie 2.4.1 précédente).

Comme déjà précisé, l'infiltration directe de l'eau de pluie dans l'horizon de surface lors de cette phase peut aussi rapidement saturer les zones aval et les dépressions, selon l'état d'humidité du sol. Ceci peut se produire avant même qu'elles ne soient alimentées par un écoulement latéral provenant des zones amont. Ce phénomène entraine des exfiltrations locales et le ruissellement de la pluie par saturation. Il est accentué à proximité d'un cours d'eau par la frange capillaire de la nappe si celle-ci est proche de la surface du sol (« groundwater ridging », (Dunne et Black, 1970a, b; Pearce *et al.*, 1986; Sklash *et al.*, 1986)). Ce ruissellement, lorsqu'il se produit dans les zones aval rivulaires, rejoint alors rapidement le cours d'eau.

Nous considérons qu'à l'issue de cette deuxième phase, les écoulements latéraux, induits par les saturations du sol, sont actifs et induisent le cheminement des eaux vers l'aval du versant. La Figure 15 illustre l'ensemble de ces cheminements.



Figure 15 : schémas du modèle conceptuel des chemins d'écoulements, cas d'un segment de versant forestier, d'après Terajima *et al.* (2000)

#### 3.2.3. Développement de la connectivité du réseau des écoulements latéraux

Tandis que la pluie et les mécanismes d'écoulements verticaux continuent d'alimenter l'écoulement latéral, ce dernier fait transiter l'eau depuis les zones saturées amont vers les zones saturées aval. À ce stade, l'ensemble des processus des deux premières phases est actif et l'on assiste à l'augmentation de la participation globale de l'écoulement latéral au débit du cours d'eau, ce en raison du développement de la connectivité entre les différents processus d'écoulement qui ont lieu sur le versant.

Dans les parties les plus pentues du versant, on observe généralement que le gradient gravitaire est tel que l'alimentation verticale de la zone saturée et son drainage latéral sont des processus concomitants. Il est donc rare, ou du moins difficile, d'y mesurer des épaisseurs de sol saturé conséquentes, ce qui n'empêche pas ces zones de participer à la production d'écoulement latéral. À l'inverse, les zones aval et de dépression possèdent un gradient gravitaire plus faible et ont davantage tendance à accumuler la pluie qui les alimente directement ainsi que les écoulements latéraux qui y convergent. Il est commun d'observer des hauteurs saturées plus importantes en ces lieux, voire une saturation du sol entrainant des exfiltrations et du ruissellement en surface. C'est ce qu'illustre indirectement le schéma d'Hewlett et Nutter (1970) présenté par la Figure 5, via les hauteurs d'eau croissantes de leurs réservoirs de l'amont vers l'aval.

Au fur et à mesure de l'augmentation de l'humidité générale du sol, les macropores verticaux et latéraux actifs continuent à alimenter leur matrice de sol environnante, augmentant ainsi sa perméabilité. Ceci provoque une hausse générale de la connectivité des écoulements latéraux avec la surface du sol. L'augmentation de la perméabilité du sol favorise, d'une part, l'alimentation en eau de la rupture de perméabilité et donc amplifie les phénomènes d'écoulements latéraux dans les zones pentues. D'autre part, l'augmentation de l'humidité de la matrice accroit sa capacité à alimenter les macropores dans les zones peu pentues, ce qui participe alors au drainage de ces zones vers l'aval. Ce développement de la connectivité macroporale est illustré dans la partie de gauche de la Figure 16, ou encore par la Figure 12.



Expansion of interactive zone

Extension of macropore network

Figure 16 : modèle conceptuel de l'extension de la connectivité du réseau macroporal, à l'échelle du macropore à gauche, et à l'échelle du réseau macroporal à droite. Tiré de Tsuboyama *et al.* (1994)

La connectivité des différentes composantes du versant est augmentée lors de cette phase. Ceci implique une exacerbation de la connexion entre les zones pentues et les zones qu'elles alimentent, augmentant la contribution de ces zones au débit dans le cours d'eau, et ce d'autant plus qu'un réseau macroporal développé et continu existe (voir partie de droite de la Figure 16). Notons qu'il n'est pas indispensable que l'ensemble du réseau macroporal soit connecté pour assurer la connectivité globale du versant : dans les zones de convergence moins pentues, la pression hydrostatique exercée par les écoulements amont est rapidement transmise aux macropores latéraux dirigés vers l'aval. En l'absence de réseau de drainage naturel suffisant pour transmettre l'eau d'une zone de convergence vers l'aval, cette zone va se saturer et la connectivité avec l'aval sera assurée par l'exfiltration de l'excès d'eau. Lorsque ce phénomène est régulier, il est commun que ce type de zone soit considéré comme des nappes perchées temporaires.

Dans les situations où plusieurs ruptures de perméabilité existent (la Figure 15 en donne un exemple), nous avons montré que les processus d'écoulements latéraux peuvent se produire de manière étagée. Spatialement, à l'échelle du profil, il est possible d'observer un écoulement latéral au niveau de chacune des ruptures de perméabilité. Temporellement, les différentes ruptures de perméabilité sont

susceptibles de s'activer de manière successive comme l'ont montré Whipkey (1965), Weyman (1973) et McGlynn *et al.* (2002). Ces auteurs ont également observé une désactivation de la première rupture de perméabilité au fur et à mesure de l'évènement, qui peut s'expliquer par plusieurs mécanismes possibles :

- la rupture de perméabilité la plus proche de la surface peut se gommer au fur et à mesure de l'humidification de l'horizon sous-jacent. Si l'intensité pluvieuse est plus faible que la perméabilité de l'horizon sous-jacent, l'infiltration dans l'horizon de surface lui est directement transmise ;
- la hausse de la connectivité à l'échelle du profil, en particulier macroporale, peut aussi favoriser le court-circuit de ruptures de perméabilité ;
- dans la situation d'une longue pluie de faible intensité, la zone saturée en fond de profil peut croitre vers les horizons de surface au fur et à mesure de l'évènement pluvieux, et activer des horizons de perméabilité de plus en plus élevée, accroissant ainsi l'écoulement latéral global (phénomène appelé « transmissivity feedback », voir (Bonell, 1998; Kendall *et al.*, 1999; Bishop *et al.*, 2004; Gabrielli *et al.*, 2012)).

Notons enfin que le phénomène d'augmentation de la connectivité est en lien direct avec la théorie des surfaces contributives variables développée par Hewlett. Selon l'amplitude de l'évènement, la connectivité de l'écoulement latéral qui se produit sur le versant n'est pas la même selon les zones. En particulier, celles situées à l'amont peuvent ne pas être suffisamment alimentées par la pluie ni par les écoulements latéraux amont pour en produire elles-mêmes, ce d'autant qu'elles sont, rappelons-le, intrinsèquement moins humides.

#### 3.2.4. Apogée de l'écoulement latéral et récession

Le pic de débit de l'écoulement latéral ne correspond pas nécessairement à celui du pic de la pluie. Généralement, même pour les versants les plus réactifs, on observe un retard temporel du pic de débit de l'écoulement latéral. Il s'explique par le temps nécessaire à l'eau pour cheminer et converger jusqu'au cours d'eau. Ce retard tend à diminuer lorsque la connectivité des écoulements latéraux est importante, et dans les versants pentus possédant un réseau macroporal développé. Lorsque ces conditions sont conjuguées, les écoulements latéraux du versant peuvent répondre très rapidement, avec une intensité proportionnelle à l'intensité pluvieuse (Uchida *et al.*, 2005). Une fois le pic latéral passé, la dynamique de la récession de l'écoulement latéral dépend de la porosité drainable du versant (Uchida *et al.*, 2006). Une porosité drainable élevée implique un drainage rapide du versant. Au fur et à mesure du drainage, le gradient gravitaire diminue le long du versant pour tendre vers son équilibre et la connectivité latérale diminue depuis l'amont parallèlement à la vidange des profils.

Comme évoqué précédemment, la quantité d'eau pouvant être redirigée latéralement au-dessus de la couche restrictive et la quantité d'eau rejoignant la nappe souterraine profonde dépendent directement de l'imperméabilité de cette couche. Cette imperméabilité a une influence sur le débit de base et sur la dynamique de récession du cours d'eau. On observe des courbes de récession moins pentues (drainage naturel plus lent) dans les cours d'eau de versants où la rupture de perméabilité est moins prononcée (Uchida *et al.*, 2006). Cela s'explique par un transit plus lent et plus long des flux infiltrés dans la couche restrictive.

L'état d'équilibre général du versant est retrouvé en fin de drainage, lorsque la plupart des zones amont se trouvent désaturées ou déconnectées et alors qu'elles génèrent un débit latéral faible à nul. Durant ce processus de mise à l'équilibre, les profils présentant encore un léger déséquilibre hydrique peuvent encore produire un écoulement vertical non saturé susceptible d'alimenter un écoulement latéral très faible qui va participer au débit de base du cours d'eau. Cependant, ces écoulements sont souvent mineurs par rapport aux écoulements latéraux en évènements.

#### 3.3. Conséquences potentielles pour le transfert latéral de pesticides

Nous avons présenté le fonctionnement hydrologique global d'un versant pentu présentant potentiellement une ou plusieurs ruptures de perméabilité, ainsi que des éléments macroporaux. Nous avons vu que les zones de dépression, les zones aval, la topographie de la rupture de perméabilité ainsi que les courts-circuits à l'échelle du profil (macropores verticaux), d'une portion de versant (macropores latéraux) ou du versant complet (réseaux macroporaux), jouent un rôle majeur sur la connectivité du versant et les cheminements de l'eau vers l'aval. La mise en lumière des mécanismes de mélange nous a conduits à mieux comprendre l'origine et la composition de l'eau participant au débit du cours d'eau aval. Les modalités de cheminement de cette eau pouvant jouer un rôle essentiel dans la mobilisation et le transfert des pesticides. Il importe donc à présent de formuler, à partir des observations précédentes, des hypothèses relatives à l'incidence possible des fonctionnements des éléments hydrologiques identifiés sur le transfert de ces contaminants aux échelles du profil et du versant.

#### 3.3.1. Échelle du profil : macroporosité et nature de l'horizon restrictif

Comme ce qui a pu être observé pour la contamination des nappes d'eau souterraines, les écoulements macroporaux risquent de fournir des cheminements de transferts préférentiels pour les pesticides au sein des écoulements latéraux. Les macropores sont généralement des lieux biologiquement et chimiquement plus actifs que la matrice du sol en raison de leur richesse en matière organique (Jarvis, 2007). Cependant, ils possèdent un faible ratio de surface active par rapport à leur volume et impliquent des vitesses d'écoulement élevées. Il est donc supposé qu'ils permettent rarement aux pesticides d'atteindre leur équilibre chimique de sorption (Jarvis, 2007), ce qui peut donc générer un transfert important pouvant atténuer les différences de propriétés d'adsorption et de dégradation des substances. En revanche, le transfert matriciel est susceptible de présenter de meilleures conditions de dissipation des pesticides de par sa faible vitesse et son potentiel de contact plus élevé. Ce constat est d'autant plus valable que le transfert se produit à proximité de la surface du sol, laquelle possède souvent un taux de matière organique et une activité microbienne plus élevés. Toutefois, la présence d'un grand nombre de macropores verticaux (racines, trous de vers de terre, etc.) dans cet horizon possédant un bon potentiel de dissipation des pesticides risque également de provoquer son court-circuit et l'amoindrissement de son action d'atténuation du transfert.

La nature de la rupture de perméabilité peut également jouer un rôle important dans le transfert et le devenir des pesticides puisqu'elle est le lieu d'accumulation des flux verticaux et le lieu privilégié de transit des écoulements latéraux. Les socles rocheux sont, a priori, souvent peu actifs en termes biologiques et chimiques par rapport au sol sus-jacent. Il est probable que les substances y soient moins dissipées lors de leur transit, que celui-ci se fasse par infiltration profonde, par écoulement latéral le long de leur interface ou dans leurs fissures. Les ruptures texturales de perméabilité impliquent en revanche la présence d'un horizon de granulométrie fine et en particulier d'argiles. Or, selon leurs propriétés chimiques, les pesticides, notamment les plus polaires, voire ioniques, (Tang *et al.*, 2012b) peuvent présenter une bonne affinité avec les argiles, ce qui peut donc induire leur dissipation par rétention.

#### 3.3.2. Échelle du versant : connectivité et première pluie après application

Les effets sur les transferts des pesticides de l'augmentation de la connectivité d'un versant au cours d'un évènement pluvieux sont plus difficiles à appréhender. Du point de vue de la masse globale de pesticides transférée vers l'aval, on peut s'attendre à observer une augmentation avec la hausse de la connectivité latérale. En revanche, une connectivité élevée signifie aussi la présence d'une grande quantité d'eau, et donc une dilution possiblement accrue qui peut entrainer une plus faible concentration des pesticides. Cela reste à démontrer et à mettre en relation avec la distribution du stock de pesticides dans le sol, ainsi que son évolution saisonnière.

Dans le cas de la première pluie survenant après une application, l'eau dite nouvelle aura tendance à mobiliser une grande quantité de pesticides dans la couche de surface du sol. On peut donc s'attendre à des concentrations plus élevées dans les écoulements latéraux de subsurface au cours des évènements qui suivent l'application et notamment en début d'évènement. Puisque l'analyse hydrologique précédente a mis en évidence l'importance des seuils de pluie et de l'état initial d'humidité du sol sur le déclenchement des écoulements latéraux de subsurface, on peut aussi supposer que ces caractéristiques vont jouer un rôle important dans la dynamique et les flux mobilisés de pesticides.

- Pour un versant particulièrement sec et une pluie suffisamment importante pour dépasser le seuil de déclenchement des écoulements latéraux, on peut imaginer que le mélange de cette eau nouvelle, chargée, avec l'eau ancienne, sera faible. Il risquera alors de provoquer un transfert retardé mais rapide et concentré en pesticides. De plus, dans les versants peu humides et possédant un réseau macroporal important, le transfert préférentiel induit est susceptible de peu échanger avec la matrice environnante sèche, ce qui pourra avoir pour effet d'exacerber les conclusions précédentes.
- Si la pluie n'est pas suffisante pour déclencher des écoulements latéraux, on peut supposer que la migration des pesticides sera principalement verticale. Ces écoulements auront des opportunités de dissipation diverses selon leur localisation finale dans le profil. Elles sont potentiellement plus importantes dans les premiers horizons de sol avec, généralement, une diminution avec la profondeur ;
- Dans le cas d'un versant humide, donc proche de son seuil de déclenchement des écoulements latéraux, la plupart des pluies risquent de générer des écoulements latéraux importants de manière rapide. Les potentialités de mélange et d'échange avec l'eau ancienne contenue dans la matrice du sol seront aussi plus élevées et pourront provoquer une dilution et une dissipation (rétention dans la microporosité) plus importante des pesticides. De ce fait, on peut imaginer que cette situation provoquera un transfert latéral rapide mais moins concentré et qu'une quantité plus importante de pesticides pourra se retrouver retenue par la matrice du sol.

#### 3.3.3. Conclusion

En nous fondant sur les connaissances fournies par la littérature traitant de l'hydrologie des versants et bassins versants pentus, nous avons identifié certains processus hydrologiques en œuvre dans la genèse et la propagation des écoulements latéraux de subsurface qui peuvent, a priori, influer sur le devenir et le transfert des pesticides. Nous retenons en particulier les rôles que peuvent jouer les éléments suivants :

• les écoulements macroporaux et leur influence sur la vitesse ainsi que l'amplitude des écoulements et potentiellement des transferts latéraux ;

- les échanges entre la macroporosité et la microporosité, dont l'effet reste encore difficile à appréhender;
- la connectivité hydrique des versants, qui peut hypothétiquement jouer un rôle contradictoire d'amplificateur des flux (par augmentation de la contribution spatiale) ou d'atténuateur des concentrations (par dilution) lors des transferts de pesticides ;
- les relations de seuil entre conditions initiales d'humidité du sol, volume de pluie et écoulements latéraux. L'impact de ces propriétés sur les transferts semble, de prime abord, variable selon les situations, et des hypothèses de fonctionnement ont donc été développées ;

Nous nous intéressons dans la partie suivante aux études recensées qui traitent directement du transfert des pesticides dans les écoulements latéraux de faible profondeur. Cet état de l'art identifie les éléments de connaissance clés aujourd'hui disponibles sur le sujet et évalue la mesure avec laquelle ils rendent compte, ou non, des facteurs hydrologiques dont nous suspectons l'influence. À l'issue de cette analyse, nous identifions les limites des travaux existants et fixons les objectifs spécifiques de la thèse.

## 4. Les transferts latéraux de pesticides

Quel que soit le contexte agro-pédo-climatique, peu d'études ont porté sur le transfert des pesticides par les écoulements latéraux. Ces études ont soit traité ce sujet de manière directe en collectant, mesurant et analysant ces écoulements à l'échelle de la parcelle ou de la portion de parcelle, soit de manière indirecte, en estimant leur effet à partir de la dynamique des concentrations de pesticides dans le cours d'eau en aval de versants cultivés.

Nous proposons ici de faire le bilan de ces études et de le confronter aux hypothèses de fonctionnement émises à partir de l'étude des processus hydrologiques en jeu afin d'identifier les acquis et les lacunes existantes, notamment en termes de quantification, de dynamique et de déterminisme de ces transferts.

### 4.1. Littérature des transferts latéraux de pesticides en proche surface

Parmi les travaux pionniers se trouve l'étude effectuée au Royaume-Uni par Brown et al. (1995). Elle concerne un contexte de culture de blé d'hiver sur un sol argileux peu pentu (2 %) dont la perméabilité décroit fortement, à environ 50 cm de profondeur, et qui présente des fentes de retrait en périodes sèches. Cette expérimentation a consisté en le suivi des transferts sur trois parcelles équipées, l'une non drainée et les deux autres drainées, toutes isolées hydrauliquement. Plusieurs cheminements d'écoulement sortant ont été mesurés : l'écoulement latéral de subsurface mélangé au ruissellement, d'une part ; le drainage artificiel pour les parcelles concernées, de l'autre. Pendant deux saisons culturales consécutives, l'isoproturon, le mecoprop, le fonofos et la trifluraline ont été suivis dans ces écoulements en utilisant une stratégie de prélèvement privilégiant l'échantillonnage des montées rapides de débit. Cette étude a montré une exportation latérale de 0,45 % de la masse appliquée pour l'isoproturon. Il n'est cependant pas possible de déterminer la part de cette exportation attribuable à l'écoulement latéral de subsurface ou au ruissellement. Malgré cette limitation ces travaux ont également montré plusieurs points intéressants : chaque pesticide a pu être mesuré dans l'écoulement capté (ruissellement plus écoulement latéral) en dépit de leurs caractéristiques de rétention variées. De plus, la variation des exportations, lors des évènements, était globalement proportionnelle aux volumes d'écoulements liés, ainsi qu'à la période séparant les évènements des applications. Ces exportations ainsi que les

concentrations maximales des pesticides se sont avérées en cohérence avec les propriétés de rétention de ces derniers.

Cette étude a été suivie de peu par celle de Johnson *et al.* (1996), également effectuée au Royaume-Uni, dans un contexte de culture de blé d'hiver sur sol argileux lourd drainé et moyennement pentu (5 à 10 %), mais sans rupture de perméabilité apparente rapportée. L'expérimentation était similaire à celle de Brown *et al.* (1995), les différences consistant en la séparation de la mesure de l'écoulement latérale de celle du ruissellement (le drainage était également suivi), et en une stratégie de suivi (de prélèvements et de mesure) d'une fréquence de trente minutes pour l'écoulement latéral. **Parmi les trois voies d'écoulement suivies, l'écoulement latéral de subsurface constituait celle où les concentrations étaient les plus faibles**. Johnson et ses co-auteurs ont expliqué ce résultat par l'influence de la rétention lors du cheminement latéral. Ils ont rapporté des **pertes en isoproturon de 0,05 % et 0,001 %** de la quantité appliquée lors de deux évènements, le premier 27 j après application, et le deuxième 75 j après. **Ces pertes représentaient alors 22 % et 7,6 % des pertes par l'ensemble des voies de transfert de chacun de ces évènements**, et une part de 31,5 % et 13 % du volume d'eau sortant (ruissellement, écoulement latéral et drainage). Ces résultats indiquent que **la durée séparant l'application de pesticides et les évènements pluvieux pourrait avoir une influence sur leur exportation par l'écoulement latéral.** 

Plus tard, au sud-est de la plaine côtière de Géorgie aux États-Unis, Truman *et al.* (1998) se sont penchés sur le cas d'un sol sableux moyennement pentu (0 à 8 %) à rupture de perméabilité peu profonde (30 à 45 cm). Le sol était utilisé pour la culture de maïs doux et d'un hybride du mil à chandelle. Leur suivi a englobé six applications de phénamiphos sur une période de trois ans. Leur instrumentation a permis de suivre, sur une parcelle isolée hydrauliquement, les transferts du phénamiphos et de deux de ses métabolites, dans le ruissellement et dans les écoulements latéraux, suivant une stratégie de prélèvement quotidienne. Leurs résultats ont montré que **6,2 % de la quantité de phénamiphos totale (métabolites inclus) appliquée avaient été exportés par l'écoulement latéral sur la période de trois ans. En analysant plus finement ces résultats, on peut remarquer que l'exportation par l'écoulement latéral de proche surface était très variable d'une année à l'autre. On constate aussi qu'une exportation de <b>5,6 % de la quantité totale de phénamiphos appliqué s'est en réalité produite en seulement deux mois**. Il n'est en revanche pas possible de discerner un facteur hydrologique particulier qui aurait pu expliquer cette exportation remarquable.

Dans la même région que l'étude précédente, Potter *et al.* (2015) ont récemment proposé une étude de l'impact de l'agriculture de conservation sur le transfert latéral de pesticides en proche surface sur un sol de texture et de pente (3 à 4 %) similaire à celui de l'étude de Truman *et al.* (1998). L'agriculture de conservation consiste à laisser en place les résidus des plantes récoltées plutôt que de labourer le sol pour les enterrer. Cette technique a en partie pour but de diminuer le transfert de sol érodé dans le ruissellement, mais également d'intrants chimiques dont les pesticides, en favorisant l'infiltration. En ayant recours à un suivi sur onze années, Potter *et al.* (2015) ont montré que cette technique culturale diminuait l'exportation globale (écoulement latéral plus ruissellement) de fluometuron et de DMF (son métabolite) d'une valeur totale de 1,13 % à 0,63 %. Elle augmentait dans le même temps les exportations par les transferts latéraux en proche surface d'une valeur totale de 0,13 % à 0,32 %. Le suivi portait sur trois parcelles en agriculture de conservation et trois parcelles labourées. Aucune corrélation significative n'a été mise en évidence entre les concentrations des deux substances et la durée séparant les prélèvements de l'application, ni la durée depuis le début de l'écoulement. Seule une relation linéaire positive et faible (coefficient de corrélation de 0,03 à 0,29) entre les

## concentrations journalières de fluometuron et de DMF et l'écoulement journalier pour les deux types de pratiques a été relevée par Potter et ses co-auteurs.

Une série de travaux en Thaïlande du nord (Kahl et al., 2007, 2008; Sangchan et al., 2012) a en partie porté sur le transfert latéral de pesticides sur un bassin versant constitué de sols pentus (36 % en moyenne), argilo-limoneux, peu profonds (environ 1 m), sur socle granitique et possédant un réseau macroporal développé. Dans la première étude, Kahl et al. (2007) ont utilisé un système de lysimètres à mèches plaqués verticalement contre le profil de sol amont d'une tranchée pour mesurer le transfert macroporal se produisant sur un verger de litchis. Les écoulements collectés étaient récupérés tous les un à deux jours, et ont révélé la détection simultanée de traceurs et pesticides injectés à différentes distances en amont (1,5 m et 3 m) et transférés par l'écoulement latéral, lors d'expériences de traçage. Kahl et ses co-auteurs ont ainsi mis en lumière l'occurrence de transferts rapides macroporaux, ainsi que l'influence des propriétés des substances lors du transfert dans ce sol. Dans leur interprétation, le caractère simultané de la récupération est discutable eut égard au pas de temps de suivi utilisé. Cependant, le caractère préférentiel des écoulements récupérés est confirmé si l'on se penche sur leurs analyses de sol, qui montrent un très faible déplacement du panache matriciel des pesticides autour de leurs points d'application. Dans les études suivantes, Kahl et al. (2008) et Sangchan et al. (2012) se sont respectivement concentrés sur l'échelle du versant et du bassin versant. Aucune de ces deux études n'a mesuré directement les transferts latéraux. Elles se sont plutôt intéressées à les déduire en se fondant sur la dynamique temporelle des concentrations en pesticides dans le débit du cours d'eau en réponse à des pluies. En analysant les corrélations croisées entre le signal pluvial, le débit du cours d'eau et ses concentrations en pesticides, ils ont inféré l'existence d'un transfert par ruissellement lors de la montée du débit, puis celle de transferts latéraux préférentiels sporadiques lors de la récession et, enfin, un relargage diffus en situation de débit de base. Ils ont attribué ce relarguage à un stockage souterrain à long terme des pesticides. Ces travaux ont, eux aussi, mis en évidence l'importance des propriétés de rétention des pesticides sur leur transfert latéral préférentiel.

Le Tableau 1 récapitule les taux d'exportation de pesticides qui ont pu être rapportés dans les écoulements latéraux en proche surface selon les différents contextes évoqués avant. Il montre que ceux-ci semblent plus importants dans les cas de sols plus pentus et présentant un ratio de perméabilité à la rupture élevé.

Tableau 1 : caractéristiques du sol et du suivi provenant des études du transfert latéral de pesticides en proche surface lorsqu'elles offrent des mesures du taux d'exportation. \* : données calculées à partir de (Bosch *et al.*, 2012)

	Durée étude	Pesticide	$K_s$ horizon conducteur	K <sub>s</sub> horizon restrictif	Ratio des K <sub>s</sub>	Pente	Export
Truman 1998	3 ans	Phénamiphos et 2 métabolites	0,083 m.h <sup>-1</sup>	0,0018 m.h <sup>-1</sup>	46	4 %	6,2 %
Brown 1995	2 ans	Isoproturon	0,0125 m.h <sup>-1</sup>	0,00028 m.h <sup>-1</sup>	44	2 %	0,45 %
Potter 2015	11 ans	Fluometuron et 1 métabolite	0,53 m.h <sup>-1*</sup>	0,12 m.h <sup>-1*</sup>	4.4	3,5 %	0,13-0,32 %
Johnson 1996	2 pluies	Isoproturon	Pas de rupti	$\approx 1$	7,5 %	0,001-0,05 %	

Notons enfin que l'occurrence de transferts latéraux préférentiels de pesticides a uniquement été relevée dans l'étude de Kahl *et al.* (2007). Plusieurs éléments du contexte de cette étude expliquent probablement leur occurrence, par rapport aux autres sites évoqués :

- la culture des litchis est pérenne et peut donc présenter un grand développement racinaire. Or, on sait que le réseau racinaire peut favoriser les écoulements préférentiels ;
- le climat, relativement humide, et la pluviométrie, élevée, peuvent provoquer une augmentation de la macroporosité par érosion des macropores déjà existants (Terajima *et al.*, 2000; Tang *et al.*, 2012b; Beven et Germann, 2013);
- les pentes sont élevées à très élevées (17 à 70 %), ce qui peut favoriser les écoulements latéraux de manière générale, et donc augmenter la capacité d'érosion et de développement des macropores. Ce phénomène peut être exacerbé dans les sols comprenant une fraction granulométrique fine suffisante pour assurer la cohésion du macropore et ainsi éviter qu'il ne s'effondre sur lui-même (Beven et Germann, 1982). Or, le sol de cette étude possède une fraction argileuse importante.

## 4.2. Bilan des connaissances et des lacunes relatives aux transferts latéraux de pesticides

La bibliographie sur les transferts latéraux de pesticides nous a permis de relever **des classes de pentes de sols** pour lesquels des transferts latéraux de pesticides ont été observés :

- pour les milieux à pente faible, inférieures à 10 %, les publications existantes offrent un premier cadre de contextes agro-pédo-climatiques variés (Brown *et al.*, 1995; Johnson *et al.*, 1996; Truman *et al.*, 1998; Potter *et al.*, 2015) ;
- <u>pour les milieux à pente modérée à forte</u> supérieure à 10 %, il n'existe qu'une seule publication proposant une mesure des transferts latéraux de pesticides (Kahl *et al.*, 2007).

Un lien entre les propriétés de rétention des substances et les concentrations et/ou les masses de ces pesticides dans les écoulements latéraux, qu'ils soient préférentiels ou non, a été observé dans

différents contextes. Notons ici que selon ces contextes, le taux d'exportation des pesticides appliqués varie entre 0,001 % à 6,2 % de la masse appliquée. L'hétérogénéité des expérimentations et des contextes ne permet pas de déterminer de manière décisive le déterminisme auquel pourraient répondre ces taux d'exportations. Nous suspectons cependant un lien avec la « puissance » de la rupture de perméabilité ainsi que sa pente.

Plusieurs autres propriétés n'ont pu être identifiées que dans des travaux uniques :

- la relation positive entre la masse de pesticides exportée par l'écoulement latéral et le volume de celui-ci ;
- la relation positive et faible entre les concentrations journalières de pesticides dans l'écoulement latéral et son volume journalier ;
- la relation négative entre la masse exportée par l'écoulement latéral lors d'un évènement et la durée séparant cet évènement et l'application du pesticide considéré ;
- le fait de favoriser l'infiltration de l'eau de pluie directement sur le sol des parcelles (ici, par l'agriculture de conservation), semble diminuer l'exportation globale des pesticides appliqués par ruissellement et transfert latéral, mais augmenter la part de cette exportation par l'écoulement latéral seul.

En confrontant ces résultats avec les hypothèses émises lors de l'analyse du corpus de connaissances issues des études hydrologiques (récapitulées dans la partie 3.3.3), nous notons certaines cohérences :

- il est confirmé que des pesticides sont transférés latéralement par les écoulements matriciels. D'après les bilans recueillis, l'amplitude du transfert est variable mais celui-ci est généralement assez « faible » car inférieur à 1 % de la masse appliquée (dans trois études parmi quatre) ;
- il a aussi été observé que des pesticides peuvent être transférés latéralement par des macropores sur au moins 3 m de distance en moins de 12 h (Kahl *et al.*, 2007) dans un cas de forte pente.

Toutefois, il apparaît aussi que la littérature sur le transfert des pesticides dans les écoulements latéraux de subsurface est actuellement insuffisante pour conforter pleinement ces hypothèses, et plus largement, celles émises précédemment quant aux processus hydrologiques aux facteurs clés associés. Nous pointons notamment les faiblesses suivantes :

- les travaux sur les transferts latéraux préférentiels :
  - 0 ne portent que sur un unique site d'étude ;
  - concernent des conditions expérimentales de traçage qui ne correspondent pas à une situation d'application agricole usuelle ;
  - ont fait appel à une instrumentation ne permettant pas toujours de rendre compte du transfert matriciel, et n'ont donc pas offert l'opportunité de comparer les flux liés à ces deux composantes de l'écoulement ;
- les effets potentiels de la connectivité hydrique des versants n'ont été abordés par aucune étude ;
- aucun des travaux portant sur les transferts latéraux de pesticide n'a analysé l'impact sur les transferts latéraux des relations de seuil entre – les conditions d'humidité initiale du sol, le volume de pluie et les volumes d'écoulements latéraux – que ce soit en termes de flux ou de concentrations.
Nous remarquons également que certaines situations topographiques, pédologiques et culturales ne sont pratiquement pas représentées parmi les sites étudiés :

- le cas des pentes moyennes à fortes, supérieures à 10 %, pour toutes les classes de ratio de rupture de perméabilité ;
- les cas de cultures pérennes, pour mieux comprendre l'impact du réseau racinaire ;
- des contextes pédologiques plus variés, qui permettraient de mieux cerner l'impact de la texture, et du taux de matière organique de l'horizon conducteur de l'écoulement latéral, sur les transferts de pesticide s'y produisant.

Nous soulignons enfin que le corpus bibliographique d'hydrologie montre indirectement que la question des écoulements latéraux de proche surface est complexe. Même le fonctionnement (vis-à-vis des écoulements latéraux) des sites historiques abondamment équipés, et sujets de nombreux suivis et études, par traçages, excavations, modélisations et par d'autres méthodes de recherche, n'est toujours pas complètement élucidé. Il est donc important de faire preuve d'humilité vis-à-vis de notre compréhension des écoulements latéraux. Si l'on se positionne sur un versant et que l'on observe un écoulement latéral, dans une tranchée par exemple, la question « D'où vient cette eau ? », d'apparence simple, n'a rien de trivial. Également, la très grande variabilité spatiale et temporelle de l'écoulement latéral implique d'être vigilant quant à la représentativité des observations locales, et donc de rester prudent lors des interpolations et extrapolations, en particulier dans les versants à macroporosité élevée ainsi que dans les cas où la rupture de perméabilité présente une topographie complexe. C'est donc avec discernement et modestie que nous définissons, dans la partie suivante, les pistes de recherche et les objectifs associés que nous nous proposons de développer dans cette thèse.

# 5. Objectifs et démarche de la thèse

# 5.1. Objectif global et objectifs spécifiques

On rappelle que **l'objectif global** de la thèse est d'apporter des éléments de compréhension et de quantification, de la dynamique et des masses de pesticides pouvant être transférées par les écoulements latéraux de proche surface, en milieu agricole pentu.

L'analyse bibliographique précédente justifie ce choix puisqu'elle a montré que les contextes de versants à pentes modérées à fortes sont les plus lacunaires quant aux connaissances sur les transferts latéraux de pesticides en proche surface. Or, la connaissance du comportement et des transferts des pesticides dans de tels contextes représente un enjeu important puisque, d'une part, ce sont des contextes qui semblent pouvoir représenter un cadre propice à ces transferts, et, d'autre part, ces contextes pourraient concerner une gamme non négligeable de sols agricoles (Hardie *et al.*, 2012; Tang *et al.*, 2012b). Dans ce sens, et en considérant les principales limites relevées dans la partie bibliographique précédente, **les objectifs spécifiques** de ce travail de thèse sont les suivants :

- Acquérir des données d'observation sur les flux latéraux de pesticides en proche surface, se produisant dans un contexte agro-pédo-climatique pertinent tel que défini précédemment (pente, rupture de perméabilité à faible profondeur, culture pérenne, usage de pesticides), dans des conditions réelles d'exploitation agricoles ;
- Déterminer la part des flux que ce vecteur représente par rapport au flux généré par le transfert par ruissellement. Le ruissellement a été choisi comme point de comparaison en raison de son importance majeure dans les contextes de versants agricoles pentus ;

3. Identifier les facteurs exerçant une influence forte sur le transfert, comme les propriétés physico-chimiques des molécules ou les caractéristiques hydriques propices au transfert latéral (pluviométrie, humidité du sol, type de cheminement latéral préférentiel ou matriciel) ;

# 5.2. Démarche adoptée

Compte tenu des objectifs, la démarche globale mise en œuvre est majoritairement expérimentale. Elle consiste en la mise en œuvre d'un suivi des transferts de produits phytosanitaires par des écoulements latéraux de faible profondeur, à l'échelle d'un versant cultivé, a priori propice à ce type de processus, sur deux saisons culturales consécutives.

### 5.2.1. Stratégie globale

Dans la littérature, nous avons relevé plusieurs types d'instrumentation mises en œuvre pour le suivi des écoulements latéraux de proche surface : des réseaux de piézomètres, d'humidimètres et/ou de tensiomètres, dispersés dans l'espace, et des tranchées. Afin d'atteindre l'objectif de mesure des flux latéraux de pesticides, nous avons décidé d'avoir recours à une tranchée de quelques mètres de long plutôt qu'à un réseau piézométrique. En effet, même si une tranchée permet la mesure des flux latéraux de pesticides produits par une zone plutôt restreinte si on la compare à la couverture spatiale que peut offrir un réseau piézométrique, elle présente l'avantage de mesurer les flux de manière directe, ce qu'un réseau piézométrique ne permet pas. Par ailleurs, on suspecte que le suivi piézométrique est moins pertinent pour rendre compte de possibles transferts préférentiels, de par la nature ponctuelle de chaque piézomètre.

En cohérence avec les trois principaux objectifs visés, les choix suivants ont été faits :

- afin d'explorer au mieux la variabilité interannuelle des flux et leur dynamique, nous avons choisi de les suivre de manière continue sur deux années. Enfin, dans le but d'obtenir une mesure des flux qui soit la plus représentative possible, nous avons opté pour leur caractérisation à une résolution temporelle fine, inférieure à la durée d'un évènement ;
- Afin de remplir le deuxième objectif spécifique de la thèse, qui est de pouvoir comparer les exportations latérales de proche surface aux exportations par ruissellement, la démarche adoptée est de mesurer le ruissellement produit sur le même site que celui utilisé pour la mesure du transfert latéral. Pour ce faire, nous avons choisi de suivre le ruissellement sur la même durée et avec le même pas de temps que le transfert latéral ;
- l'identification des facteurs clés influençant le transfert nécessite, tout d'abord, de déterminer un ensemble pertinent de variables descriptives de l'état du système étudié, et qui pourraient, a priori, permettre d'expliquer les flux latéraux mesurés. Nous avons choisi de suivre les variables mises en avant dans la littérature qui permettent d'expliquer le plus souvent les flux latéraux hydriques et les flux de pesticides, qu'elles soient de nature hydrologique ou descriptives du comportement des substances. Ainsi, les variables supposées déterminer le fonctionnement sont la pluviométrie (volume, intensité), le degré de connectivité latérale du versant, et l'humidité du sol. Les variables liées aux substances sont leur coefficient d'adsorption, leur demi-vie de dissipation au champ, et leur(s) date(s) d'application. En ce qui concerne cette dernière liste de variables (vues comme des variables potentiellement explicatives des flux), nous avons opté pour le suivi d'une gamme de pesticides aux propriétés physico-chimiques variées afin de pouvoir discriminer leurs effets respectifs sur leur transfert.

Nous présentons, ci-après, les principaux éléments qui ont conduit aux choix méthodologiques sur lesquels s'appuie cette thèse, aussi bien en termes de sélection du site d'étude que d'instrumentation et de définition des stratégies de suivi et d'analyse des résultats. Ces aspects sont ensuite justifiés et décrits plus en détail dans le Chapitre II de matériel et méthodes.

# 5.2.2. Choix d'un contexte, d'un site

Compte tenu des objectifs visés, nous avons recherché une zone d'étude présentant si possible l'ensemble des caractéristiques suivantes, identifiées précédemment comme étant faiblement représentées au sein de la bibliographie :

- une topographie de pente supérieure à 10 % ;
- une rupture de perméabilité à faible profondeur ;
- une culture pérenne, afin de pouvoir conserver l'instrumentation en place, et pour explorer l'effet des racines sur de possibles écoulements préférentiels ;
- une culture exploitée selon un modèle conventionnel faisant appel à l'usage de pesticides.

Dans ce sens, le contexte agro-pédo-climatique du Nord Beaujolais, et, plus particulièrement, le bassin versant de la Morcille, a été identifié comme pertinent. En effet, cette zone est caractérisée par de nombreux coteaux viticoles, répondant ainsi aux critères agricoles et topographiques voulus. De plus, il présente, à faible profondeur, soit un socle granitique, soit un changement de texture dû à la présence d'un horizon argileux, ce qui implique une rupture de perméabilité. Enfin, la Morcille est un cours d'eau contaminé de manière avérée par les pesticides, aussi bien en termes de pics de contamination que de contamination chronique : ceci montre que des voies de transfert depuis les parcelles vers la Morcille sont actives, dont, potentiellement, des voies latérales à faible profondeur, causées par les ruptures de perméabilité. Au sein de ce contexte, nous avons sélectionné un site d'étude de 0,6 ha correspondant à une portion de versant viticole, et dont les caractéristiques correspondent aux critères de pente et de rupture de perméabilité souhaités.

## 5.2.3. Choix d'une instrumentation et d'une stratégie de suivi

Afin de mieux cerner le fonctionnement général de ce site et confirmer sa pertinence pour répondre aux objectifs visés, dans ce contexte, nous avons tout d'abord entrepris une caractérisation préliminaire : pédologique, à l'aide d'une campagne de sondages ; et hydrologique, en ayant recours à un réseau piézométrique. Ces premiers résultats étant concluants (rupture de perméabilité confirmée et effective, présence de pesticides dans l'écoulement latéral), nous avons complété l'instrumentation afin de répondre au mieux aux critères de mesure souhaités qui portent sur la caractérisation des flux de pesticides :

- <u>Mesure directe des flux latéraux :</u> comme déjà évoqué, nous avons opté pour une tranchée permettant leur collecte, leur prélèvement, et la mesure du débit d'écoulement ;
- <u>Mesure du ruissellement :</u> cette voie de transfert a été suivie à l'aide d'un canal Venturi pour mesurer le débit du ruissellement produit par une part de la superficie du site, ainsi qu'un prélèvement automatique de cet écoulement ;
- <u>Mesure continue sur une période longue (2014-2015) :</u> étant donné l'étendue de la période de suivi visée et la dynamique rapide des écoulements suspectés, un suivi automatisé au maximum nous a semblé indispensable. Cette automatisation se traduit par l'utilisation d'instruments

permettant l'enregistrement des débits d'écoulement, ainsi que par l'usage de préleveurs automatiques d'échantillons ;

- <u>Représentativité des flux à une résolution fine :</u> pour répondre à cet objectif, le suivi que nous avons développé s'appuie sur un asservissement des prélèvements automatisés aux volumes passés mesurés dans les différentes voies d'écoulement suivies. Ce type d'asservissement se traduit par le déclenchement d'un prélèvement à chaque fois qu'un certain volume cumulé a été mesuré dans une voie d'écoulement. Ce genre de stratégie permet d'obtenir un calcul des flux de substances largement plus représentatif qu'une stratégie de prélèvement à pas de temps fixe, d'autant plus lorsque la voie d'écoulement suivi s'avère très variable en termes de débit et de concentrations ;
- <u>Fiabilité analytique :</u> afin de quantifier les gammes de concentrations en pesticides de nos échantillons, il est nécessaire de se baser sur une méthode analytique fiable, robuste et efficace. Nous avons opté pour la chromatographie liquide à ultra haute performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem, ainsi que pour la pré-concentration de nos échantillons par extraction sur phase solide ; ces aspects étant pris en charge par le Laboratoire de Chimie des Milieux Aquatiques d'Irstea.

Pour répondre à notre objectif d'identifier les facteurs clés déterminant les flux, nous avons déployé un certain nombre d'instruments supplémentaires. Afin de rester cohérents en termes d'échelle et de résolution, il nous est apparu important que la mesure de ces variables réponde aux exigences d'automatisation et de finesse de résolution énoncées précédemment :

- <u>Variables pluviométriques :</u> le suivi de la pluie a été effectué à l'aide d'un pluviomètre à auget connecté à la centrale d'acquisition ;
- <u>Connectivité latérale du versant :</u> pour cette caractérisation, nous nous sommes appuyés sur la mesure des niveaux d'eau dans le réseau piézométrique en place, et nous l'avons complété afin de couvrir un espace plus important. L'automatisation de ce suivi a nécessité l'usage d'un ensemble de sondes autonomes de mesure et d'enregistrement de la hauteur d'eau ;
- <u>Humidité du sol</u>: comme nous l'expliquons dans le Chapitre II, nous avons choisi de ne faire appel ni à des humidimètres, ni à des tensiomètres pour le suivi des écoulements latéraux. Ce choix a été motivé par des aspects techniques, mais aussi en raison des nombreuses difficultés rencontrées lors de leur usage par les membres de l'équipe Pollutions Diffuses ((Lacas, 2005) par exemple). Afin d'avoir une estimation de l'état d'humidité du sol, nous avons utilisé un indice la reflétant indirectement, et de manière grossière, basé sur la durée depuis laquelle l'écoulement latéral s'est tari.

La description détaillée du choix du site, de l'instrumentation, et des stratégies de suivi en conditions agricoles réelles fait l'objet du Chapitre II de ce manuscrit.

## 5.2.4. Caractérisation des transferts en conditions agricoles réelles

Pour l'exploitation des résultats du suivi, nous avons souhaité procéder en deux temps : en nous focalisant tout d'abord sur les écoulements hydriques, afin de mettre en lumière les facteurs clé contrôlant leur déclenchement et leur amplitude, puis sur les transferts de pesticides, pour, là encore, tenter d'identifier les variables permettant d'expliquer les flux observés. Dans les deux cas, nous avons opté pour une analyse des transferts à différentes échelles temporelles : 1) la saison, pour investiguer l'influence du

climat du Beaujolais, et 2) des évènements, afin d'analyser plus finement le rôle des variables hydrologiques.

#### 5.2.5. Caractérisation des transferts en conditions contrôlées : le traçage

La caractérisation des transferts en conditions agricoles réelles présente plusieurs limitations, intrinsèquement liées à la nature de ce type de suivi. Premièrement, les pesticides n'étant pas appliqués au même moment ni dans les mêmes quantités, les types d'évènements pluvieux consécutifs à l'application des substances sont variables selon les substances, et il n'est donc pas toujours possible de proprement décorréler les effets des variables explicatives hydrologiques et celles liées aux propriétés ou aux dates d'application des substances. Deuxièmement, le suivi en conditions agricoles réelles implique qu'avant que les pesticides ne soient transférés latéralement et interceptés par la tranchée, ils subissent une première étape de transfert vertical dans le profil de sol. Or, compte tenu du peu de connaissances relatives aux transferts latéraux à ce jour, il nous a semblé important de tenter d'isoler leur effet sur la restitution des substances. Troisièmement, le suivi en conditions agricoles réelles nous a mené à suspecter l'occurrence d'écoulements et de transferts préférentiels.

Afin de compléter les résultats du suivi en conditions naturelles, il nous a donc semblé intéressant d'effectuer un traçage en conditions semi-contrôlées afin de mieux cerner les différentes composantes de ces écoulements et transferts latéraux sur notre site, ainsi que leurs facteurs de contrôle.

Cette expérimentation a été définie de telle sorte qu'elle réponde aux attentes suivantes :

- <u>Court-circuiter la composante initiale verticale du transfert :</u> la méthode développée a consisté en l'excavation d'une tranchée, dite d'injection, en amont de la tranchée d'interception, afin d'introduire les produits du traçage directement dans la zone saturée qui se développe au-dessus de la rupture de perméabilité ;
- <u>Tracer les cheminements des écoulements latéraux :</u> pour ce faire, nous avons utilisé un traceur de l'eau. L'exploration des cheminements de l'écoulement s'est faite en complétant l'instrumentation avec l'ajout d'un réseau piézométrique supplémentaire au sein de la zone définie entre les deux tranchées (injection et interception) de manière suffisamment dense pour permettre le suivi du panache du traceur. Nous avons également mis en œuvre, lors du traçage, une stratégie de suivi du panache spatialement et temporellement fine;
- <u>Explorer l'effet des propriétés des substances :</u> l'identification de l'effet des propriétés des substances s'est appuyée sur l'analyse de la restitution, dans la tranchée d'interception, de cinq pesticides aux propriétés physico-chimiques variées, injectés dans la tranchée d'injection simultanément à l'injection du traceur de l'eau ;

Comme il n'a pas été possible, pour des raisons techniques, d'effectuer ce traçage en conditions hydriques forcées, nous avons choisi de le mettre en œuvre lors de la saison la plus humide du Nord Beaujolais sur une durée d'environ six mois afin de rendre compte de la restitution des substances sur la durée.

L'analyse des résultats du traçage a montré certaines limitations, comme la difficulté de décorréler les effets potentiellement croisés des processus d'adsorption et de dégradation affectant les pesticides transférés lors du traçage. Afin de tester nos hypothèses d'interprétation, nous avons choisi d'adopter une approche complémentaire de modélisation basée sur une description mécaniste des processus d'écoulement et de transfert. Ainsi, nous avons choisi d'utiliser un modèle à base physique, en concentrant la simulation sur les premiers temps du traçage et en privilégiant le développement de scénarios de référence basés sur des paramètres issus de mesures de terrain ou de laboratoire. Globalement, nous avons procédé par étapes successives, en simulant en premier lieu l'hydrodynamique mesurée, puis le transfert de soluté pour finir avec la simulation du transfert de pesticides aux caractéristiques différenciées.

La partie de l'instrumentation utilisée lors du traçage ainsi que lors du suivi en conditions réelles est décrite dans le Chapitre II. L'instrumentation et la stratégie de suivi spécifiques au traçage, ainsi que les résultats expérimentaux et leur analyse, font l'objet d'un article correspondant à la première partie du Chapitre IV. La modélisation du traçage constitue la seconde partie du Chapitre IV.

Enfin, dans le Chapitre V, nous proposons une synthèse de l'ensemble des résultats en mettant en évidence la complémentarité des approches développées. Nous exposons également les limites de l'instrumentation mise en œuvre et les pistes d'amélioration possibles. Enfin, nous explicitons les implications opérationnelles de nos résultats avant de conclure en proposant les perspectives de recherche qui nous semblent les plus adaptées.

# Chapitre II : Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous présentons le bassin versant viticole de la Morcille avant de mettre en avant son intérêt pour atteindre les objectifs visés. Nous détaillons ensuite les matériels et méthodes puis les méthodes et stratégies mises en œuvre pour y répondre. Comme évoqué précédemment, les points spécifiques méthodologiques et instrumentaux mis en œuvre pour l'expérimentation de traçage sont exposés en détail dans le Chapitre IV. Nous en proposons cependant une courte synthèse dans ce chapitre. Enfin, nous décrivons les méthodes analytiques utilisées pour quantifier les concentrations en pesticides des différents échantillons prélevés.

# 1. Présentation du bassin versant de la Morcille, choix du site d'étude

# 1.1. Présentation générale

Le bassin versant de la Morcille est un site expérimental du Cemagref depuis 1986 : il a été choisi, à l'origine, du fait de sa problématique viticole porteuse de forts enjeux sanitaires et environnementaux liés au recours important aux pesticides. Ce bassin versant se situe dans le département du Rhône, et plus précisément dans le nord du Beaujolais, sur la commune de Villié-Morgon (Figure 17 et Figure 18).



Figure 17 : à gauche, carte situation du bassin versant de l'Ardière dans le département du Rhône. À droite, carte de situation du sous-bassin versant de la Morcille dans le bassin versant de l'Ardière

La superficie du bassin versant est d'environ 8 km<sup>2</sup>, son altitude varie entre 200 à 700 m NGF et les versants sont abrupts et convexes.

Le climat est tempéré, mais les saisons sont assez contrastées en raison des différentes influences climatiques. L'hiver est caractérisé par des pluies plutôt régulières, tandis que l'influence méditerranéenne estivale est propice aux orages intenses. L'influence continentale peut provoquer des périodes froides et sèches en hiver, contrastant fortement avec les étés très chauds, tandis que l'influence océanique régule généralement la température aux mi-saisons.



Figure 18 : photographie du bassin versant de la Morcille vu de l'amont. Au centre : talweg de la Morcille

Le bassin repose sur un socle granitique porphyroïde à biotite qui s'altère en arène, puis en sables grossiers (BRGM, 1982; Van den Bogaert, 2011). Les sols du versant ont fait l'objet de plusieurs travaux de cartographie et de caractérisation (Giraud, 2009; Frésard, 2010; Van den Bogaert, 2011). Le bassin a ainsi été divisé en trois Unités Cartographiques de Sols (UCS) illustrées par la Figure 19. L'UCS 1 correspond à des sols sableux sur altérite, l'UCS 2 à des sols à horizon argileux peu profond, et l'UCS 3 à des sols de thalweg et de bas de pente. Les caractéristiques des UCS sont présentées dans l'Annexe A.



Figure 19 : à gauche, carte d'occupation des sols, source IGN, issue de Escot (2005). À droite, unités cartographiques de sols, d'après Van den Bogaert (2011)

L'activité viticole est très présente avec une occupation en vignes d'environ 70 % de la surface totale du bassin, et principalement localisée sur les hauteurs et les pentes de versant, plus rarement dans les zones aval occupées par l'UCS 3, trop humides et trop peu ensoleillées.

Les pentes importantes, le sol peu cohésif et le climat estival souvent orageux de ce bassin versant impliquent un risque érosif important. Afin de diminuer l'effet de l'érosion, des fossés intra-parcellaires en travers de la pente, appelés rases, récupèrent le ruissellement. Les rases sont connectées à un réseau de fossés, demi-buses, et buses, qui achemine à son tour le ruissellement collecté vers le cours d'eau. Alors que ce réseau est plutôt bénéfique pour la limitation de l'érosion, il joue au contraire un rôle d'accélérateur pour le transfert de pesticides par ruissellement.

Le bassin versant présente une nappe superficielle dans l'arène granitique (altérites), en relation étroite avec la Morcille, qu'elle alimente majoritairement (soutien en quasi-totalité du débit en étiage) (Orquevaux, 2010). Des petites nappes perchées, peu étendues et peu productives, sont également présentes. Leur présence s'explique par l'existence de sols plus profonds, qui correspondent à des poches ponctuelles d'altération du granite. Ces zones peuvent ainsi périodiquement se remplir d'eau, laquelle se retrouve ainsi stockée de manière éphémère, le temps qu'elle soit drainée naturellement vers la nappe d'accompagnement, par infiltration, et/ou par écoulement latéral de subsurface. Elles ne se développent que lorsque les conditions hydriques (pluies abondantes, faible évapotranspiration) sont favorables.

Plusieurs études antérieures ont montré que ce versant était particulièrement propice au transfert de pesticides vers le cours d'eau (Munoz, 1992; Lacas, 2005; Rabiet *et al.*, 2010). D'autres études supplémentaires ont notamment démontré que le transfert de pesticides par ruissellement est important sur ce bassin versant, qu'il peut générer des concentrations élevées en pesticides en régime de crue et engendrer un impact sur les écosystèmes aquatiques de la Morcille (Lacas, 2005; Lacas *et al.*, 2005; Boivin *et al.*, 2007; Montuelle *et al.*, 2010; Le Dréau *et al.*, 2015). Ces travaux ont également relevé que, malgré une rétention non négligeable des substances dans les premiers centimètres du sol d'une bande enherbée, l'infiltration des pesticides non retenus pouvait constituer un risque de contamination de la nappe sous-jacente et donc indirectement du cours d'eau en aval, par écoulement latéral au sein de la zone saturée.

Compte tenu de ces constats, et du fait de la relative représentativité du bassin versant de la Morcille vis-à-vis des bassins du Nord Beaujolais (SRAE Rhône-Alpes, 1987), ce bassin est aujourd'hui un site de référence dans le cadre de différents programmes de recherche et opérationnels :

- il fait partie des sites d'observation du Groupement d'Intérêt Scientifique d'Envirhônalp pour l'étude des risques des contaminations chroniques liées à l'activité humaine ;
- c'est un site atelier de la Zone Atelier du Bassin du Rhône visant l'étude des conséquences de l'anthropisation sur le fonctionnement des écosystèmes aquatiques en milieu agricole ;
- le Beaujolais a été classé « zone d'action prioritaire » de la Cellule Régionale d'Observation et de Prévention de la Pollution par les pesticides, et le site Morcille est un site pilote pour la mise en œuvre de diagnostics et de solutions correctives.

# 1.2. Intérêt d'étudier les transferts latéraux de faible profondeur sur le bassin versant de la Morcille

Les travaux de caractérisation pédologique cités précédemment ont montré que les sols peu profonds, reposant sur socle granitique ou sur couche d'argile (versant Ouest), peuvent être à l'origine d'écoulements latéraux (Figure 20). Ils présentent donc un risque de transfert latéral de pesticides.



Figure 20 : coupe schématique interprétative de l'organisation des horizons en bordure de plateau en rive droite. D'après Van den Bogaert (2011)

Dans la situation où un horizon argileux est présent à faible profondeur, le sol sus-jacent est généralement un horizon sableux à limono-sableux, ce qui induit donc la présence d'une rupture de perméabilité. Cette rupture provoque l'apparition de saturation, et la nappe perchée superficielle qui se développe en conditions humides semble s'écouler latéralement (Van den Bogaert, 2011 ; et étude de terrain d'étudiants d'AgroParisTech en 2007, communications personnelles). La visite sur le versant d'un pédologue (Pierre Curmi, Professeur à AgroSup Dijon) en Juin 2009 dans le cadre du stage de R. Giraud a permis d'avancer une explication pour la présence de l'horizon dit argileux. Ce dernier proviendrait d'un planosol issu d'une altération ancienne du granite ayant pu avoir lieu sous climat tropical. La présence de blocs émoussés de grande taille et de nature variée (grès, granite) serait expliquée par un colluvionnement marqué, ce qui rejoint les informations de la carte géologique indiquant que le site se trouve sur des alluvions résiduelles des épandages de piedmont. Dans le cas des sols sur altérite à socle peu profond, de nombreux indices laissent présager un fonctionnement latéral similaire, le socle présentant une perméabilité largement plus faibles que les horizons sableux sus-jacents. La géomorphologie des sols sur granite (UCS 1 et 3) s'avère être très variable en raison des zones de fracturation de ce dernier, comme le montre la Figure 21.



Figure 21 : schéma interprétatif de la morphologie de l'altérite en relation avec le processus d'altération préférentielle du granite. Tiré de Van den Bogaert (2011)

Les caractéristiques des sols évoquées ci-dessus mentionnent donc l'existence assez répandue, sur le bassin de la Morcille, de ruptures de perméabilité à faible profondeur, en lien, soit avec l'atteinte du socle granitique, soit avec la présence d'une couche de texture plus fine. Les caractéristiques agro-pédo-climatiques de ce bassin versant correspondent donc aux critères de choix que nous avons explicité pour l'atteinte de nos objectifs spécifiques.

La recherche d'un site d'étude au sein de ce bassin versant a débuté par une prospection menée en janvier 2012 par l'équipe « Pollutions diffuses » d'Irstea, en se basant notamment sur les observations antérieures de Frésard (2010) et de Van den Bogaert (2011). Les conditions suivantes ont été mises en avant pour le choix de ce site :

- privilégier les situations, fréquentes sur ce bassin, avec une pente importante supérieure à 10 % ;
- choisir une situation suffisamment représentative du bassin, mais qui ne soit pas trop complexe dans son fonctionnement. L'objectif est d'initier la mise en évidence et la quantification des transferts latéraux sur ce type de bassin versant dans des conditions expérimentales satisfaisantes pour bien rendre compte des processus étudiés. Dans ce sens, l'UCS 1 a été écartée en raison des très fortes hétérogénéités que peut présenter le toit du socle granitique (voir Figure 21). Le choix s'est donc porté sur l'UCS 2 puisqu'elle présente, elle aussi, des sols peu profonds, et une rupture de perméabilité ;
- dans un même souci de simplification, rechercher un site de géométrie de surface relativement homogène et plane ;
- pour faciliter le suivi des transferts en conditions agricoles réelles, choisir un site exploité par un seul viticulteur, ce qui permet de connaître et de suivre plus facilement son calendrier d'application de pesticides, et donc d'optimiser la stratégie de suivi ;
- pouvoir assez facilement définir les conditions à la limite du site : même si la notion de surface contributive est complexe en ce qui concerne les écoulements latéraux, il nous a semblé important que le site choisi soit déconnecté le plus possible des cheminements hydriques des parcelles voisines, et en particulier de celles pouvant se situer à l'amont.

# 2. Site d'étude choisi et caractérisation préliminaire

Le site choisi (Figure 22) correspond à une situation de sol sablo-limoneux caractérisé par une rupture texturale de perméabilité à faible profondeur. Il est typique des situations rencontrées en aval du plateau de la rive droite de la Morcille (zone en bleu sur la Figure 19).

Il se situe sur la parcelle de référence cadastrale 000 AD 32 à Villié-Morgon, et dont le centre est situé aux coordonnées (46°10'09,2"N ; 4°38'54,7"E). Le site est essentiellement occupé par une parcelle de vigne exploitée par M. Patrick Bouland pendant toute la durée de l'étude, de 2012 à 2015.



Figure 22 : photographie de la parcelle du site. Les éléments linéaires perpendiculaires à la pente sont des rases. Au centre de la photographie se situe une demi-buse récupérant le ruissellement de la partie de gauche de la parcelle. À droite et le long de la bande d'herbe de circulation se situe une autre buse récupérant le ruissellement de la partie de droite de la parcelle

# 2.1. Caractéristiques physiques de surface

La parcelle du site est équipée de plusieurs rases coupant la pente et se déversant soit dans la buse centrale, soit dans la buse côté nord (Figure 23). Les contours de la parcelle sont laissés enherbés pour assurer la circulation du tracteur lors des traitements phytosanitaires et lors des vendanges.

L'altitude sur le site varie de 390 m à 415 m NGF, la direction de la pente est Est-Nord-Est, et la topographie est illustrée dans la Figure 23. La vigne de cette parcelle est taillée en gobelets à une densité de un cep par mètre carré, sur une superficie de 100 m (sens de la pente) par 60 m (perpendiculairement à la pente). À l'aval de la parcelle, côté Nord-Est (en bas à droite sur la Figure 22) se situe un talus : comme évoqué précédemment, ce genre d'élément du paysage présente une surépaisseur de sol et une faible pente de surface, ce qui pourrait a priori, sous réserve de conditions hydriques favorables, générer l'existence d'une petite nappe perchée temporaire.



Figure 23 : à gauche, photographie aérienne de la parcelle. Les flèches en bleu clair illustrent l'écoulement des rases dans les deux buses. La buse d'évacuation finale est connectée à la Morcille. À droite, carte topographique de la parcelle.

La parcelle est isolée du ruissellement de surface pouvant provenir des deux parcelles en amont grâce à la buse située côté Nord. Le ruissellement provenant des parcelles voisines Nord et Sud est également canalisé par des rases et des buses, prévenant ainsi son entrée sur la parcelle.

Les écoulements latéraux amont sont restreints par un muret – talus végétalisé situé entre la parcelle du site et les deux parcelles amont. Comme nous le verrons ultérieurement, de très faibles flux entrants sont suspectés à ce niveau : de fait, aucune observation visuelle n'a pu faire état d'écoulements provenant de l'amont, et le piézomètre situé au plus proche de cette frontière est resté à sec pendant toute la durée du suivi.

# 2.2. Principales textures et horizons identifiés sur la parcelle

#### 2.2.1. Campagne de sondages et caractérisation de la texture

Une campagne de sondage à la tarière à main ainsi que l'ouverture de plusieurs fosses ont permis la reconnaissance du sol de la parcelle du site. Cette reconnaissance a révélé une certaine hétérogénéité sur la distribution spatiale des horizons et sur la nature des horizons. Dans le cadre de nos travaux, nous avons souhaité affiner la connaissance de la texture des sols, qui nous renseigne indirectement sur les caractéristiques hydrodynamiques des horizons de la parcelle. Des prélèvements de sol ont été effectués, représentant les différents types de sols observés lors de la campagne, et leur distribution granulométrique a été analysée. Deux méthodes d'analyse granulométriques ont été utilisées :

• l'analyse granulométrique par sédimentation X 31.107 effectuée par le laboratoire SAS d'Ardon, agréé (aujourd'hui « Aurea Agrosciences ») ;

• l'analyse granulométrique par tamisage puis diffraction laser. Une méthode analytique a été développée dans ce cadre lors du projet tuteuré de Clément Dutremble, en formation en alternance dans l'équipe Pollutions Diffuses en 2014 et co-encadré dans le cadre de cette thèse.

Lors de la validation de la méthode par diffraction laser, d'importants écarts ont été observés entre les résultats de cette méthode (Dutremble, 2014) et ceux obtenus par sédimentation (à gauche dans la Figure 24).



Figure 24 : triangles des textures de l'Aisne. À gauche, comparaison des mesures par sédimentation, par diffraction, et les résultats des mesures corrigés, pour les prélèvements analysés selon les deux méthodes. À droite, comparaison des mesures par diffraction et les résultats des mesures corrigées pour les prélèvements uniquement analysés par diffraction

Ces écarts proviennent des différences intrinsèques entre les deux méthodes et sont avant tout liés à une mauvaise différentiation des limons et des argiles par diffraction laser. Comme la méthode par sédimentation est la méthode d'analyse granulométrique de référence, les résultats par diffraction laser ont été corrigés en se basant sur les résultats des 22 prélèvements analysés avec les deux méthodes (à gauche dans la Figure 24). La teneur en sable corrigée est estimée par régression linéaire de la teneur en sables mesurée par sédimentation (R<sup>2</sup> de 0,95 et corrélation significative à 95 %). La teneur en argiles est estimée par régression linéaire multiple (voir équation (11)) à partir des teneurs en sables et en limons (R<sup>2</sup> de 0,94, corrélations significatives à 95 % avec les teneurs en sables et en limons). La teneur en limons corrigée est calculée en complétant les sables et les argiles. Les résultats corrigés sont visibles à droite dans la Figure 24.

$$Argiles = 0,9697 - 1,0037 \times Sables - 0,7325 \times Limons$$
 (11)

avec Argiles, Sables et Limons, les taux, respectivement, d'argiles, de sables et de limons.

À l'échelle du site, on remarque que la gamme des textures est assez large (Figure 25), allant des sables limoneux en surface, en subsurface et pour les altérites, composées de plus 60 % de sables, aux

limons argilo-sableux avec moins de 40 % de sables au niveau de l'horizon moins perméable, appelé horizon « argileux » dans la suite pour simplifier.



Figure 25 : textures des prélèvements de sol effectués sur le site

Les différentes textures intermédiaires sont également représentées. En plus du prélèvement d'échantillons pour analyse granulométrique, la texture des différents horizons rencontrés lors des sondages a subi une évaluation qualitative sensorielle. Ces estimations texturales ont ensuite été recoupées avec les mesures granulométriques afin d'harmoniser les observations, ce qui a permis de déterminer quatre classes texturales : les sables limoneux, les sables argileux, les limons sablo-argileux et les limons argilo-sableux (voir Figure 25). Plutôt que les limons sableux, les sables argileux, en raison d'un effectif de textures légèrement plus important pour cette classe. À ces 4 classes texturales distinctes a été ajoutée l'arène granitique, dont la texture est similaire à celle des sables limoneux, mais qui s'en distingue par la présence de sables grossiers, et dont la perméabilité serait proche de celle de l'horizon sablo-limoneux (Van den Bogaert, 2011). Même si sa mise en évidence à la tarière n'a pas été possible, la présence du socle a été inférée lorsque de l'altérite puis un refus sur des éléments grossiers étaient observés en profondeur.

La Figure 26 présente la toposéquence de la zone Nord de la parcelle. Tout d'abord, on constate que des sables limoneux occupent systématiquement les trente premiers centimètres sous la surface du sol. Dans la suite, on considèrera qu'une rupture texturale de perméabilité est franche lorsqu'un horizon de limons sablo-argileux ou argilo-sableux existe sous les sables limoneux de surface.



Figure 26 : toposéquence du versant, au niveau de la partie Nord, sur toute la longueur de la parcelle. L'exagération verticale est d'un facteur 3

Malgré l'hétérogénéité des séquences d'horizons, une rupture texturale de perméabilité franche existe à moins de 1 m de profondeur à l'amont (du sondage S32 à S16) et dans le tiers aval de la parcelle (de S4 à S2). En milieu de pente, les textures ne semblent pas montrer de variations très marquées (de S28 à S32). En revanche, la présence d'arènes granitiques et les refus à la tarière en profondeur (de 1 à 3 m) indiquent une diminution de la perméabilité.

# 2.2.2. Conséquence pour la localisation de la tranchée et caractérisation pédologiques fine du lieu choisi

Comme nous le verrons plus loin, c'est sur la zone avale évoquée ci-dessus que la tranchée d'interception des écoulements latéraux a été mise en place. Une caractérisation plus fine du sol de cette zone a donc été menée (Figure 27).



Figure 27 : fosse pédologique montrant le profil du sol en aval de la parcelle, quelques caractéristiques et éléments remarquables. Photographie prise le lendemain de l'ouverture de la fosse, après un évènement pluvieux : au fond de la fosse, dans l'horizon argileux, subsiste une flaque d'eau provoquée par les écoulements latéraux

Les principales caractéristiques de ces horizons sont présentées dans le Tableau 2.

	Épaisseur (cm)	Matière organique (%)	Porosité <sup>(1)</sup> (%)	Macroporosité	Structure	Autres	
Surface	5	1 à 1,4	41 ± 3,5	Troncs des ceps Galeries vers de terre	Granulaire poreuse fine	Peut présenter une fine croute de battance	
Transitio	n peu nette						
Proche surface	20 à 95	< 0,7	41 ± 3,5	Nombreuses racines vivantes et mortes de ceps Nombreuses galeries de vers de terre	Granulaire poreuse fine	Traces d'hydromorphie : départs légers de fer autour des racines, petits nodules de manganèse	

 Tableau 2 : principales caractéristiques des horizons rencontrés sur le site. (1) : en considérant une densité particulaire de 2,65 g.cm<sup>-3</sup>. (2) : seul deux sondages ont traversé l'horizon argileux

Transition très nette avec parfois présence de gros blocs émoussés allant jusqu'à plusieurs dizaines de centimètres de diamètre et étant de nature variée (grès, granite)

Argileux	100 à 200 <sup>(2)</sup>		36 ± 0,9	Peu de racines,	Cohérente	Traces d'hydromorphie :		
				principalement	résistante,	nombreuses, horizon		
		< 0.8		horizontales et à la	matériau	bariolé, rubéfié, taches		
		٥,0		transition	compact,	ocres, grises, concrétions		
				Peu de galeries de	ferme et	ferro-manganiques et		
				vers de terre	collant	calcaires		

Pour l'horizon de proche surface, la taille et la distribution des racines vivantes et mortes des ceps de vigne selon la profondeur est la suivante :

- jusqu'à 30 à 40 cm de profondeur : peu nombreuses, assez épaisses (de 0,5 à 1,5 cm de diamètre) et principalement verticales ;
- au-delà de 30 à 40 cm de profondeur : plus nombreuses, moins épaisses (de 0,2 à 1 cm de diamètre), et orientées verticalement et horizontalement ;
- à proximité de l'interface avec l'horizon argileux : peu épaisses (de 0,1 à 0,5 cm de diamètre) mais assez nombreuses et orientées horizontalement.

# 2.3. Caractéristiques hydrodynamiques des horizons étudiés

Plusieurs tests d'infiltrométrie ont été effectués sur la parcelle : à l'infiltromètre à charge variable ainsi qu'au double anneau de Müntz. Les méthodes utilisées sont celles proposées par Ankeny *et al.* (1991) et Reynolds et Elrick (1991) pour les essais à l'infiltromètre à charge variable, et celle de Smith et Mullins (1991) pour le double anneau de Müntz. Comme illustré par la Figure 28, des fosses ont été creusées pour des mesures de la perméabilité de l'horizon de surface et de proche surface et l'horizon argileux selon les deux méthodes évoquées. Des mesures complémentaires de la perméabilité de surface et de proche surface ont également été effectuées en d'autres points avec le double anneau uniquement.



Figure 28 : carte des lieux de la parcelle investigués à l'aide de tests d'infiltration

Les résultats de ces mesures sont résumés dans le Tableau 3. Plusieurs informations peuvent être relevées. Tout d'abord, on remarque que les perméabilités à saturation mesurées par le double anneau sont de 1,5 à 100 fois plus élevées que celles extrapolées à l'infiltromètre à charge variable. Les perméabilités à

saturation obtenues par le double anneau sont mesurées à l'aide d'une charge hydrique d'environ 3 cm, alors que celles obtenues par l'infiltromètre à charge variable sont extrapolées de mesures effectuées aux potentiels - 10 cm, - 3 cm et - 0,5 cm. Il est donc possible qu'une partie des plus larges macropores ne soit pas mobilisée par les mesures à l'infiltromètre à charge variable.

On observe que le rapport entre les perméabilités mesurées au double anneau et à l'infiltromètre à charge variable au sein des horizons de surface et de proche surface varie de 10 à 100, tandis qu'il varie de 1,5 à 10 pour l'horizon argileux. Ces mesures confortent donc les observations d'ordre pédologique de la partie précédente indiquant que les horizons de surface et de proche surface semblent présenter une plus grande hétérogénéité et une macroporosité plus importante que l'horizon argileux.

En ce qui concerne le rapport des perméabilités entre les horizons de surface et proche surface et l'horizon argileux, les mesures à l'infiltromètre à charge variable montrent un ratio de 2 à 15, et les mesures au double anneau un ratio de 30 à 200. Deux conséquences sont à tirer de ce constat : d'une part, on peut considérer qu'il existe bien une rupture de perméabilité entre l'horizon de proche surface et l'horizon argileux ; d'autre part, on suspecte que les macropores jouent un rôle non négligeable dans les transferts depuis la surface du sol jusqu'à la rupture de perméabilité.

 Tableau 3 : perméabilités à saturation mesurées au double anneau de Müntz et à l'infiltromètre à charge variable, pour les horizons de surface et de proche surface et pour l'horizon argileux

		Double	e anneau	Infiltromètre à		
Horizons de surface et de	7	Moyenne géométrique (n = 11)	0,11 m.h <sup>-1</sup>	Moyenne géométrique (n = 6)	0,0038 m.h <sup>-1</sup>	
proche		Min	0,025 m.h <sup>-1</sup>	Min	0,0023 m.h <sup>-1</sup>	
surface		Max	0,83 m.h <sup>-1</sup>	Max	0,008 m.h <sup>-1</sup>	
	à 200			× 10 à 100		à 15
Horizon	× 30	Moyenne géométrique (n = 2)	0,0016 m.h <sup>-1</sup>	Moyenne géométrique (n = 6)	0,00073 m.h <sup>-1</sup>	× 2
argileux		Min	0,00011 m.h <sup>-1</sup>	Min	0,00015 m.h <sup>-1</sup>	
		Max	0,024 m.h <sup>-1</sup>	Max	0,00 <b>3</b> 7 m.h <sup>-1</sup>	
				× 1,5 à 10		

Notons qu'une certaine distance doit être prise par rapport à ces résultats. En effet, les mesures au double anneau sont difficiles à effectuer en profondeur, et donc sur l'horizon argileux, en raison de la surface nécessaire à l'enfoncement du dispositif. De ce fait, le nombre de mesures est très réduit. Pour la même raison, mais dans une moindre mesure, l'infiltrométrie à charge variable nécessite également une surface conséquente. À cette contrainte spatiale s'ajoute une contrainte temporelle : les mesures peuvent prendre un temps très important sur l'horizon argileux, en particulier pour les faibles charges, mais aussi pour le double anneau. Par exemple, la perméabilité à saturation de 0,00011 m.h<sup>-1</sup> mesurée au double anneau a été évaluée en laissant ce dernier sur site, recouvert, pendant une nuit entière.

# 2.4. Caractéristiques de la rétention de pesticides dans les sols étudiés

Des isothermes d'adsorption en batch ont été réalisés lors de cette thèse, lors du stage de Gimenez (2015), afin de caractériser la rétention des horizons de surface, de l'horizon de proche surface et de l'horizon argileux. Le protocole des essais est basé sur celui de la norme en vigueur (OCDE) relative. Le lecteur pourra consulter le rapport de Gimenez (2015) pour une description détaillée de ces essais.

Les échantillons de sol utilisés pour ces tests ont été prélevés dans la partie aval de la parcelle, à proximité du lieu où la tranchée d'interception a été installée. Le Tableau 4 en présente les principales caractéristiques.

	Sables grossiers (%)	Sables fins (%)	Limons (%)	Argiles (%)	Teneur en matière organique (%)	pН
Horizon de surface	58,3	14	9,8	6,7	1,4	6,5
Horizon de proche surface	<b>e</b> 47,2 15,8		12,7	10,9	0,7	5,9
Horizon argileux	27,8	10	19,5	22,3	0,8	5,2

Tableau 4 : caractéristiques de texture, de teneur en matière organique et de pH des échantillons utilisés pour la détermination des isothermes d'adsorption

Les cinétiques de rétention puis les isothermes de rétention de huit pesticides ont été déterminés pour les huit pesticides étudiés. Les concentrations dans l'eau ont été mesurées en utilisant la chromatographie liquide à ultra haute performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem (UHPLC-MS/MS). Dans certains cas, une extraction liquide – solide a été effectuée avant analyse. La description plus détaillée de ces méthodes d'extraction et d'analyse est le sujet de la partie 6 de ce chapitre.

Le choix des pesticides utilisés est justifié, et ces derniers sont décrits plus en détail, dans la partie de ce chapitre traitant du suivi des transferts en conditions naturelles, et dans celle traitant de l'expérimentation de traçage. Dans la suite du document, et afin d'améliorer la lisibilité, les conventions suivantes ont parfois été utilisées pour les noms des pesticides dans les figures et tableaux. AZS : azoxystrobine ; CPM : chlorpyriphos-méthyl ; CTU : chlortoluron ; DMM : diméthomorphe ; FMX : flumioxazine ; LINU : linuron ; SPX : spiroxamine ; TBZ : tébuconazole. Le Tableau 5 synthétise les résultats obtenus.

	K <sub>d</sub> en mL.g <sup>-1</sup>							
	AZS	CPM	CTU	DMM	FMX	LINU	SPX	TBZ
Horizon de surface	5,3	51	1,8	3,2	4,0	5,0	10	17
Horizon de proche surface	1,5	7,0	0,60	1,35	3,7	1,9	18	13
Horizon argileux	3,1	2,6	0,70	1,7	3,1	0,94	160	4,7
	Coefficient de partage octanol-eau							
	AZS	CPM	CTU	DMM	FMX	LINU	SPX	TBZ
$\log(K_{ow})$	2,5	4	2,5	2,68	2,55	3	2,89	3,7

Tableau 5 : coefficients linéaires d'adsorption obtenus par les isothermes de rétention en batch, et valeur du coefficient de partage octanol-eau des substances

Un premier constat portant sur les valeurs des coefficients d'adsorption des molécules étudiées dans les différents horizons du site d'étude vient de leur décroissance globale avec la profondeur, pour toutes les substances sauf la spiroxamine. Si l'on s'attarde sur la constante de dissociation de cette molécule, qui est une base, on remarque que celle-ci est de 6,9. Le pH du sol du site décroit de 6,5 en surface à 5,2 dans l'horizon argileux, ce qui signifie que cette molécule est d'autant plus sous forme cationique qu'elle se situe dans un horizon profond. L'augmentation de l'adsorption de la spiroxamine selon la succession des horizons, et donc avec l'augmentation du taux d'argile et la diminution du pH, s'explique très probablement par l'ionisation et l'adsorption de cette molécule sur les argiles du sol. Les autres molécules étudiées restent, quant à elles, sous forme neutre dans les horizons du sol du site (PPDB, 2006).

Lorsque l'on observe les valeurs des coefficients de rétention des pesticides (spiroxamine exclue) dans chacun des horizons, on remarque que ces coefficients sont à chaque fois significativement corrélés (au seuil de 95 %) à leur coefficient de partage eau-octanol (log(K<sub>ow</sub>)). L'hydrophobicité de ces substances semble donc pouvoir expliquer le degré de leur rétention dans les différents horizons étudiés.

Les coefficients d'adsorption de l'azoxystrobine, du chlortoluron, du diméthomorphe et de la flumioxazine sont significativement corrélés (au seuil de 95 %) au taux de matière organique des horizons. Comme évoqué dans la partie 1.1.2 du premier chapitre, ce genre de corrélation est relativement habituel en chimie des pesticides organiques. Pour le linuron et le tébuconazole, la corrélation n'est significative qu'au seuil de 90 %. Le coefficient d'adsorption du chlorpyriphos-méthyl n'est significativement corrélé (même au seuil de 90 %) à aucune des caractéristiques du sol, mais on peut observer qu'il est particulièrement très élevé dans l'horizon de surface, le plus riche en matière organique. On remarque que les trois dernières molécules évoquées (chlorpyriphos-méthyl, linuron et tébuconazole) sont celles qui sont les plus hydrophobes (coefficient de partage eau-octanol  $log(K_{ow})$  élevé). Il est donc possible que leur hydrophobicité explique plutôt bien leur tendance à être fortement retenus en surface en raison du taux plus élevé de matière organique. Il est en revanche plus difficile d'expliquer simplement la diminution du coefficient linéaire d'adsorption de ces substances entre l'horizon de proche surface et l'horizon argileux alors que le taux de matière organique augmente très légèrement entre ces deux horizons.

Pris dans leur ensemble, les coefficients d'adsorption des substances ne suivent pas tous une relation linéaire avec le taux de matière organique des horizons : pour cette raison, nous n'avons pas fait appel au paramètre K<sub>oc</sub>.

# 3. Instrumentation in-situ

Dans le premier chapitre, nous avons pu évoquer une diversité importante de dispositifs permettant de rendre compte des écoulements et des transferts latéraux en proche surface. Dans cette panoplie, il a donc été nécessaire de choisir un ensemble de dispositifs nous permettant d'atteindre nos objectifs, et, si nécessaire, de les modifier pour les adapter à notre problématique.

L'objectif de l'instrumentation à mettre en place sur le site est de quantifier la dynamique évènementielle des concentrations et des flux des transferts latéraux en proche surface, et mesurer le ruissellement, pour comparaison, pendant les saisons viticoles de 2014 et de 2015. L'échelle temporelle du suivi est donc grande, et, afin que nos mesures aient une bonne représentativité des transferts, l'exigence de finesse de suivi est élevée. Cet aspect implique une automatisation des instruments, qu'ils s'attachent à la mesure des volumes d'écoulement, ou à leur prélèvement. Dans ce sens, le recours à dispositifs de mesure automatisables et à des préleveurs automatiques d'échantillons nous a semblé indispensable.

Dans un premier temps, cette partie justifie notre choix d'utiliser un réseau piézométrique pour caractériser, à une échelle spatiale importante, l'amplitude et la fréquence de l'occurrence des écoulements latéraux, et donc la connectivité latérale évènementielle du versant. Le réseau en question est ensuite présenté, ainsi que la méthode développée pour son suivi. Dans un deuxième temps, nous justifions notre choix d'une tranchée d'interception pour suivre les flux latéraux de pesticides, ses caractéristiques générales et son dimensionnement. Nous présentons ensuite les fonctionnalités (e.g. collecte des écoulements, mesure de débit, capacité de prélèvement) dont la tranchée doit être dotée, les dispositifs utilisés pour remplir ces fonctionnalités, leur dimensionnement et leur mise en place. Dans un troisième temps, nous décrivons le système de canal Venturi utilisé pour le suivi du transfert par ruissellement. Les derniers temps de cette partie présentent ensuite, successivement, l'analyse de la qualité de nos mesures, un descriptif du système d'acquisition automatique utilisé pour effectuer les mesures hydrique et contrôler les préleveurs, et enfin, les méthodes de post-traitement des mesures.

## 3.1. Suivi de l'état hydrique à l'échelle du versant

Un pluviomètre à auget (modèle 3029/2, Précis Mécanique) branché à une centrale d'acquisition CR800 (Campbell Scientific) a été installé début 2013 en bordure de parcelle (Figure 29). Le basculement des augets du pluviomètre permet la mesure de la pluie avec une résolution de 0,2 mm. Les quelques périodes de lacunes dues à des problèmes techniques ont pu être complétées grâce à un deuxième pluviomètre situé à moins de 2 km du site (site dit du Calvaire).

De très nombreuses études utilisent des dispositifs ponctuels permettant de rendre compte de l'état hydrique du sol de manière automatisée. Généralement, il s'agit de tensiomètres, d'humidimètres, et de piézomètres munis de sondes de hauteur d'eau. Ces dispositifs se déploient généralement en groupe sur l'espace étudié afin d'identifier les variations spatiotemporelles de l'état hydrique du sol. De manière générale, en plus de renseigner sur l'état hydrique, ils peuvent servir à identifier des gradients de charge hydrique entre différents points, et ainsi à déterminer la direction et/ou l'intensité des écoulements, grâce à la loi de Darcy généralisée. Dans le cadre de cette thèse, ces outils ont comme objectif de nous renseigner sur l'étendue et l'amplitude des écoulements latéraux se produisant sur le site, et ainsi de caractériser le degré de développement de la connectivité latérale du site.

#### 3.1.1. Comparaison des dispositifs généralement utilisés

Les tensiomètres ont toujours été très largement utilisés : ils fonctionnent à charge hydrique positive comme négative et ne nécessitent pas de calibration. Cependant, dans le cadre du travail de thèse réalisé par Lacas (2005) sur un site très proche, l'utilisation des tensiomètres s'est révélée problématique en raison de nombreuses pannes et du décrochage des bougies poreuses lors des périodes sèches.

Les humidimètres ont été largement moins utilisés pour l'étude des écoulements latéraux : ils nécessitent une calibration afin de rendre compte de la charge hydrique et ne permettent pas de mesurer les charges hydriques positives, et donc d'identifier des gradients de charge.

Les piézomètres ont aussi été largement utilisés. Ils ne permettent de rendre compte que des charges positives (hauteur de saturation dans le sol), mais sont très robustes, ont un coût faible, et sont très simples à mettre en place à faible profondeur. En parallèle, des sondes autonomes de mesure de hauteur d'eau très robustes et fiables existent sur le marché à un coût raisonnable. Ces sondes sont suspendues à l'intérieur de piézomètres et permettent des mesures de hauteur d'eau à haute fréquence temporelle. Dans les situations où le suivi d'un piézomètre ne s'avère plus intéressante (e.g. piézomètre toujours à sec, mesure en doublon avec un piézomètre à proximité), leur récupération et leur redéploiement en un autre point est aisée. Par ailleurs, un piézomètre sans sonde de mesure automatique peut être mesuré manuellement lors du passage d'un agent sur le site d'étude.

L'avantage principal des humidimètres et des tensiomètres par rapport aux piézomètres est la mesure de l'état non-saturé du sol. Or, nous avons pu voir que les écoulements latéraux ont comme caractéristique d'être très intimement liés à un état saturé du sol. De plus, les tensiomètres et les humidimètres ne permettent pas, si installés seuls, de réaliser des prélèvements d'eau, et ne sont donc pas des points de prélèvement potentiels pour déterminer les concentrations de pesticides dans les écoulements. De ce fait, et pour les raisons évoquées précédemment, l'utilisation de tensiomètres et d'humidimètres a été écartée et nous avons choisi d'effectuer un suivi à l'aide de piézomètres pour rendre compte de l'état hydrique du sol du site dans le cadre de ces travaux.

En ce qui concerne le déploiement des piézomètres, une contrainte majeure, intrinsèque au site d'étude, liée à l'activité viticole, est le passage du tracteur et de l'enjambeur dans les inter-rangs de vigne, dans la direction amont-aval. Ce passage se produit en tracteur avant l'apparition des premiers bourgeons, fin mars, pour appliquer des herbicides de pré-levée, et pendant l'été, à l'enjambeur, pour traiter « par tâches » les reprises des adventices. Comme il est indispensable de ne pas entraver cette activité, les piézomètres ont été systématiquement placés entre deux ceps de vigne dans la direction amont-aval.

#### 3.1.2. Description du réseau piézométrique mis en place

Le déploiement du réseau piézométrique du site s'est déroulé en trois temps.

Début 2012, 18 piézomètres ont été déployés par l'équipe Pollutions Diffuses, avant le démarrage de la thèse, afin de mettre en évidence l'existence ou non d'une saturation temporaire du sol à faible profondeur et ainsi vérifier la pertinence du choix de ce site pour l'étude des écoulements latéraux de faible profondeur. Ils sont situés essentiellement dans la partie Nord et aval du site (Figure 29). Ces piézomètres ont été mis en place en creusant à la tarière à main un trou jusqu'à l'observation d'une rupture de perméabilité ou jusqu'au refus. Ils descendent à moins de un mètre de profondeur, ils sont constitués d'un tube PVC de diamètre 4 cm crépiné sur les vingt derniers centimètres. Leur espace inter-annulaire (espace entre le sol creusé et le tube du piézomètre) a été rempli avec le limon sableux excavé lors du creusage, et bouché en surface avec de la bentonite pour limiter les risques d'infiltration préférentielle dans

cet espace. Le piézomètre A3, situé entre les piézomètres A2 et A4, a été endommagé peu de temps après son installation et n'est donc pas représenté.

Ces piézomètres ont permis l'obtention de données préliminaires renseignant sur le fonctionnement hydrique global du site, et ont ainsi mis en valeur l'existence saisonnière d'une nappe perchée au niveau du talus dans l'angle Nord-Est du site au niveau des piézomètres A0, B0, C0 et A1, et les zones de saturation temporaires mais fréquentes lors des pluies (jusqu'aux piézomètres A5 et E0).



Figure 29 : carte topographique de la parcelle, localisation et nom des piézomètres installés en 2012 et en 2013, et position du pluviomètre

On peut remarquer que le déploiement initial du réseau piézométrique présente une densité très élevée au niveau de l'angle nord-est du site, et une densité plus faible sur sa partie nord-ouest (points bleus, Figure 29). Dans la partie sud-est, de décembre 2012 à l'automne 2013, nous avons pu observer des occurrences de saturation du sol et des exfiltrations similaires à celles de la partie nord-est. Nous avons donc choisi de compléter le réseau piézométrique initial sur cette zone avec six piézomètres supplémentaires (points rouges, Figure 29) afin d'augmenter la couverture spatiale de notre suivi hydrique, et gagner ainsi en représentativité. Le positionnement des piézomètres supplémentaires a donc été choisi de manière à maximiser cette couverture spatiale.

Dans un deuxième temps, nous avons donc procédé à la mise en place de ces piézomètres selon une méthodologie similaire à celle du premier temps : creusage à la tarière jusqu'à une rupture apparente de perméabilité, puis installation des piézomètres. Les tubes de ces piézomètres sont soit les mêmes que ceux utilisés lors du premier déploiement, soit des assemblages de tubes piézométriques pleins/crépinés en PEHD et munis d'un bouchon en fond de piézomètre. Enfin, l'espace inter-annulaire a été rempli avec des sables calibrés (2 - 4 mm, adapté aux espaces de crépine) jusqu'à 30 cm de profondeur, puis 20 cm de bentonite ont été mis en place, suivis d'un bouchon de ciment en surface.

Ce deuxième déploiement, intégralement conçu et mis en œuvre dans le cadre de la thèse, a permis d'élargir le suivi à la zone sud et ainsi d'agrandir l'espace d'observation de l'occurrence des écoulements latéraux. Enfin, un troisième et dernier déploiement a concerné l'expérimentation de traçage et est décrit dans le Chapitre IV.

Pour le suivi hydrique régulier du réseau piézométrique deux méthodes ont été retenues, l'une manuelle, l'autre automatisée. Le suivi automatisé est assuré par l'utilisation d'un ensemble de sondes autonomes de mesure de la pression hydrique (Mini- micro- CTD-Diver, SDEC France), installées dans différents piézomètres. Les sondes ont été réglées afin d'effectuer des mesures avec un pas de temps de 15 minutes. Une sonde barométrique hors d'eau installée sur le site permet de corriger les mesures de ces sondes suivant la pression atmosphérique. Le choix des piézomètres suivis de manière automatique consiste en la recherche d'une bonne couverture de l'espace : nous avons pris le parti de suivre des piézomètres plutôt bien séparés entre eux afin de rendre compte de la variabilité spatiale des écoulements et éviter ainsi que les niveaux piézométriques mesurés soient redondants. Cette sélection s'est faite de manière itérative : lorsque, les variations de niveau piézométrique de deux piézomètres proches s'avéraient identiques, et donc redondante, la sonde d'un des deux piézomètres était redéployée dans un autre piézomètre pour augmenter l'étendue spatiale du suivi. Une sonde de hauteur d'eau connectée à la centrale a également été mise en place dans le piézomètre A2, proche de la centrale (en raison de la longueur de câble nécessaire).

Le suivi manuel des piézomètres est assuré par l'utilisation de réglettes en PVC de la longueur des tubes piézométriques et insérées à l'intérieur des piézomètres. Sur la réglette est disposé un adhésif muni d'un colorant soluble dans l'eau. Lorsque le niveau d'eau augmente dans un piézomètre, la coloration de l'adhésif est donc dissoute dans l'eau du piézomètre. Lors des interventions sur le terrain, en plus de la mesure du niveau piézométrique à la sonde manuelle, la hauteur d'adhésif décoloré est relevée. Ceci permet donc de connaître le niveau piézométrique maximal atteint depuis le dernier renouvellement de l'adhésif. Un adhésif neuf est alors mis sur la réglette pour les évènements suivants.

Ces deux méthodes de suivi ont été complétées par la mesure ponctuelle des niveaux de saturation de tous les piézomètres à la sonde piézométrique lors des interventions terrain afin de valider leurs mesures.

# 3.2. Suivi du transfert latéral par une tranchée d'interception

Dans le cadre de nos travaux, il nous a rapidement semblé important de mettre un place un dispositif de mesure directe des flux latéraux se produisant au-dessus de la rupture de perméabilité du site. Deux raisons justifient ce recours. La première est que les dispositifs de mesure de l'état hydrique du sol évoqués ci-dessus ne permettent de calculer des flux hydriques ou de substance que de manière indirecte, par la loi de Darcy et par modélisation, et sous réserve d'hypothèses et d'incertitudes relativement fortes. Ils sont donc insuffisants pour atteindre nos objectifs de quantification des transferts latéraux de pesticides. La deuxième est que les dispositifs ponctuels sont assez mal adaptés à la mesure des écoulements latéraux préférentiels (Allaire *et al.*, 2009), lesquels sont suspectés jouer un rôle potentiellement important dans le transfert de substances.

#### 3.2.1. Choix de dimensionnement de la tranchée et dispositifs fonctionnels utilisés

#### Pourquoi une tranchée ?

Dans le premier chapitre, nous avons recensé essentiellement deux types d'outils intégratifs de collecte et de mesure des flux d'écoulements hydriques et/ou de transferts latéraux de substances en proche surface : les tranchées à pression atmosphérique, très largement utilisées ; et le dispositif à mèches

de Kahl *et al.* (2007). En soit, ces deux outils sont des versions « à la verticale » des lysimètres à mèches et atmosphériques utilisés pour mesurer l'infiltration. Les lysimètres à mèche sont très pertinents dans l'étude des transferts par lixiviation puisqu'ils permettent de rendre compte des flux verticaux non-saturés. Dans le cadre du suivi des transferts latéraux, qui sont par nature des écoulements saturés (hormis pour les barrières capillaires, qui ne nous intéressent pas ici), nous avons jugé que les versions verticales de ces dispositifs à mèches ne présentent que peu d'intérêt pour notre étude et ont donc été écartés.

Les tranchées ont été très largement utilisées dans le cadre de suivis des écoulements latéraux en proche surface (Whipkey, 1965; Dunne et Black, 1970a, b; Weyman, 1973; Mosley, 1979; Mosley, 1982; Lehman et Ahuja, 1985; Pearce *et al.*, 1986; Mcdonnell, 1990; Tsuboyama *et al.*, 1994; McIntosh *et al.*, 1999; Noguchi *et al.*, 1999; Sidle *et al.*, 2000; Buttle et McDonald, 2002; Freer *et al.*, 2002; Katsuyama *et al.*, 2005; Allaire *et al.*, 2009). Leur principe de fonctionnement est simple : en exposant à l'air libre un profil de sol depuis sa surface jusqu'à une rupture de perméabilité, l'écoulement latéral arrivant vers cette surface va suinter en fond de profil. La mesure du flux de suintement permet alors d'évaluer le flux d'écoulement latéral incident.

L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle implique un rabattement de la saturation au voisinage de la surface de suintement, ce qui génère un gradient local de potentiel hydrique. Sur une certaine distance au voisinage de ce gradient, le rabattement provoque donc une convergence des écoulements vers la tranchée, et donc une surestimation potentielle des flux. Pour des pluies similaires, aucune modification notable du régime hydrique du piézomètre A4, situé 2 m à l'amont direct de la tranchée, n'a été remarquée. L'application de la formule en régime permanent proposée par Van Hoorn et Van Der Molen (1973) (et en considérant l'hypothèse de Dupuit–Forchheimer comme valide) pour le calcul de l'extension du rabattement d'une nappe causé par un fossé donne une longueur d'environ 2,2 m. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature des écoulements latéraux de méthodes de calcul permettant d'évaluer la surestimation de débit engendrée par une tranchée, les auteurs (voir, par exemple, les études de la liste de publications du paragraphe précédent) semblent systématiquement considérer que l'effet est négligeable.

Outre son efficacité pour la collecte des écoulements latéraux de proche surface, les tranchées ont un certain nombre d'avantages importants :

- leur caractère intégratif, sur leur longueur en travers de la pente ;
- leur coût et leur simplicité de mise en place (contrairement aux lysimètres, tensiomètres, humidimètres);
- leur simplicité de fonctionnement, qui permet, une fois mises en place, de ne pas avoir de maintenance lourde ou onéreuse à effectuer.

Nous avons donc choisi d'installer une tranchée d'interception et de collecte des écoulements latéraux, et nous justifions dans la suite certains choix relatifs au dimensionnement et à l'instrumentation de la tranchée ; cette dernière devant assurer plusieurs fonctions : la collecte des écoulements latéraux qui suintent du profil de sol, la mesure de leur débit, et leur prélèvement au moins partiel pour analyse chimique.

#### Type et dimensionnement

Tout d'abord, il nous a semblé préférable que la tranchée soit « ouverte » dans notre cas, c'est-àdire que les éléments permettant la collecte, la mesure et le prélèvement des flux restent accessibles (en opposition à plusieurs tranchées « comblées » décrites dans la littérature). En effet, il est très important de pouvoir contrôler le bon fonctionnement de chacune de ces fonctions pour assurer des mesures fiables et robustes.

Un questionnement important concernant l'installation d'une tranchée est la longueur d'interception (dans la direction perpendiculaire au sens des écoulements, lesquels sont souvent approximés par la pente de surface). Cette longueur doit permettre un compromis entre :

- la représentativité des écoulements mesurés par rapport à ceux produits par le versant ;
- le coût, lequel peut être considéré comme proportionnel au linéaire de la tranchée puisque l'excavation est en soit la partie de l'installation d'une tranchée la plus onéreuse (main d'œuvre) ;
- les contraintes extrinsèques à la tranchée.

Dans notre situation, le passage du tracteur représente une contrainte majeure et limitante : pour des raisons de sécurité du viticulteur et de risque de dégradation de l'instrumentation, il a été indispensable d'éviter que notre système ne subisse le passage de la totalité du poids du tracteur. Ce passage se produit en début de saison pour le traitement des inter-rangs, et qui sont traités quatre par quatre (deux inter-rangs de circulation et deux inter-rangs voisins). Si l'on accepte que la tranchée puisse supporter la moitié du poids du tracteur, sa longueur maximale, pour qu'un seul inter-rang de circulation du tracteur coupe la tranchée, est de trois mètres (trois inter-rangs). Nous avons jugé qu'une tranchée d'une telle longueur permettait un compromis acceptable, Woods et Rowe (1996) ayant montré par ailleurs, sur le site de Maimai, qu'une longueur supérieure à 1 m était un minimum afin d'assurer une certaine représentativité des écoulements latéraux se produisant sur ce site. Malgré des différences majeures (type de sol et de rupture de perméabilité en particulier) entre notre site et celui de Maimai, nous avons choisi de prendre en considération cette information pour notre dimensionnement, aucune autre donnée n'étant disponible dans la littérature sur le sujet.

Un autre questionnement important concerne la discrétisation horizontale et verticale de la collecte des écoulements latéraux. À PMRW (Panola Mountain Research Watershed), le système de tranchée mis en place (McDonnell et al., 1996) discrétise horizontalement une tranchée de plusieurs dizaines de mètres de long en plusieurs sous-tranchées de 2 m. Comme la longueur de notre tranchée est limitée à 3 m, nous n'avons pas estimé pertinent de la subdiviser. D'autant plus que comme nous le verrons plus loin, nous n'avons pas observé d'hétérogénéité particulière du sol à l'amont direct de la tranchée qui aurait pu justifier cette séparation (contrairement au site de PMRW). Pour ce qui est de l'étagement des écoulements latéraux, Whipkey (1965) a discrétisé la collecte dans sa tranchée en la séparant selon les horizons identifiés. Etant donnée la faible différentiation hydrodynamique des horizons situés au-dessus de l'horizon argileux sur notre site d'étude, un étagement des écoulements latéraux est peu probable. De plus, l'atteinte des objectifs de cette thèse n'implique pas la connaissance de cet étagement sur notre site, où l'on s'intéresse prioritairement à bien déterminer la résultante globale des écoulements latéraux au sein du profil de la tranchée. Enfin, un argument complémentaire dans ce sens est qu'à la différence des études hydrologiques effectuant des discrétisations, nous avons pour objectif, dans nos travaux, d'effectuer, des analyses de pesticides. Vu le coût engendré par ces analyses, il est clair que la démultiplication du nombre de prélèvements est à éviter. Nous avons donc décidé de collecter l'ensemble des écoulements produits au-dessus de l'horizon argileux de manière globale.

#### Aménagement et instrumentation

#### La collecte

D'un point de vue technique, en ce qui concerne la fonction de collecte des écoulements latéraux, les différentes études utilisent généralement soit un mortier coulé directement sur le socle, soit une plaque enfoncée à peu près horizontalement juste en-dessous de la rupture de perméabilité. Comme nous ne sommes pas dans un cas de rupture de perméabilité par un socle (même si ce dernier peut être considéré comme « peu profond »), nous avons choisi d'utiliser une plaque incurvée de type gouttière (avec un profil en « V ») enfoncée dans l'horizon argileux à la manière d'une gouttière.

#### La mesure de débit :

Pour la fonction de mesure du débit que doit assurer notre système, trois méthodes de mesure des écoulements latéraux collectés en tranchée ont été recensés dans la littérature. Il s'agit des seuils jaugeurs, dans les cas de débits élevés ; des méthodes par remplissage d'un réservoir de géométrie connue, et suivi par sonde de hauteur d'eau ; et des augets basculants. Après estimation des débits prévisibles, en utilisant simplement les mesures de perméabilité (Tableau 3), un gradient hydrique correspondant à la pente de la rupture de perméabilité (20 %), et la hauteur de saturation maximale observée dans le piézomètre le plus proche de la zone d'implantation (A4, hauteur maximale de saturation de 0,4 m), les seuils jaugeurs ont été écartés de par leur gamme élevée de débits de fonctionnement. Les méthodes par remplissage de réservoir ont l'intérêt d'être peu coûteuses, mais nécessitent une vidange du réservoir une fois que celui-ci est plein. De plus, la mesure du débit à proximité de la collecte de l'écoulement demande le creusage d'un volume important dans la couche d'argile, ce qui est techniquement très difficile. Les augets basculants sont robustes, peu coûteux, techniquement simples à utiliser, présentent une gamme de débits mesurables très large, une mise en œuvre aisée, et ont montré leur pertinence dans l'étude des écoulements latéraux (Whipkey, 1965; Weyman, 1973; Mosley, 1979; Mcdonnell, 1990; Freer et al., 2002). C'est pour ces raisons que nous avons choisi cette méthode de mesure dans la tranchée, en utilisant un auget d'une capacité de 100 mL. Le basculement de l'auget provoque un contact sec.

#### Le dispositif de conservation d'un volume suffisant de prélèvement d'eau

Enfin, dans l'objectif de permettre le prélèvement manuel ou automatique des écoulements captés dans la tranchée, nous avons choisi d'installer un siphon entre le système de collecte et l'auget de mesure. Ce siphon permet le stockage d'environ 500 mL d'eau. Comme nous le verrons plus loin, les résultats obtenus montrent le bon « renouvellement » du volume stocké dans le siphon et assurent une bonne représentativité de nos prélèvements par rapports aux flux captés.

#### 3.2.2. Description de la tranchée de mesure des écoulements latéraux

La tranchée d'interception des écoulements latéraux a été installée 1,5 m à l'aval du piézomètre A4 afin de se situer dans une zone où la présence de ces écoulements a déjà été mise en évidence et en dehors de la zone de la nappe perchée saisonnière. Cette installation s'est déroulée entre fin février et début mars 2014.

#### Hypothèses de surfaces contributives

Dans la partie 2 du Chapitre I traitant de l'évolution des connaissances relatives aux écoulements latéraux en hydrologie, nous avons pu constater que la surface contributive à l'écoulement latéral capté par une tranchée d'interception est variable, et qu'elle dépend potentiellement de nombreux facteurs. Ces derniers peuvent être intrinsèques au site étudié, comme la perméabilité de la couche restrictive, mais ils sont également liés aux évènements pluvieux, comme le cumul pluviométrique.

L'intérêt d'utiliser une telle surface contributive, même si cette approche est discutable, est de pouvoir comparer grossièrement (selon les hypothèses considérées) les parts respectives des écoulements captés par la tranchée et le canal Venturi (et donc les masses de pesticides récupérées).

Face à l'impossibilité de déterminer une surface contributive unique, nous avons choisi de nous baser sur deux hypothèses (Figure 30. La première hypothèse est celle d'une surface contributive élevée de 210 m<sup>2</sup>, correspondant à une bande de 3 m de large (largeur de la tranchée) qui s'étend sur 70 m de long jusqu'à l'amont de la parcelle du site étudié. La seconde correspond à une bande similaire, mais qui s'étend sur la moitié de la longueur de la parcelle, c'est-à-dire 35 m, et est donc d'une surface de 105 m<sup>2</sup>. Ces hypothèses sont évidemment grossières et sont des tentatives d'encadrement de la surface contributive moyenne. Comme nous pouvons le constater, nous avons choisi une bande régulière d'une largeur de trois mètres pour chacune de ces hypothèses. Ce choix repose sur une autre hypothèse forte, qui stipule que l'on considère que les lignes de courant à l'amont de la tranchée sont droites. Une telle hypothèse implique donc que nous considérons que la pente de la couche restrictive suit la pente de la surface du sol.



Figure 30 : vue du site et des deux hypothèses de surface contributives

#### Caractéristiques techniques

La Figure 31 présente une vue intérieure de la tranchée. L'ensemble des matériaux en contact avec l'eau lors de son cheminement, depuis son suintement sur la face amont de la tranchée jusqu'à son prélèvement, a été choisi pour offrir un bon compromis entre :

- de faibles potentialités de rétention des pesticides ;
- un coût raisonnable ;
- la robustesse ;

• la contrainte de mise en place.

Sur la face amont, une toile en fibre de verre ainsi qu'un assemblage en tôle trouée ont été plaqués contre le sol afin de permettre le suintement libre du sol tout en prévenant la dégradation de sa structure.



Figure 31 : vue intérieure de la tranchée, éléments de structure et de mesure

La gouttière de collecte a été insérée dans la couche argileuse de manière à ce que l'eau captée descende dans le creux du « V » de son profil. Une série de fers à béton enfoncés dans la couche d'argile permet le maintien de la gouttière à sa place. La gouttière a été insérée en deux parties avec un léger angle horizontal, et se rejoignant en un orifice, pour que les écoulements récoltés convergent à la jonction des deux éléments. La jonction entre les gouttières au centre de la tranchée a été réalisée par une soudure à l'étain, et un orifice a permis d'y fixer un élément tubulaire de PVC permettant le raccord avec le siphon. L'étanchéité au niveau de la jonction entre l'orifice et l'élément de PVC est tout d'abord physique, car l'élément a été forcé pour assurer un bon contact. Elle a été complétée par l'application de silicone par le dessous pour minimiser le contact avec l'eau collectée. L'étanchéité entre l'élément de PVC fixé à la gouttière et le siphon est assurée par l'emboitement de ces éléments PVC. L'eau récoltée transite donc par gravité depuis le profil de sol jusqu'au siphon, le traverse, puis aboutit à l'auget basculant par un tuyau en PE. L'eau est ensuite évacuée par une gaine installée avec une légère pente aboutissant dans la rase située juste l'aval. Lors de l'installation de cette gaine d'évacuation, une petite gaine équipée de quatre câbles électrique a aussi été mise en place afin de relier l'instrumentation présente au niveau de la tranchée à la centrale d'acquisition présente à proximité du pluviomètre. L'auget basculant est connecté à deux de ces câbles pour assurer la mesure des contacts secs produits par les basculements. Les deux autres câbles servent à commander le préleveur automatique d'échantillon qui effectue ses prélèvements dans le siphon. On peut remarquer que la mesure de débit s'effectue en aval des prélèvements : comme nous le verrons plus tard, le débit a été corrigé pour rendre compte des volumes prélevés.

En surface (Figure 32), la tranchée est recouverte par deux tôles de 0,9 m de large par 1,8 m de long de 2 mm d'épaisseur. Une de ces tôles est percée pour permettre le passage du tuyau de prélèvement allant du siphon jusqu'au préleveur automatique situé en surface. Une tôle larmée de 0,7 m de large par 1,6

#### Matériel et méthodes

m de long et de 4 mm d'épaisseur est installée dans le sens de la pente sur le côté Nord de la tranchée, dans l'inter-rang où circule le viticulteur lors de son traitement de début de saison. Sur ce côté, une structure bois supplémentaire vient renforcer l'assise en surface, sous les tôles, afin de ne prendre aucun risque lors du passage du tracteur.



Figure 32 : vue extérieure de la tranchée. Des poignées permettent le déplacement de la tôle pour accéder à l'intérieur de la tranchée. À droite de la tranchée, un préleveur automatique d'échantillons est visible. Sur la gauche, le piézomètre A4, et une bordurette de déviation du ruissellement

#### Systèmes de prévention de l'entrée du ruissellement de surface

Un système de bordurettes de jardin a été installé initialement en amont de la tranchée (Figure 32) lors de sa mise en place pour dévier le ruissellement pouvant arriver de l'amont. Cependant, des débits très importants et ponctuels ont été observés par la suite dans la tranchée lors de pluies intenses. Ces écoulements étaient très synchrones avec le ruissellement, et des indices visuels à l'intérieur de la tranchée nous ont permis de confirmer qu'une petite quantité de ruissellement de surface parvenait à entrer dans la tranchée.

Cette difficulté technique a été corrigée en octobre 2014 en installant des plaquettes de PVC enfoncées en partie dans le sol et dépassant en surface à l'amont direct de la tranchée. Ces plaquettes de PVC sont soutenues côté tranchée par un mortier (Figure 33). En raison de la présence d'un point bas topographique vers le centre de la tranchée, un tuyau silicone a été installé pour évacuer l'eau accumulée vers la gaine d'évacuation des écoulements latéraux de la tranchée et ainsi éviter l'accumulation et le débordement de l'eau dans ce point bas (Figure 33). Des tests à l'arrosoir en période sèche, permettant ainsi de simuler un ruissellement important, ont permis de valider l'efficacité du système : aucun écoulement entrant n'était observé dans la tranchée lors de l'arrivée de flux hydriques forts en surface, ces derniers étant déviés à côté de la tranchée ou évacués par le tuyau de vidange du point bas.



Tuyau d'évacuation : plonge dans la gaine d'évacuation, en-dessous

Tuyau de prélèvement : plonge dans le siphon

Figure 33 : à gauche, vue extérieure de la bordure cimentée installée pour prévenir l'entrée de ruissellement dans la tranchée. Le tube d'évacuation du point bas est protégé de l'obstruction par une crépine en fibre de verre et un grillage métallique. À droite, vue intérieure de la tranchée, et désignation des différents tuyaux visibles

# 3.3. Suivi du transfert par ruissellement : le canal Venturi

L'objectif du dispositif est d'avoir une indication des flux de pesticides transférés par ruissellement à l'échelle de la portion de versant que représente le site d'étude, afin de comparer les dynamiques globales et les ordres de grandeur des flux ruisselés et ceux écoulés latéralement dans le sol.

#### Caractéristiques techniques

En ce qui concerne le transfert de pesticides par le ruissellement, une étude ayant eu lieu sur un versant proche (Lacas, 2005) et la bibliographie montrent que l'utilisation d'un dispositif de type canal Venturi est adaptée et permet la mesure précise de la majorité des gammes de débit et un prélèvement automatique pertinent si le dispositif est dimensionné correctement. La disponibilité et l'expérience de l'outil en question dans l'équipe d'accueil a donc directement porté notre choix sur ce dispositif sur ce site.

Les contraintes techniques des canaux Venturi sont :

- l'horizontalité du canal Venturi, ce qui nécessite de le positionner en un lieu nous permettant de déployer une structure robuste pour le maintenir ;
- la mise en place d'un canal d'approche d'environ 1 m de long (dépend de la longueur du modèle utilisé) ;
- comme le versant étudié est particulièrement érodable, l'importance d'installer un piège à sédiments en amont du canal d'approche ;
- la nécessité que la sortie d'un canal Venturi présente une dépression pour assurer le passage du régime fluvial au régime torrentiel.

#### Positionnement et surface contributive

Le positionnement du canal Venturi a donc été choisi de telle sorte que l'on dispose d'un linéaire suffisamment conséquent pour assurer l'installation en série du bac à sédiments, du canal d'approche puis du canal Venturi. Le seul site permettant de répondre à toutes les contraintes ainsi qu'à notre objectif est l'exutoire de la principale rase cimentée, qui récupère le ruissellement produit par un peu plus de la moitié de la parcelle, puis l'évacue dans la buse d'évacuation finale (Figure 23 et Figure 34). Ce positionnement permet de collecter le ruissellement produit par toutes les gammes de pente existantes sur la parcelle (de 10 - 15 % à l'amont et à l'aval, jusqu'à 25 - 30 % de pente en milieu de pente), et ainsi d'être relativement bien représentatif du ruissellement pouvant être produit à l'échelle de toute la parcelle. La surface captée est d'environ 2826 m<sup>2</sup>.



Figure 34 : photographie de la parcelle, et représentation des surfaces, rases et buses collectées par le système de mesure du ruissellement

Le canal Venturi en lui-même est attaché à des pieux (à sa limite avec le canal d'approche, voir Figure 35), lesquels sont coulés dans une dalle de béton, ce qui lui garantit un excellent maintien. Une sonde de pression reliée à la centrale d'acquisition est positionnée dans l'encoche prévue à cet effet dans le canal Venturi. Le canal Venturi initialement retenu (E 1253 AZ® de chez Hydrologic) possède une gamme de débits mesurables allant de 0,47 L.s<sup>-1</sup>, pour une hauteur d'eau de 2,5 cm, jusqu'à 9,28 L.s<sup>-1</sup> pour une hauteur d'eau de 16,4 cm. Le choix de dimensionnement s'est appuyé sur les gammes de débits mesurés par Lacas (2005) sur une parcelle viticole géographiquement proche, dont l'aire captée est similaire et la pente est légèrement plus forte. Toutefois, et par sécurité, comme la prévision de la gamme de débits produits par la surface collectée n'est jamais parfaitement exacte, la configuration choisie mise en œuvre permet, si besoin, de remplacer le modèle de canal par un modèle plus petit. Au final, les résultats ont montré que le canal initialement choisi était adapté.



Figure 35 : photographie illustrée de l'installation pour la mesure du ruissellement

## 3.4. Qualité des mesures

Tous les outils de mesure utilisés ont été étalonnés.

Lors des vérifications de 2014 et de 2015, **l'auget basculant de la tranchée** a montré un volume de basculement moyen de 98,6 mL et d'écart-type de 2,4 mL (78 mesures). Les augets basculants présentent généralement une sous-estimation lorsque les débits approchent leur débit maximal de mesure. Le débit maximal de mesure de cet auget est de 300 L.h<sup>-1</sup>, ce qui est largement supérieur au débit maximum de 50 L.h<sup>-1</sup> observé lors des suivis.

Lors des vérifications de 2013 et de 2014, **l'auget basculant du pluviomètre** a montré un volume de basculement moyen équivalent à 0,199 mm de pluie, et d'écart-type de 0,005 mm (100 mesures). En 2015, la moyenne était de 0,195 mm de pluie pour un écart-type de 0,009 mm (50 mesures).

Les sondes utilisées pour rendre compte de la hauteur d'eau mesurent en réalité la pression de l'eau exercée sur une membrane à l'intérieur de la sonde. Cette pression est ensuite corrigée par la température, puis par la pression atmosphérique, puis convertie en une hauteur d'eau par une relation linéaire. Il existe donc pour chaque sonde un coefficient multiplicateur (pente de la relation linéaire) et un offset (ordonnée à l'origine). Il existe aussi une gamme de température compensée : de -2 à 30 °C pour les sondes connectées, et de 0 à 50°C pour les sondes autonomes.

En ce qui concerne les deux sondes de mesure connectées à la centrale d'acquisition (piézomètre A2 et canal Venturi), ces deux paramètres ont été déterminés au laboratoire. Ils ont été également contrôlés régulièrement sur le terrain. Ces sondes ont une précision (donnée constructeur) de 0,08 % de leur pleine échelle sur la gamme de température compensée, c'est-à-dire une précision inférieure à 1 mm pour la sonde du canal Venturi, et d'environ 3 mm pour la sonde de A2.

Pour les sondes de mesure autonomes situées dans les piézomètres, leurs offsets et coefficients directeurs sont déterminés par le fournisseur, à l'usine, et sont implémentés dans le capteur. Ils ont aussi été vérifiés par nos soins au laboratoire. La qualité de leur mesure est systématiquement comparée aux mesures à la sonde piézométrique pour déceler des potentielles dérives ou dysfonctionnements. Ces sondes ont une précision (donnée constructeur) de 5 mm en hauteur d'eau.

Pour la **relation de tarage du canal Venturi**, les travaux de Lacas (2005) ont caractérisé ce canal, et ont montré que cette relation restait valide jusqu'à une hauteur d'eau minimale de 1 cm. La précision de la courbe de tarage est de 0,3 L.s<sup>-1</sup> pour les débits inférieurs à 1,5 L.s<sup>-1</sup>, et de 0,15 L.s<sup>-1</sup> pour les débits supérieurs à 1,5 L.s<sup>-1</sup>. Les travaux de Lacas ont montré une incertitude élargie à 95 % de l'ordre de 15 % pour toute la gamme de mesure du canal.

# 3.5. Acquisition et traitement des mesures, contrôle des préleveurs automatiques d'échantillons

#### Les éléments connectés

La sonde de pression du canal Venturi, l'auget basculant de la tranchée, et l'auget basculant du pluviomètre sont tous reliés à la centrale d'acquisition. Deux préleveurs automatiques d'échantillons le sont également : l'un est affecté à prélever dans le siphon de la tranchée, l'autre dans le ruissellement capté par le canal Venturi. Enfin, un modem est également connecté à la centrale d'acquisition et permet : la récupération depuis le laboratoire des données enregistrées dans la centrale, et l'envoi automatique de SMS depuis le terrain lorsque des prélèvements sont effectués.

#### Mesures et enregistrement des mesures

La centrale effectue une mesure sur l'ensemble des dispositifs connectés toutes les 15 s. Les contacts secs des coups d'augets sont enregistrés toutes les 15 s. La mesure de la hauteur d'eau dans le canal est enregistrée toutes les 15 s si elle est supérieure à 1 cm (domaine de validité de la courbe de tarage). En dehors de cette gamme, sa moyenne est enregistrée toutes les 15 min. La moyenne de la hauteur d'eau dans le piézomètre A2 est également enregistrée toutes les 15 min. Les mesures provenant de l'auget du pluviomètre sont enregistrées toutes les 15 s.

#### Traitement préliminaire des données acquises pour le contrôle des préleveurs

Dans le cadre des suivis des transferts, nous voulons avoir la possibilité de mettre en place des stratégies de prélèvement pouvant être asservies au débit des voies de transfert étudiées (ruissellement et écoulement latéral). Pour ce faire, il est nécessaire d'effectuer un traitement préliminaire des mesures brutes obtenues par la sonde du canal Venturi et par l'auget de la tranchée afin de calculer le débit instantané et les volumes passés dans le ruissellement et l'écoulement latéral.

Les mesures provenant de l'auget de la tranchée sont simples à traiter puisque chaque coup d'auget correspond environ à 100 mL passés. Nous avons donc utilisé une variable cumulant le volume passant par l'auget et déclenchant le prélèvement d'un échantillon lorsqu'elle dépasse le seuil de volume de prélèvement choisi, puis est réinitialisée à la valeur « 0 ». Par ailleurs, les observations ont montré qu'un débit de base très faible avait tendance à exister dans la tranchée, lequel pouvait déclencher des prélèvements dans des situations de débit trop négligeable pour nous intéresser. Nous avons donc ajouté un seuil de débit minimal de 0,1 L.h<sup>-1</sup> au-dessus duquel les volumes passés sont cumulés. Le débit moyen
sur les cinq derniers basculements d'augets est comparé à ce débit seuil, et le volume d'écoulement passant par l'auget est alors cumulé seulement si ce débit moyen est supérieur au débit seuil.

**Pour la sonde du canal Venturi**, les données de hauteur d'eau supérieures à 1 cm (comme recommandé par la caractérisation de Lacas (2005)) sont quant à elles converties en débit instantané grâce à la relation de tarage du canal, puis en volume passé en multipliant le débit instantané par le pas de temps de mesure (15 s). De la même manière que pour le volume passé de la tranchée, une variable de cumul de volume est utilisée comme critère de commande du préleveur automatique affecté au ruissellement.

## 3.6. Conclusion sur l'instrumentation

Nous avons pu voir les différents dispositifs permettant le suivi de la pluie (pluviomètre), du ruissellement (canal Venturi), et des écoulements latéraux en proche surface (réseau piézométrique, tranchée d'interception et de mesure) sur le site.

Une centrale d'acquisition et des sondes autonomes permettent l'acquisition de mesures hydriques. Des préleveurs automatiques d'échantillons (ISCO 3700, Teledyne Isco; SIGMA SD900, Hach Lange; Bühler 2000, Hach Lange) sont commandés par la centrale d'acquisition selon des critères hydriques pour assurer le prélèvement des flux mesurés dans la tranchée et dans le canal Venturi.

# 4. Suivis en conditions naturelles

L'instrumentation utilisée sur le site pour mesurer les transferts se produisant en conditions naturelles doit être coordonnée et orchestrée par une stratégie de suivi. Par « conditions naturelles », nous entendons le cadre de la météo et de l'exploitation en conditions réelles de la parcelle de vigne par le viticulteur. Nous voulons ainsi rendre compte des transferts se produisant véritablement dans ce genre de contexte, sans induire un biais vis-à-vis des pratiques du viticulteur (modes, dates et quantités de pesticides utilisés).

Le suivi en conditions naturelles est donc dépendant à la fois des conditions météorologiques et des applications de pesticides par le viticulteur. Même si la littérature ne renseigne que très peu sur le comportement des transferts latéraux de ces substances, différentes revues des études traitant des autres voies de transfert (Wauchope, 1978; Jarvis, 2007; Brown et van Beinum, 2009) évoquées dans la partie bibliographique montrent très clairement que des transferts de pesticides plutôt importants peuvent être attendus lors des évènements pluvieux survenant peu après les applications de pesticides, et qu'ils dépendent aussi des propriétés des molécules.

Cette partie s'attache donc tout d'abord à expliquer le choix des molécules ciblées pendant les suivis en conditions naturelles de 2014 et de 2015. La stratégie du suivi de ces molécules est ensuite exposée, puis les protocoles d'intervention terrain sont présentés. Pour finir, nous expliquons les différentes méthodes de traitement de données développées pour traiter les données brutes acquises par l'instrumentation au cours de ces suivis.

#### 4.1. Les pesticides suivis

D'une part, nous nous sommes basés sur les différents pesticides du calendrier prévisionnel du viticulteur afin d'identifier les substances dont le transfert peut être la cible d'un suivi, et les périodes d'application prévues. D'autre part, nous avons croisé cette liste de substances appliquées avec la liste des substances pesticides analysées par le laboratoire d'analyse des micropolluants organiques d'Irstea de Lyon. En effet, ces analyses sont effectuées par le personnel technique de cette équipe en faisant appel à

une méthodologie validée, ce qui est un argument de poids en chimie des pesticides pour privilégier les substances en bénéficiant. Cette méthodologie est décrite en fin de chapitre.

Le croisement des deux listes a montré que trois substances différentes utilisées par le viticulteur disposaient de méthodes validées par le laboratoire. Deux pesticides initialement utilisés par le viticulteur ont également été remplacés par deux pesticides qui n'avaient encore jamais été utilisés sur la parcelle du site, afin de s'affranchir des possibles résidus des applications antérieures. Ce choix s'est fait en collaboration avec le viticulteur et une conseillère viticole de la chambre d'agriculture du Rhône, Mme Le Roux. Ces deux pesticides supplémentaires, analysés par le laboratoire, ont également permis d'élargir la gamme des propriétés physico-chimiques couverte en plus de l'avantage de n'avoir jamais été utilisés précédemment sur la parcelle.

Au final, les pesticides retenus pour le suivi sont les suivants :

- la flumioxazine, herbicide de pré-levée appliquée entre mi-mars et début avril sous la formulation commerciale « Pledge » ;
- le chlorpyriphos-méthyl, insecticide appliqué entre mi-juin et fin juillet sous la formulation commerciale « Exaq » ;
- le diméthomorphe, fongicide contre le black rot et le mildiou, appliqué fin juin sous la formulation commerciale « Fastime » ;
- la spiroxamine, fongicide contre le black rot et l'oïdium, appliquée entre fin juin et mi-juillet sous la formulation commerciale « Prosper » ;
- le tébuconazole, fongicide contre le black rot et l'oïdium, appliqué entre mi-mai et fin juin, sous la formulation « Eole ».

Seule la flumioxazine est appliquée une unique fois, les autres pesticides pouvant être appliqués de une à trois fois, selon le pesticide et la stratégie de traitement du viticulteur.

Le diméthomorphe et le tébuconazole sont les deux molécules ajoutées dans le cadre de nos suivis, et ont donc été appliqués pour la première fois lors de la saison culturale 2014.

Notons que les molécules suivies sont des molécules largement utilisées dans le cadre de la viticulture dans le Beaujolais, et que les différents suivis de la qualité de l'eau de la Morcille ont révélé que ces molécules peuvent y atteindre des concentrations de l'ordre du microgramme par litre.

Enfin, nous ne nous sommes pas intéressés à l'analyse du devenir et/ou du comportement de métabolites, mais uniquement à celui de molécules mères phytosanitaires. L'étude du transfert d'une molécule mère ainsi que de ses métabolites est souvent très intéressant car elle permet la caractérisation complète du devenir de la molécule mère. Cependant, le suivi du transfert de métabolites des substances mères choisies aurait demandé le développement complet de méthodes analytiques, ainsi que leurs validations, ce qui n'a pas été possible dans le cadre de ces travaux de thèse.

# 4.2. Stratégie globale des suivis

#### 4.2.1. Prélèvement d'échantillons

L'atteinte de nos objectifs demande de quantifier les transferts des pesticides suivis dans les écoulements latéraux et le ruissellement, à l'aide, respectivement, de la tranchée et du canal Venturi. Il est donc nécessaire de mettre en œuvre une stratégie de prélèvement dans les flux hydriques captés qui permette à ces prélèvements d'être représentatifs des flux de pesticides transférés. Dans notre situation, la

date, la durée et l'amplitude des évènements pluvieux, et donc des potentiels écoulements, ne sont pas connues à l'avance. Les écoulements en question peuvent être particulièrement rapides (ruissellement), les concentrations en substances peuvent s'avérer très variables au cours du temps, et présenter une réactivité par rapport aux changements de débit. Nous sommes donc dans un cas où les stratégies de prélèvement asservi au volume hydrique passé s'avèrent être adaptées. Elles consistent en un prélèvement du flux hydrique passant à chaque « volume seuil » [L<sup>3</sup>] passé. On affecte ensuite la concentration mesurée dans le prélèvement aux deux demi-« volumes seuils » précédant et suivant le prélèvement en question. On calcule alors la masse de substance passée de manière souvent bien plus représentative de la masse réelle qu'en adoptant une stratégie asservie au temps (prélèvements à pas de temps fixe).

Selon les périodes de suivi et les objectifs associés (suivi fin de la dynamique des concentrations après les applications, mesure de flux moyen en fin de saison, etc.), les préleveurs automatiques d'échantillons ont été utilisés soit en configuration de prélevements « fractionnés », soit en « cumulés ».

- en fractionné, le préleveur peut effectuer jusqu'à 24 échantillons distincts dans l'écoulement, échantillons réalisés dans 24 bouteilles individuelles en verre de 300 mL ;
- en cumulé, une bouteille unique de grand volume allant de 5 à 15 L (selon le préleveur automatique utilisé) totalise l'ensemble des prélèvements, soit jusqu'à 25 ou 50 prélèvements de volume constant, allant de 100 à 200 mL (selon le volume de la bouteille, le nombre maximal possible de prélèvements, et le volume d'écoulement passé) ;
- les tuyaux utilisés sont soit en PTFE (plus connu sous le nom commercial de « Téflon »), matériau présentant une très faible adsorption, soit en silicone, matériau légèrement adsorbant mais indispensable dans certaines parties du circuit hydrique du préleveur (pompe péristaltique et bras distributeur). Le linéaire de tuyaux en silicone est toujours très faible (moins de 20 cm), et le temps de résidence des échantillons dans ce linéaire est très court (moins de 1 min), assurant de faibles potentialités d'adsorption et de désorption ;
- le flaconnage utilisé est en verre, ce qui permet de minimiser le risque d'adsorption sur les parois par rapport à des flacons en matériau de type plastique (Margoum *et al.*, 2011).

Notons que pendant la période allant de fin décembre 2014 à mi-mars 2015, les températures hivernales n'ont pas permis l'usage des préleveurs automatiques (risque de gel). Nous avons donc procédé à des prélèvements manuels bimensuels pour assurer le suivi des transferts pendant cette période.

#### 4.2.2. Prélèvements dans le ruissellement

Notre objectif vis-à-vis des transferts par ruissellement est d'acquérir les ordres de grandeur des exportations de pesticides pouvant se produire par cette voie de transfert pour les comparer à celles quantifiées dans les écoulements latéraux dans le sol. Nous avons donc choisi, jusqu'à fin juillet 2014, de suivre le transfert de pesticides par cette voie selon une stratégie de prélèvements fractionnés asservis au volume passé.

Dans un premier temps, l'observation de la dynamique de ce transfert au sein d'évènements naturels différenciés et pour plusieurs substances en 2014 nous a permis de confirmer l'existence de variations temporelles importantes des concentrations, et donc de la pertinence de l'asservissement au débit pour accéder à des flux plus représentatifs. Dans un second temps, pour diminuer le nombre d'analyses et faciliter la gestion du flaconnage tout en restant représentatif des flux de substances exportées, nous avons choisi d'adopter un suivi par prélèvements cumulés asservi au volume passé sur le reste de l'année 2014 et sur l'année 2015.

Pendant toutes les périodes suivies, le volume seuil a été ajusté selon l'évolution de notre connaissance de la réaction hydrologique de la parcelle aux pluies, mais aussi selon le type d'évènement météorologique attendu (orage convectif intense, front pluvieux long et moyennement intense de type océanique, etc.).

## 4.2.3. Prélèvements dans les écoulements latéraux

En 2014 et en 2015, ce suivi a exclusivement porté sur les écoulements captés par la tranchée. Nous avons choisi de ne pas prélever d'échantillons dans les piézomètres en raison de leurs contraintes intrinsèques. En effet, obtenir une bonne représentativité spatio-temporelle des concentrations en pesticides dans les écoulements latéraux en prélevant dans les piézomètres aurait demandé des prélèvements dans plusieurs d'entre eux à différents instants, et aurait ainsi démesurément multiplié le nombre d'échantillons, et d'analyses, sans compter l'impossibilité d'automatiser un tel suivi de manière efficace. Enfin, prélever dans des piézomètres ne permet pas d'évaluer simplement les flux latéraux de pesticides, alors que le caractère intégratif de la tranchée le permet.

En dehors des mois de l'hiver 2014 – 2015, le suivi dans la tranchée a systématiquement été effectué par prélèvements fractionnés asservis au volume passé de façon à acquérir suffisamment d'observations fines sur ce type d'écoulement dont la dynamique est encore peu caractérisée dans la littérature.

Lors des deux premières semaines de l'expérimentation de traçage, qui s'est déroulée de novembre 2014 à mi-mars 2015 (voir partie afférente ci-dessous), l'asservissement des prélèvements a varié pour s'adapter à la stratégie d'échantillonnage de cette expérience, plus fine, et asservie au temps pendant cette période. Une soixantaine de prélèvements a été réalisée sur ces deux semaines, et a ainsi permis de rendre compte de la dynamique du transfert des substances suivies (dans le cadre du suivi en conditions réelles) d'une manière aussi représentative qu'un suivi asservis au volume passé. Sur la période hivernale sans préleveur automatique, du 23 décembre 2014 à mi-mars 2015, des prélèvements manuels bihebdomadaires ont été effectués dans cette voie d'écoulement afin de rendre compte des transferts à moyen terme, et dans le cadre de l'expérimentation de traçage.

#### 4.2.4. Traitement des échantillons et choix des analyses

Sur toute la période de suivi, plusieurs personnes ont participé au traitement des échantillons. Afin d'assurer une qualité de traitement rigoureuse et homogène de ces derniers, plusieurs protocoles d'intervention standardisés ont été élaborés et validés auprès des différents utilisateurs.

#### Traitement des échantillons avant analyse

En lien avec les prévisions météorologiques, des plaques eutectiques congelées ont été régulièrement placées dans les préleveurs automatiques afin que les échantillons restent frais entre l'instant de prélèvement et leur récupération sur le terrain. En moyenne, les échantillons sont ainsi restés sur le terrain à des températures inférieures à 10°C pendant moins de 24 h avant récupération. Une fois récupérés, les échantillons ont été placés et refroidis à moins de 5°C dans une glaciaire munie de plaques eutectiques pour assurer leur transport jusqu'au laboratoire. Ces interventions sont encadrées par le protocole « Récupération d'échantillons sur Ruyère » (partie 1 de l'Annexe B). À l'arrivée au laboratoire, les échantillons sont filtrés à 0,7 µm à l'aide de filtres en fibre de verre, préalablement rincés, et d'un système en verre muni d'une aspiration sous vide. La filtration permet la séparation des phases dissoutes et particulaires avant analyse, les méthodes analytiques utilisées par le laboratoire ne concernant que les

pesticides en phase dissoute et nécessitant sa séparation des matières en suspensions. Dans la mesure du possible, la quasi-totalité des échantillons est filtrée dans la journée. Lorsque ceci n'est pas possible (verrerie de filtration limitée, horaires d'ouverture du laboratoire), le reste des échantillons est mis en chambre froide et est filtré le lendemain matin. Les échantillons filtrés sont ensuite mis en flacons en verre brun et congelés à -18°C pour stockage avant analyse. Ces étapes sont encadrées par le protocole « filtration au retour terrain » (partie 2 de l'Annexe B). L'effet de la congélation et de sa durée sur les concentrations en pesticides est jugé faible au vu des résultats de l'étude de conservation réalisée par (Margoum *et al.*, 2011).

#### Choix des échantillons à analyser

Tous les échantillons stockés n'ont pas été analysés : comme le coût des analyses de pesticides est loin d'être négligeable, une sélection a été faite. Pour cela, une organisation étroite avec le laboratoire d'analyse a été mise en place afin de faciliter le retour rapide de premiers résultats et ainsi aider au choix des échantillons complémentaires à analyser :

- en début de saison, plusieurs sessions d'analyse de 20 à 60 échantillons sont programmées et réparties tout au long de la période de suivi ;
- de manière générale, environ 20 % des échantillons prélevés pendant un évènement sont analysés lors d'une première session. Ces premiers échantillons sont choisis de sorte à bien couvrir l'étendue temporelle et les débits de l'évènement. Les concentrations obtenues permettent ainsi de visualiser les ordres de grandeur et les tendances de variation des concentrations des différents pesticides;
- cette visualisation permet ensuite une optimisation du choix des analyses suivantes : une à deux sessions d'analyses supplémentaires sont utilisées pour affiner les résultats en vue d'une meilleur connaissance de la dynamique des concentrations.

Cette façon de procéder s'est avérée très efficace pour faciliter les échanges avec le laboratoire et elle a permis un gain de temps et une optimisation des étapes analytiques pour ce dernier. Pour ce qui est de son intérêt vis-à-vis de l'acquisition des données de terrain, cette méthode n'a pas permis d'obtenir rapidement tous les résultats analytiques pertinents (du fait de son avancée par étapes), mais le fait de pouvoir stocker de nombreux échantillons nous a permis une optimisation de leur sélection. De plus, le caractère itératif de la méthodologie a permis une optimisation du choix et des coûts analytiques associés en limitant le nombre d'analyses. La multiplication du nombre d'échantillons stocké a été encadrée par une logistique rigoureuse de gestion de ces échantillons.

#### 4.3. Méthodes et protocoles de traitement des données

Les mesures de basculement d'auget dans la tranchée et de hauteur d'eau dans le canal ont subi différents traitements afin de calculer les débits d'écoulements latéraux et de ruissellement.

#### 4.3.1. Débit dans la tranchée

Dans le circuit de collecte hydrique de la tranchée, le siphon est positionné avant l'auget basculant. Par conséquent, les volumes d'eau prélevés dans le siphon pour analyse ne sont pas comptés par l'auget. Un premier traitement vise donc à corriger les chroniques de basculement, ce qui a été réalisé en effectuant une interpolation linéaire du débit moyen correspondant aux six basculements précédant et suivant le prélèvement. Lors des interventions terrain, différentes activités de maintenance peuvent perturber l'acquisition des basculements par la centrale. Ces situations peuvent par exemple correspondre :

- à des manipulations sur la centrale d'acquisition, comme la relance d'un programme ou des tests de fonctionnement ;
- au nettoyage du siphon et/ou de l'auget ;
- à des manipulations d'étalonnage sur l'auget.

Dans ces cas, un certain nombre de basculements ne sont pas enregistrés par la centrale alors qu'un écoulement pouvait bel et bien se produire au moment de la réalisation de ces manipulations. Lorsque ces perturbations se sont déroulées sur une courte durée, à débit stable, et hors évènement pluvieux important, le débit a également été interpolé de manière linéaire à l'aide du débit calculé sur les dix basculements précédant et suivant la période lacunaire. Le seul autre cas rencontré est décrit ci-dessous.

Pour la période du 23 au 31 décembre 2014, les données de basculement de l'auget ont été perdues à cause d'une saturation de la mémoire. Le débit dans la tranchée a été estimé en utilisant les données de hauteur d'eau d'un piézomètre situé à 1 m de distance (piézomètre « Down-1 », voir le Chapitre IV sur le traçage). En effet, en dehors des très hauts et des très bas débits, une bonne corrélation linéaire existe entre la hauteur d'eau dans ce piézomètre et le débit dans la tranchée. Une équation linéaire ( $R^2 = 0.93$ , voir Figure 36) a ainsi pu être calée sur les données de mesure commune de la hauteur d'eau et du débit pendant une période de trois mois pour laquelle l'ensemble de la gamme de débits observés dans la tranchée s'est produit. Puisque pendant la période lacunaire, la hauteur d'eau de ce piézomètre n'a montré aucune occurrence de situations de débit extrême, cette corrélation linéaire a été utilisée pour calculer les données manquantes.



Niveau piézométrique dans Down-1 (cm depuis surface)

Figure 36 : modèle linéaire pour estimer le débit dans la tranchée lors de la période lacunaire, et couples de points utilisés pour le calage

Enfin, le processus d'écoulement latéral en proche surface étudié, est un processus de nature continue. Or, les systèmes de mesure par auget basculant donnent une mesure discrète de ce processus. Nous avons donc utilisé, au pas de temps de la minute, une moyenne centrée glissante sur deux heures

pour transformer la donnée discrète en une donnée continue. Cette méthode permet d'obtenir des courbes de débit présentant un aspect lissé tout en restant représentatives des variations de débit et du volume passant.

#### 4.3.2. Débit dans le canal Venturi

Le débit dans le canal Venturi a subi une correction dans le cadre des récessions d'évènements très érosifs ayant entrainé la présence de sédiments dans le canal (Figure 37). Le dépôt de sédiments sur une hauteur supérieure à la borne inférieure de la gamme de mesure pose, en effet, un problème important pour la mesure de la décrue du ruissellement car, contrairement à la montée de crue, ces sédiments ne sont plus chassés par le système Venturi, restent en place, et perturbent la mesure de hauteur d'eau. Leur présence entraine, de fait, un ralentissement de l'écoulement dans le système, et l'occupation d'une partie de l'espace d'écoulement. Il en résulte une décrue mesurée présentant une décroissance très ralentie du niveau d'eau, et donc du débit et du volume de ruissellement associé.



Figure 37 : photographie du dispositif de suivi du ruissellement après un évènement pluvieux très érosif : on constate un remplissage du canal

Pour réaliser cette correction, on a distingué les épisodes de décrues avec et sans présence de sédiments. Pour cela, on s'est basé sur les mesures de hauteur et de volume de sédiments réalisées au cours des opérations de maintenance du dispositif suite à chaque évènement (évacuation des sédiments, nettoyage et vérification du canal). Nous nous sommes ensuite basés sur les épisodes non influencés par la présence de sédiments pour établir une relation entre débit et hauteur d'eau en début de décrue. Pour consolider l'analyse, nous nous sommes restreints aux mesures relatives aux décrues répondant aux trois critères suivants : 1) décroissance continue du débit, 2) intensité pluvieuse maximale inférieure à 15 mm.h<sup>-1</sup> (au pas de temps de 2 min), et 3) absence de réaction visible du ruissellement aux pluies ultérieures au début de la décrue. Ces critères permettent de se situer dans des conditions simples pour faciliter la détermination d'une dynamique type de décrue.

À partir de cette sélection, les débits des décrues ont alors été normalisés par rapport au débit de début de décrue, puis toutes ces décrues normalisées ont été visualisées en fonction du temps passé après

le début de la décrue. La normalisation du débit permet d'utiliser les décrues correspondant à une large gamme d'évènements. La représentation graphique résultante présentant très clairement une allure de type exponentielle, une courbe de ce type a été calée (significative à l'intervalle de confiance à 95 %). Cette courbe type de décrue a alors été affectée aux parties des chroniques de décrues biaisées par la présence de sédiments pour estimer les temps de décrue théoriques sans influence des sédiments, et ce en prenant soin de n'utiliser cette courbe. La Figure 38 montre la courbe type de décrue ainsi que les courbes normalisées utilisées pour la déterminer, et la Figure 39 donne un exemple de récession corrigée.



Figure 38 : modèle de récession exponentielle du débit de ruissellement utilisé pour corriger les récessions biaisées par la présence de sédiments, et courbes de récession mesurées normalisées selon leur débit



Figure 39 : exemple de correction de récession de débit du ruissellement

Une obstruction du canal en cours d'évènement s'est aussi produite pendant le suivi. Contrairement à la tranchée pour laquelle nous avons pu déterminer, grâce au niveau piézométrique voisin, une méthode d'estimation, une telle méthode ne s'est pas avérée possible pour le ruissellement. Pour cet évènement, nous avons donc choisi d'affecter un débit nul de ruissellement : les calculs de volumes de ruissellement passant, et donc le calcul des masses de pesticides exportés par cet écoulement, à l'échelle du suivi, sont donc sous-estimés.

# 5. Le traçage

L'intérêt du suivi en conditions naturelles est de rendre compte des écoulements latéraux dans le contexte de la viticulture conventionnelle du Nord Beaujolais. Il présente en revanche l'inconvénient de conditions expérimentales non contrôlées vis-à-vis des évènements pluvieux ainsi que des dates d'application des pesticides. De plus, les mesures de transfert effectuées grâce à la tranchée ne correspondent pas uniquement au transfert latéral des pesticides. En effet, lors d'une pluie, la migration d'une substance depuis la surface du sol jusqu'à la tranchée comporte une phase initiale de transfert vertical avant que l'écoulement, et donc le transfert, ne soit redirigé latéralement. Il nous a donc semblé opportun de développer une expérimentation permettant de mieux évaluer le comportement du transfert latéral des pesticides en s'affranchissant de la phase de transfert vertical.

Comme nous le verrons dans le Chapitre III décrivant les résultats du suivi en conditions naturelles, des concentrations particulièrement élevées en pesticides en début de certains évènements nous ont poussés à émettre l'hypothèse de l'occurrence d'écoulements latéraux préférentiels. L'expérimentation de traçage nous a offert l'opportunité de tester cette hypothèse.

Cette manipulation a donné lieu à la rédaction d'un article scientifique, lequel constitue la première partie du Chapitre IV de ce manuscrit. Pour la partie méthodologique relative au traçage, on se reportera donc à l'article qui offre une description détaillée du matériel employé et de la méthode développée.

De manière synthétique, le traçage a consisté en l'injection, directement dans la zone saturée du sol, de cinq pesticides ayant des propriétés de rétention et de dégradation variées, ainsi que d'un traceur de l'eau (bromures). L'injection en zone saturée, qui a utilisé une tranchée d'injection creusée jusqu'à la couche argileuse, 5,5 m en amont de la tranchée d'interception, a ainsi permis de s'abstraire de la phase de transfert vertical. Le transfert des substances pesticides et du traceur a été suivi à l'aide d'un réseau piézométrique dédié, ainsi qu'avec la tranchée d'interception, en mettant en place une stratégie d'échantillonnage à résolution spatio-temporelle fine et modulable dans le temps, afin de suivre à la fois la dynamique rapide du début de traçage et la restitution à plus long terme des substances. L'expérimentation a démarré en novembre 2014 et a duré six mois.

Le traçage présente, d'une part, des conditions contrôlées, et, d'autre part, des conditions non contrôlées, mais ayant fait l'objet d'un suivi métrologique spatial et temporel fin. Il nous a donc semblé pertinent d'exploiter la richesse des données acquises pour évaluer la capacité du formalisme mathématique usuel (décrivant les écoulements et le transfert de substances en milieux poreux) à rendre compte des écoulements et des transferts observés lors de l'expérimentation. La seconde partie du Chapitre IV présente donc un travail de modélisation numérique dans ce sens. Dans un souci de cohérence, nous avons donc choisis de présenter le matériel utilisé pour ces modélisations, ainsi que la démarche suivie, directement dans la partie afférente du Chapitre IV.

# 6. Quantification des concentrations au laboratoire

Cette partie décrit succinctement la méthodologie employée par le laboratoire de chimie des milieux aquatiques pour la quantification des concentrations en pesticides de nos échantillons. Elle

présente donc l'ensemble des traitements subis par ces échantillons, à partir de leur décongélation, jusqu'à l'obtention des concentrations.

# 6.1. L'extraction sur phase solide (SPE)

Dans la mesure du possible (échantillons suffisamment concentrés), nous avons privilégié l'analyse en injection directe (injection de l'échantillon filtré sans extraction préalable), ce qui permet de diminuer les contraintes analytiques (pas de recours aux solvants, étapes préalables à l'analyse plus courtes) Cependant, certains de nos échantillons se sont avérés trop peu concentrés pour être analysés en injection directe, c'est pourquoi le laboratoire d'analyse des micropolluants a eu recours à une technique d'extraction sur phase solide (SPE, pour Solid Phase Extraction).

#### 6.1.1. Principe de la méthode

Cette technique permet de purifier et de concentrer les contaminants, et donc de diminuer les limites de quantification. La SPE repose sur le même principe que la chromatographie : il s'agit de retenir les molécules sur une phase solide, puis ces molécules sont récupérées par percolation d'un solvant avec lequel elles ont une plus grande affinité. La phase solide est contenue dans ce que l'on appelle une cartouche SPE. Une gamme assez large de cartouches différentes existe selon les types de micropolluant que l'on souhaite concentrer.

#### 6.1.2. Mise en œuvre

Les cartouches utilisées pour nos analyses sont des cartouches de type « Oasis HLB », assez bien adaptées à notre gamme de pesticides.

Dans un premier temps, la cartouche est conditionnée afin d'activer les sites de rétention de la phase solide, à l'aide de méthanol, d'eau ultra pure, puis d'acétonitrile. Ensuite, l'échantillon est percolé dans la cartouche, puis elle est lavée pour éliminer les composés indésirables. Enfin, on injecte un solvant ayant une forte affinité avec les composés à extraire pour les récupérer dans un faible volume. Le volume concentré est alors évaporé à sec sous un flux d'azote pour être ensuite préparé à l'analyse dans un solvant eau-acétonitrile avec ajout d'un étalon interne.

Cette méthode d'extraction demande un volume d'échantillon d'au moins 250 mL.

# 6.2. La chromatographie liquide à ultra haute performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem : UHPLC-MS-MS

Les échantillons (extraits ou non) sont analysés par Chromatographie Liquide à Ultra Haute Performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem (UHPLC-MS/MS), une technique très sensible qui permet l'analyse et la quantification de plusieurs substances phytosanitaires. La quantification est réalisée par étalonnage interne avec ajout d'un étalon interne deutéré, l'herbicide diuron D6.

Le premier élément de la chaine est la chromatographie liquide : cette méthode permet une séparation des différents composés de la solution par différence d'affinité avec la phase stationnaire, appelée « colonne ».

Le second élément est le spectromètre de masse en tandem. Le premier quadripôle permet la sélection d'ions caractéristiques dits « précurseurs » des pesticides à analyser, selon leur masse. Ces ions sont ensuite fragmentés dans une cellule de collision, puis les fragments obtenus sont filtrés pour ne laisser

passer que deux ions fils caractéristiques des ions précurseurs. Les transitions ion précurseur-ion fils doivent être caractéristiques de chaque substance à analyser.

Dans les configurations d'utilisation au laboratoire, cette méthode permet l'analyse validée de trente pesticides différents dans une durée d'analyse de dix minutes et respecte la directive 2002/657/EC qui régit la validation des échantillons injectés et détectés en spectrométrie de masse.

Matériel et méthodes

# Chapitre III : Résultats du suivi en conditions réelles

On rappelle que nous avons effectué le suivi en conditions naturelles de fin mars 2014 à septembre 2015. On rappelle également que son objectif est de rendre compte des transferts de pesticides, en particulier au sein des écoulements latéraux de faible profondeur, sur ces deux années culturales, et de tenter de mettre en relation ces transferts avec :

- les caractéristiques hydriques des évènements, notamment la pluie, les conditions initiales d'humidité, le degré de saturation du versant (lequel donne une indication de son degré de connectivité);
- les propriétés des pesticides suivis ;
- leurs dates d'application.

Dans la première partie de ce chapitre, nous analysons le comportement hydrologique du site d'étude d'un point de vue saisonnier et multi-évènementiel. À ces deux échelles temporelles, nous nous attachons à décrire la réponse des écoulements. Dans le cas de l'analyse de l'ensemble des évènements, nous avons mené une étude approfondie dans le but de déterminer les conditions de genèse et les caractéristiques des évènements d'écoulement latéral. Dans ce sens, nous décrivons tout d'abord la méthodologie adoptée pour le découpage de l'hydrogramme en évènements, ainsi que les différentes caractéristiques hydrologiques utilisées dans notre analyse. Sur cette base, nous proposons une analyse de la réponse de l'écoulement latéral en proche surface, caractérisée par son volume évènementiel d'écoulement et sa connectivité spatiale à l'échelle du versant, en lien avec les caractéristiques pluviométriques et les conditions initiales d'humidité du sol. Cette analyse nous permet de dégager les facteurs contrôlant l'occurrence des écoulements latéraux ainsi que les caractéristiques de cette réponse.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous proposons tout d'abord une analyse, à l'échelle infra-évènementielle (au sein d'un évènement), de la dynamique de transfert des pesticides, à travers un article scientifique publié (Peyrard *et al.*, 2016). Dans un deuxième temps, nous retournons à l'échelle de l'ensemble des évènements afin de décrire le comportement du transfert des substances à cette échelle. Enfin, nous étudions les bilans des substances transférées dans l'écoulement latéral et dans le ruissellement, et leur dynamique, à l'échelle saisonnière.

# 1. Comportement hydrologique du site

# 1.1. Échelle globale du suivi

En raison d'une pluviométrie relativement faible au printemps 2014 et à l'été 2015 (voir Figure 40) couplée à une évapotranspiration élevée, aucun ruissellement de surface et aucun écoulement latéral n'ont été observés en début et en fin de suivi. Nous excluons donc de notre analyse ces deux périodes sans écoulement, c'est-à-dire celle s'étalant du début du mois d'avril à la fin du mois de mai en 2014 ; et celle allant de la fin du mois de mai à la fin du mois d'août en 2015. La période « de transfert » considérée s'étend donc de juin 2014 à fin mai 2015.



Figure 40 : pluviométrie mensuelle lors du suivi, pluviométrie moyenne mensuelle sur les années 2002-2013 mesurées par un pluviomètre Irstea situé 1 km du site d'étude, et évapotranspiration potentielle mensuelle moyenne mesurées à Lièrgues (20 km au sud du site) de 1995 à 2007 (données MétéoFrance)

La Figure 41 et la Figure 42 montrent les chroniques de la pluie, du ruissellement mesuré par le canal Venturi, et de l'écoulement latéral mesuré dans la tranchée, pour l'ensemble de la période analysée.

Le premier constat provient de la saisonnalité des écoulements. Les écoulements latéraux en proche surface captés par la tranchée ont une fréquence d'occurrence et une amplitude largement plus élevées lors de la période humide allant de l'automne 2014 à la fin de l'hiver 2014 – 2015. On qualifiera cette période, dans la suite, de « saison humide », par rapport aux périodes des printemps et été 2014 et 2015, que l'on qualifiera, elles, de « saisons sèches », sur la période de suivi. L'écoulement latéral ne s'est pas tari de début novembre 2014 à mi-mars 2015. Le ruissellement mesuré présente quant à lui un comportement caractérisé par une fréquence d'occurrence élevée et des débits importants au printemps et en été ; contre une fréquence d'occurrence plus faible mais des évènements plutôt longs en automne et hiver.



Figure 41 : pluviométrie horaire, débit d'écoulement latéral mesuré dans la tranchée, et débit du ruissellement mesuré dans le canal Venturi, pour la période allant du 1<sup>er</sup> juin 2014 au 1<sup>er</sup> novembre 2014

Ces observations sont en accord avec le régime climatique du Nord Beaujolais : l'influence océanique hivernale produit des évènements pluvieux peu intenses mais temporellement longs, caractéristiques de ce type de climat. Les lames d'eau de ce type d'évènement sont conséquentes, plusieurs dizaines de millimètres, et leur faible intensité de moins de 10 mm.h<sup>-1</sup> implique rarement le déclenchement de ruissellement hortonien. Du ruissellement par saturation, identifié grâce à la réponse du réseau piézométrique, de faible débit, de l'ordre de 1 L.s<sup>-1</sup>, équivalent à environ 1 mm.h<sup>-1</sup>, mais temporellement soutenu, sur plusieurs heures, a pu être observé lors de l'hiver 2014 – 2015. Inversement, en période estivale, les orages violents méditerranéens peuvent remonter depuis le sud de la France et atteindre le Beaujolais. On observe alors des évènements pluvieux d'intensité élevée supérieure à 10 mm.h<sup>-1</sup>, sur sol sec, produisant ainsi un ruissellement hortonien important, jusqu'à 20 mm.h<sup>-1</sup>, et de courte durée, généralement quelques dizaines de minutes. Dans ces cas, la lame d'eau infiltrée s'avère donc inférieure au cumul pluviométrique. On peut légitimement soupçonner que ce phénomène joue un rôle indirect sur les occurrences de déclenchement et les amplitudes d'écoulements latéraux faibles observées en été, comparativement à la saison hivernale.





Un point de différentiation remarquable entre les séries temporelles de la Figure 41 et celles de la Figure 42 provient de l'amélioration du dispositif anti-ruissellement (partie 3.2.2 du Chapitre II, visible sur la Figure 33) le 27 octobre 2014. Les évènements pluvieux d'intensité élevée survenus avant cette date ont, en effet, produit une entrée du ruissellement de surface à l'intérieur du système de mesure de la tranchée. Ce phénomène est bien identifiable sur la chronique de l'écoulement latéral puisqu'il provoque des montées rapides mais courtes du débit, et une forme de la courbe du débit d'écoulement latéral en fonction du temps jumelle de celle du ruissellement mesuré. La correction de ces perturbations de la mesure de l'écoulement latéral est explicitée dans la partie suivante. Afin d'aller plus loin dans l'interprétation de la dynamique des écoulements latéraux et de leur déterminisme, une correction de ces perturbations sont faibles et ne biaisent donc pas les interprétations qui suivent.

La Figure 43 illustre les volumes mesurés de ruissellement et d'écoulement latéral ramenés à leurs surfaces contributives (voir parties 3.2.2 et 3.3 du Chapitre II pour ces surfaces).



De manière globale, on constate tout d'abord que la majorité du volume des écoulements latéraux est produite en saison humide. Pour le ruissellement, les résultats confirment le régime identifié : les orages nombreux, intenses et courts de l'été et de l'automne 2014 entrainent des volumes relativement conséquents par ruissellement hortonien, mais qui restent, au total, en-dessous des apports liés aux

On remarque aussi que le ruissellement cumulé mesuré représente un volume relativement proche de celui de l'écoulement latéral capté, sur la période complète de suivi. La comparaison des courbes de cumul montre clairement un comportement en créneaux pour le ruissellement, contre un comportement largement plus continu pour l'écoulement latéral. Cet aspect est caractéristique de la nature de ces écoulements.

# 1.2. Échelle de l'ensemble des évènements

épisodes de ruissellement par saturation de la saison humide.

Dans le but de déterminer les conditions de genèse et les caractéristiques des écoulements latéraux, nous avons choisi de scinder la totalité de la chronique temporelle du suivi en évènements. L'objectif de cette analyse est de rechercher un potentiel déterminisme entre les variables que l'on souhaite expliquer, c'est-à-dire les caractéristiques évènementielles des écoulements latéraux que sont leurs volumes d'écoulements latéraux et leurs degrés de connectivité latérale, avec des variables explicative des évènements, c'est-à-dire leurs caractéristiques pluviométriques et leurs conditions d'humidité initiales. Le volume d'écoulement latéral est déterminé par les mesures dans la tranchée, le degré de connectivité est caractérisé par l'état de saturation du sol observé à l'aide du réseau piézométrique, et l'état d'humidité est estimé par la durée séparant le début d'un évènement et le dernier tarissement de l'écoulement latéral dans la tranchée.

Nous avons donc tout d'abord développé une méthode de découpage temporel en évènements se basant sur la dynamique de la pluie et de l'écoulement latéral. L'objectif du découpage en évènements est d'isoler les réponses des écoulements latéraux en leur faisant correspondre les pluies les ayant engendrées.

Dans un second temps, et dans le but de baser notre analyse finale sur des données les plus fiables possibles, nous avons appliqué des prétraitements aux évènements obtenus :

- le premier a eu pour but de corriger au maximum l'effet du ruissellement entrant, lorsque cela s'avérait nécessaire et possible. Cette correction permet de s'assurer que les volumes évènementiels captés dans l'écoulement latéral ne soient pas biaisés par ce phénomène ;
- le second prétraitement a pour but d'isoler le débit latéral des évènements entre eux. Comme nous allons le voir dans la suite, notre découpage implique des situations où des évènements peuvent débuter alors que la récession de l'écoulement latéral de l'évènement précédent n'est pas terminée. Dans ces cas, il est nécessaire d'évaluer le volume qu'aurait représenté cette récession pour l'affecter à l'évènement précédent plutôt qu'à celui qui débute. Ce traitement, relativement proche de la méthode de l'hydrogramme unitaire, permet alors de mieux relier le volume de la réponse de l'écoulement latéral à la pluie l'ayant provoqué, en séparant cette réponse et ce que l'approche de l'hydrogramme unitaire considère comme, « le débit de base », qui est ici la récession de l'évènement précédent qui se retrouve chevauchée. Cette méthode de séparation suppose que les réponses des écoulements latéraux soient additives.

#### 1.2.1. Séparation de la chronique hydrique en évènements

La séparation en évènements se base 1) sur une séparation de la chronique des pluies en pluies significatives, lorsque l'écoulement latéral est nul et sur 2) l'analyse croisée des pluies significatives et de la réponse du débit d'écoulement latéral lorsque l'écoulement latéral est non nul. La séparation que nous avons effectuée implique que l'ensemble de la période temporelle que nous traitons (du 1<sup>er</sup> juin 2014 au 1<sup>er</sup> juin 2015) est scindée de manière continue : chaque instant de cette période temporelle appartient à un évènement du découpage.

#### Pré-découpage de la chronique des pluies en pluies significatives

Nous considérons comme significatives les pluies d'intensité strictement supérieure à 2,4 mm.h<sup>-1</sup> et de cumul au moins supérieur à 1 mm en moins de 24 h. Les pluies significatives séparées de moins de 24 h sont regroupées entre elles, et les pluies non significatives séparant des pluies significatives sont affectées à la pluie significative antérieure. Le seuil d'intensité a été choisi de manière à ne pas considérer les basculements d'augets isolés du pluviomètre : un basculement correspond, en effet, à 0,2 mm de pluie, ce qui, sur 5 min, donne l'intensité seuil choisie. Ces basculements d'auget isolés correspondent à des pluies trop négligeables pour constituer des pluies significatives. Le cumul total a été choisi de manière empirique en observant la réaction des écoulements latéraux aux pluies : généralement, les pluies de moins de 1 mm de cumul n'ont aucun impact sur la chronique des débits latéraux. Enfin, la durée de 24 h est généralement la durée minimale après laquelle le débit d'écoulement latéral est en récession après l'arrêt de la pluie. La Figure 44 présente un exemple de ce découpage.



Figure 44 : illustration du découpage des pluies en pluies significatives

Notons que la méthode de découpage utilisée pour les pluies est très largement inspirée des méthodes de découpage des évènements dans le cadre des déterminations des courbes Intensité-Durée-Fréquence en hydrologie (Bertrand-Krajewski *et al.*, 2000).

#### Découpage en évènements

Le premier évènement de notre découpage commence au début des chroniques, le 1<sup>er</sup> juin 2014 à 0h00. Nous décrivons ici la méthodologie utilisée pour déterminer, à partir de critères hydrologiques, si l'occurrence d'une pluie significative implique ou non un découpage en un nouvel évènement hydrologique. Comme évoqué plus haut, nous distinguons deux cas principaux pour lesquels les critères de découpage sont différents : l'occurrence d'une pluie significative en l'absence d'écoulement latéral, et l'occurrence d'une pluie significative en présence d'une écoulement latéral.

#### Cas d'occurrence d'une pluie significative en l'absence d'écoulement latéral

Nous nous positionnons dans les cas où, à un instant t, une pluie significative débute en l'absence d'écoulements latéraux. Nous considérons alors que le début de cette pluie significative correspond au début d'un nouvel évènement. Ce critère implique donc que, dans le cas où nous nous situons, même si le début d'un évènement (au sens de notre découpage) correspond nécessairement au début d'une pluie significative, l'existence d'un écoulement latéral pendant cet évènement n'est pas indispensable pour autant. En effet, comme nous le verrons, certaines pluies significatives ne produisent pas d'écoulements latéraux. Un autre corollaire est que, pendant les périodes où les pluies significatives n'entrainent pas d'écoulements latéraux, le découpage en évènements correspond donc au découpage en pluies significatives.

# Cas d'occurrence d'une pluie significative en présence d'un écoulement latéral

Dans ce cas, notre découpage en évènements se base sur un couplage entre le découpage en pluies significatives, et des critères de décision basés sur la réponse de débit de l'écoulement latéral aux pluies significatives.

Nous considérons l'occurrence d'une pluie significative à un instant t alors que le débit d'écoulement latéral est non nul. La question à laquelle nos critères de découpage doivent répondre est : « est-ce que l'occurrence de cette pluie significative implique, oui ou non, le découpage, à l'instant t, d'un



nouvel évènement ? ». Pour répondre à cette question, nous distinguons plusieurs situations selon la réaction et la valeur du débit, décrites ci-dessous et dont deux d'entre elles sont illustrées par la Figure 45.

Figure 45 : illustration du découpage pour les cas où l'écoulement latéral ne tarit pas

Dans la situation où la pluie significative génère une augmentation du débit d'écoulement latéral, un minimum local de débit existe nécessairement au début de cette pluie significative. On distingue alors deux cas (Figure 45), selon la valeur du débit au minimum local :

- le minimum local est inférieur à 8 L.h<sup>-1</sup>. On effectue alors le découpage à l'instant t: on considère donc que l'évènement précédant t est terminé, et qu'un nouvel évènement débute à partir de t;
- le minimum local est supérieur à 8 L.h<sup>-1</sup>. Dans ce cas, on ne crée pas de nouvel évènement pour l'occurrence de la pluie significative à t: on considère que la réponse du débit à cette pluie significative appartient à l'évènement précédant t;

Si, par ailleurs, le débit d'écoulement latéral ne présente pas de minimum local lors de l'occurrence de la pluie significative, alors on ne créé pas de nouvel évènement à t: on considère que même si la pluie est définie comme significative, son ampleur est trop faible puisqu'elle n'implique pas de réaction visible de la part de l'écoulement latéral.

Le seuil de 8 L.h-1 s'explique par deux raisons. D'une part, dans la suite, nous allons estimer le volume d'écoulement des récessions tronquées par ce découpage, et nous disposons de trop peu de données pour estimer correctement ces récessions si la coupure se fait pour des débits supérieurs à 8 L.h-1. D'autre part, l'utilisation d'un seuil plus élevé génère un découpage excessif de nos chroniques, créant de nombreux micro-évènements ayant peu de sens par rapport au comportement de l'écoulement latéral.

La méthodologie employée a abouti à la définition de 53 évènements, et la Figure 46 illustre le découpage de ces évènements sur les cinq premiers mois du suivi.



Figure 46 : découpage événementiel de la chronique hydrologique (pluviométrie et écoulement latéral), du 1<sup>er</sup> juin au 1<sup>er</sup> novembre 2014

#### 1.2.2. Prétraitements de la chronique des écoulements latéraux

#### Correction du ruissellement entrant sur le débit d'écoulement latéral

Comme nous avons pu le voir précédemment, la mesure du débit des évènements d'écoulement latéral qui se sont produits avant la consolidation du dispositif anti-ruissellement est potentiellement entachée de perturbations par entrée du ruissellement dans la gouttière de collecte. Afin d'être le plus représentatif possible du débit de l'écoulement latéral réel, nous avons pris le parti d'appliquer des corrections afin de gommer l'effet de ce ruissellement entrant. Notons que le ruissellement entrant identifié provient d'une petite surface à l'amont direct de la tranchée. En effet, les bordurettes installées avant la mise en place d'un système plus performant (Figure 33) ont permis de dévier le ruissellement issu de la majorité de la surface amont de la tranchée. La correction apportée concerne donc le ruissellement produit par la surface située entre ces bordurettes et la tranchée, correspondant à environ 3 m<sup>2</sup>.

Il est tout d'abord nécessaire de repérer les évènements pour lesquels du ruissellement est entré dans la tranchée. Nous disposons pour cela de deux indicateurs. Le premier est visuel, et correspond au relevé in-situ de traces d'écoulements de surface sur les éléments de structure de la tranchée prouvant l'entrée de ruissellement dans la gouttière. Cet indicateur est donc qualitatif, et permet d'identifier les situations avec ruissellement entrant avéré. Le second est semi-quantitatif : il s'agit de mettre en parallèle la chronique d'intensité pluviométrique, celle du ruissellement et celle de l'écoulement latéral (mais avec un pas de moyenne glissante plus fin que deux heures, de l'ordre de 10 min par exemple sur la Figure 47).



Figure 47 : exemples de correction du débit d'écoulement latéral dans le cas de ruissellement entrant hors situation d'écoulement latéral (à gauche) et en situation d'écoulement latéral (à droite). Les effets crénelés des courbes rouges et noires proviennent de la moyenne glissante

Cette méthode permet de repérer les situations où des pluies intenses ont généré du ruissellement dont la dynamique est jumelle de celle observée dans la tranchée. L'utilisation de cet indicateur demande d'analyser la chronique de l'écoulement latéral à un pas de temps fin et sans moyenne glissante. Cet indicateur permet ainsi de repérer un signal d'écoulement très rapide de ruissellement, qui se distingue d'un signal d'écoulement latéral lisse et continu caractéristique des écoulements en milieux poreux.

Nous avons choisi de ne corriger les débits de l'écoulement dans la tranchée que lorsque le ruissellement entrant se produisait à bas débit d'écoulement latéral. Dans les situations où du ruissellement entrant a pu se produire simultanément à un haut débit d'écoulement latéral, il nous a semblé trop incertain d'estimer le débit réel d'écoulement latéral de par la difficulté à discerner son signal spécifique du « bruit » du ruissellement. Dans les situations de bas débit, le signal de ruissellement entrant est particulièrement net.

La majorité des corrections apportées s'avère simple et évidente puisqu'elle concerne des situations de faible humidité où aucun écoulement latéral n'est présent avant et après la période d'occurrence du ruissellement entrant. Dans ces cas, un débit d'écoulement latéral nul est imposé (Figure 47, graphiques de gauche). Pour les périodes où le ruissellement entrant survient lorsqu'un écoulement latéral existe la correction apportée est une simple interpolation linéaire : on utilise le débit d'écoulement latéral non perturbé qui encadre ces périodes (Figure 47, graphiques de droite).

Deux points assez discutables sont à souligner dans ces corrections. Le premier est lié au fait que des écoulements préférentiels peuvent avoir un comportement dynamique très proche de celui du ruissellement, c'est-à-dire être caractérisés par une vitesse d'écoulement proche de l'écoulement à surface libre. Une part du ruissellement peut donc parfois correspondre à un écoulement latéral préférentiel : ceci a été confirmé pour des évènements ultérieurs à l'installation du dispositif permettant d'empêcher l'entrée du ruissellement. Le deuxième est lié au caractère subjectif de la correction apportée : le choix des périodes considérées comme « sous influence de ruissellement entrant » et celles qui ne le sont pas, n'étant pas toujours évident.

Cependant, notons que les périodes corrigées sont intrinsèquement courtes par rapport aux périodes totales d'écoulement latéral, puisque uniquement liées à des épisodes de ruissellement de type hortonien. Par ailleurs, sur ces courtes durées, typiquement inférieures à l'heure, l'écoulement latéral varie relativement peu, de par son caractère continu, ce qui justifie l'usage d'une interpolation linéaire à défaut d'informations plus pertinentes pour cette correction. En outre, le fait que le ruissellement entrant soit de courte durée et produit par une surface très restreinte signifie que ces corrections de débit impliquent de faibles volumes, ce qui rend l'impact de l'erreur commise, par l'approximation linéaire des corrections, négligeable, par rapport au volume total.

#### Extrapolation de la récession dans les cas d'évènements successifs

Nous avons pu voir précédemment que des évènements d'écoulements latéraux successifs sont considérés comme des évènements distincts même dans des cas où le débit d'écoulement latéral est non nul au moment de leur enchainement (cas où le minimum local de débit est inférieur à 8 L.h<sup>-1</sup> lors de la transition). Cependant, la part du débit de récession de l'évènement chevauché doit être estimée et affectée à cet évènement plutôt qu'à celui qui se superpose à lui, afin de respecter la séparation de la réponse latérale à la pluie. Pour ce faire, nous avons choisi d'estimer ces récessions par un modèle exponentiel. Cette part du débit est alors affectée à l'évènement chevauché et retranchée à l'évènement chevauchant (Figure 48).



évènements qui se chevauchent

Afin d'obtenir un indicateur de la réponse type de l'écoulement latéral en phase de récession, nous avons choisi d'employer une méthodologie basée sur la détermination d'une « courbe de récession maîtresse » (« master recession curve »). Parmi l'ensemble des méthodes existantes, la méthode dite « matching strip method » (Snyder, 1939; Toebes et Strand, 1964) consiste à extraire directement les différentes courbes de récession observées, de les superposer, puis d'effectuer le calage d'une courbe de type exponentielle sur l'ensemble des récessions. Une difficulté de cette méthode provient de l'influence des conditions d'évapotranspiration prenant place lors des récessions utilisées pour l'analyse. Comme nous le verrons plus loin, ces conditions ont, en effet, un impact très fort sur la dynamique de récession largement plus courte et oscillante (l'évapotranspiration étant plus élevée pendant le jour que pendant la nuit), tandis que des conditions de faible évapotranspiration impliquent une récession beaucoup plus longue et régulière.

Parmi les récessions de la chronique de débit d'écoulement latéral dont nous disposons, nous avons extrait les différentes parties n'étant pas perturbées par l'occurrence simultanée de pluies. Pour chacune de ces parties de récession, nous avons ensuite utilisé la température moyenne mesurée sur le site comme indicateur des conditions d'évapotranspiration potentielle. Les courbes ont ensuite été classées en trois groupes d'effectifs similaires (voir Figure 49), selon leur température moyenne : température inférieure à 10°C ; température entre 10°C et 15°C ; et températures supérieures à 15°C. Ce classement permet de mettre en évidence des comportements de récession différents selon les conditions de température (indirectement liées aux saisons). Dans notre situation, où nous souhaitons corriger les récessions d'évènements chevauchées par d'autres évènements, nous sommes, a priori, dans des conditions météorologiques à évapotranspiration faible. Nous avons donc choisi d'exclure les récessions dont la température moyenne appartient au tiers supérieur de l'ensemble des températures, c'est-à-dire supérieures à 15°C.



Figure 49 : à gauche, courbes de récession extraites dont la couleur dépend de la classe de température moyenne. À droite, courbes de récessions de température moyenne inférieure à 15°C, après ajustement de position de manière à obtenir le meilleur calage possible d'une courbe de type exponentielle

Une fois ce tri effectué, la méthode consiste à déterminer un positionnement dans le temps des courbes de récession de manière à caler de manière optimale une courbe de type exponentiel. Le meilleur calage possible a permis d'obtenir, sur le log des débits, un coefficient de détermination R<sup>2</sup> de 0,94 sur la gamme de débit allant de 0 à 8 L.h<sup>-1</sup>, et une significativité de la corrélation au seuil de 95 %. Nous nous sommes limités à la borne supérieure de débit précédente en raison du faible nombre de récessions permettant de caractériser les récessions se produisant à un débit supérieur.

La dernière étape consiste à appliquer le modèle de récession aux différentes récessions d'évènements chevauchées par d'autres évènements, dont la Figure 50 donne deux exemples.



Figure 50 : exemples d'application du modèle de récession de l'écoulement latéral de proche surface

Le modèle de récession a été utilisé jusqu'à l'atteinte du seuil de débit de 0,5 L.h<sup>-1</sup>, à partir duquel le débit résiduel est considéré comme négligeable.

#### 1.2.3. Caractérisation évènementielle de la connectivité

Pour chaque évènement, un indice de l'état de connectivité du versant, *I<sub>connectivité</sub>*, a été calculé. Le but de cet indice est de renseigner quantitativement sur l'extension spatiale supposée de la saturation au

sein du versant à partir des données piézométriques, et ainsi de pouvoir comparer ces extensions entre les évènements. Les paragraphes suivants expliquent son calcul.

Pour chaque évènement, nous avons utilisé les données issues des mesures piézométriques effectuées par les sondes de mesure autonomes. Une surface est ensuite affectée à chaque piézomètre de manière à ce que si l'on considère un point pris sur la surface de la parcelle, ce point se trouve approximativement sur la surface affectée au piézomètre le plus proche. Les polygones ainsi formés sont aussi connus sous le nom de polygones de Thiessen. Cette technique de découpage spatial offre une pondération spatiale linéaire de l'influence des piézomètres utilisés pour chaque évènement. La couverture spatiale a été limitée à la zone cultivée de la parcelle pour les bordures Nord, Est et Sud, et à la ligne de niveau d'altitude 402 m NGF du côté Ouest en raison de l'absence de saturation du piézomètre A7 sur l'ensemble du suivi. La Figure 51 présente un exemple de découpage utilisé.



Figure 51 : exemple de découpage spatial des surfaces utilisées pour le calcul de l'indice de saturation, lequel permet ensuite le calcul de l'indice de connectivité. Dans cet exemple, les piézomètres A0, A2, A4, C0, C2, E0, E1, I0, I4, entourés en rouge, sont ceux utilisés car équipés d'une sonde autonome de mesure de la hauteur d'eau

Pour chaque piézomètre pz utilisé, la hauteur d'eau maximale mesurée mesuré lors de l'évènement *i*,  $H_{max}(pz,i)$  [L], a été normalisé de la manière suivante :

$$h_{max}(pz,i) = \frac{H_{max}(pz,i) - min_{i=1}^{n}(H_{max}(pz,i))}{max_{i=1}^{n}(H_{max}(pz,i)) - min_{i=1}^{n}(H_{max}(pz,i))}$$
(12)

où:

 h<sub>max</sub>(pz, i) est la hauteur d'eau maximale normalisée au sein du piézomètre pξ pendant l'évènement i; les fonctions min<sup>n</sup><sub>i=1</sub>(H<sub>max</sub>(pz, i)) et max<sup>n</sup><sub>i=1</sub>(H<sub>max</sub>(pz, i)) donnent, respectivement, les valeurs minimales et maximales de H<sub>max</sub>(pz, i) mesurées pour le piézomètre pz, sur l'ensemble des évènements considérés.

La hauteur maximale normalisée ainsi obtenue varie linéairement de 0 à 1 selon la saturation dans le piézomètre considéré.

Pour chaque évènement *i* et pour chaque piézomètre pz utilisé, un indice de saturation  $I_{saturation}(i, pz)$  (qui permet par la suite de calculer l'indice de connectivité) est alors calculé de la manière suivante :

$$I_{saturation}(pz,i) = h_{max}(pz,i) \times \frac{S_{pz,i}}{\sum_{pz,i} S_{pz,i}}$$
(13)

où  $S_{pz,i}$  [L<sup>2</sup>] est la surface affectée au piézomètre pz pour la période incluant l'évènement *i*.

L'indice de connectivité est alors calculé en sommant les indices de saturation des piézomètres de l'évènement *i* :

$$I_{connectivit\acute{e}}(i) = \sum_{pz,i} I_{saturation}(pz,i)$$
(14)

Cet indice de connectivité varie donc entre 0 et 1 selon l'état de saturation de tous les piézomètres utilisés et la part de surface que chacun d'eux est censé représenter. Cet indice de connectivité est nul pour les évènements n'entrainant aucune saturation dans les piézomètres, et est égale à 1 si pour un évènement, tous les piézomètres ont atteint leur plus haut niveau observé.

#### 1.2.4. Bilan des caractéristiques évènementielles utilisées

#### Caractéristiques évènementielles de l'écoulement latéral

Les différents évènements issus du découpage des chroniques hydriques mesurées sur le site sont à présent caractérisables selon plusieurs variables :

- le volume d'écoulement latéral de l'évènement ajusté de son potentiel volume de récession estimée (s'il est chevauché par un évènement « suivant »), et excluant le potentiel volume de la récession de l'évènement précédent (s'il le chevauche) ;
- le débit d'écoulement latéral maximal (excluant la potentielle part du débit appartenant à la récession de l'évènement précédent) ;
- l'indice de connectivité du versant.

À ces caractéristiques de l'écoulement latéral, nous avons ajouté la durée depuis laquelle le débit d'écoulement latéral est inférieur au seuil de 0,5 L.h<sup>-1</sup>. Cette caractéristique donne une estimation de la durée depuis laquelle le sol était à un état d'humidité proche de celle correspondant à la fin de la vidange de la porosité drainable latéralement.

#### Caractéristiques évènementielles du ruissellement

La caractérisation évènementielle du ruissellement a fait appel à deux variables : le volume total ruisselé et le débit maximal ruisselé

#### Caractéristiques évènementielles de la pluie

Les éléments évènementiels issus de la pluviométrie que nous avons utilisés sont les suivants :

- le volume de pluie ;
- le volume de pluie soustrait du volume ruisselé pendant l'évènement, dans le but d'approche le volume de pluie infiltré dans le sol ;
- l'intensité maximale pluviométrique calculée :
  - au pas de temps de cinq minutes pour caractériser les intensités ponctuelles très élevées, comme les épisodes orageux ;
  - au pas de temps horaire, permettant de caractériser les intensités des épisodes pluvieux non orageux;

Comme cela n'a aucun impact sur l'analyse effectuée par la suite, les volumes considérés ici (pluie, ruissellement, écoulement latéral) peuvent aussi être vus comme des hauteurs d'eau.

#### 1.2.5. Caractérisation de la réponse événementielle

Dans le but de mieux comprendre les liens entre les différentes variables caractéristiques des évènements, une analyse en composantes principales (ACP) est présentée dans la Figure 52.





Dans la suite, la significativité des corrélations linéaires entre variables sera prise au seuil de 95 %. On observe une proximité entre les points représentant l'indice de connectivité, le volume d'écoulement latéral et le débit maximal d'écoulement latéral, qui est due à une corrélation positive significative de ces variables entre elles. On remarque également que ce groupe de variables est significativement bien corrélé au volume total de pluie, et peu corrélé aux intensités pluvieuses maximales. Ces différentes corrélations sont en accord avec ce que nous avons pu apprendre de la littérature sur les écoulements latéraux. En effet, nous avons pu observer dans le premier chapitre que ces écoulements et leur degré de connectivité sont très dépendants du volume de pluie. Le volume total ruisselé est significativement corrélé au volume total de pluie ainsi qu'à l'intensité pluviométrique horaire et au débit maximal de ruissellement. Sa corrélation avec l'intensité pluvieuse maximale à 5 minutes n'est, en revanche, pas significative. Par ailleurs, les deux variables d'intensités pluvieuses sont corrélées significativement au débit maximal de ruissellement. L'existence d'une corrélation entre volume de ruissellement et volume de pluie montre que les évènements ruisselants hortoniens, même s'ils produisent de plus hauts débits maximums, ne sont pas liés aux volumes de ruissellement les plus importants. Cette observation est en accord avec l'analyse saisonnière des volumes ruisselés (partie 1.1 de ce chapitre).

#### Caractérisation de la réponse des écoulements latéraux

Un enjeu de la caractérisation de la réponse des écoulements latéraux aux évènements pluvieux est la recherche des liens déterministes pouvant exister entre :

- les caractéristiques évènementielles de l'écoulement latéral, qui constituent les variables que l'on souhaite expliquer. Ces variables évènementielles sont :
  - le volume d'écoulement latéral corrigé du ruissellement et ajusté selon les récessions.
     Cette variable, en plus de décrire l'amplitude de l'écoulement latéral, décrit également l'occurrence de cet écoulement selon que sa valeur soit nulle ou positive ;
  - o l'indice de connectivité du versant ;
- les caractéristiques du signal d'entrée, c'est-à-dire les caractéristiques pluviométriques des évènements. L'ACP effectuée précédemment montre qu'une variable liée au volume de pluie serait pertinente. Étant donné que la part de la pluie impliquée dans les écoulements dans le sol est celle qui s'y infiltre, nous utiliserons donc le volume de pluie non ruisselé ;
- les caractéristiques initiales du système. Ici, l'état d'humidité nous semble être une caractéristique importante. Pour rendre compte de cet état, nous avons utilisé la durée sans écoulements latéraux précédant le début d'évènement, que nous avons scindée en trois classes. La première comprend les évènements se produisant à débit latéral initial non nul. Nous avons utilisé la moyenne (environ 8 jours) des durées sans écoulement des évènements restants pour définir les deux autres classes.

La Figure 53 permet la visualisation de l'ensemble de ces variables. Une première caractéristique remarquable est qu'en dehors des situations dans lesquelles un écoulement latéral est déjà présent, un seuil de pluie minimum est nécessaire pour déclencher un écoulement latéral. Ce seuil est d'environ 12 mm lorsque la durée précédente sans écoulement latéral est non nulle et inférieure à huit jours. Lorsque cette durée est supérieure à huit jours, alors le seuil augmente et devient supérieur à 20 mm de pluie. Bien que cet aspect soit moins visible sur la figure, ces seuils correspondent aussi aux pluies minimum nécessaires pour atteindre une valeur de l'indice de connectivité supérieure à respectivement 0,5 et 0,75.



Figure 53 : volume évènementiel d'écoulement latéral selon le volume de pluie, la durée précédente sans écoulement latéral, et l'indice de connectivité. La taille des croix des évènements est variable et représente la valeur exacte de leur indice de connectivité (il ne s'agit pas de classes)

Pour les évènements se produisant à débit d'écoulement latéral initial non nul, il existe une relation linéaire significative entre le volume d'écoulement latéral et le volume de pluie non ruisselé. On montre alors que le volume d'écoulement latéral produit pour ces évènements correspond à 53 % de la pluie non ruisselée si l'on considère l'hypothèse de surface contributive faible, et 27 % de la pluie non ruisselée selon l'hypothèse élevée. Dans le cas des évènements dont la durée précédente sans écoulement est supérieure à huit jours et dont la pluie non ruisselée est supérieure à 20 mm, une corrélation linéaire significative à 95 % existe également, mais le rendement de volume s'abaisse à 32 % du volume de pluie dans le cas de l'hypothèse d'une surface contributive faible et 16 % pour une surface contributive élevée. Pour les évènements de durée précédente sans écoulement non nulle et inférieur à 8 j, et dont le volume de pluie non ruisselé est supérieur à 12 mm, la corrélation entre les volumes n'est pas significative, possiblement en raison d'un nombre trop faible d'échantillons correspondant à cette situation.

Notons l'existence de deux évènements de volume d'écoulement non nul mais d'indice de connectivité très faible (croix orange d'abscisse 32,5 mm et d'ordonnée 120 L ; croix rouge d'abscisse 28 mm et d'ordonnée 420 L). Ces points correspondent à des évènements pour lesquels un écoulement latéral a été mesuré dans la tranchée, mais où peu voire aucune saturation n'a été observée dans les piézomètres. Ce phénomène n'est pas exceptionnel sur ce site, et traduit la plus forte sensibilité de la tranchée à l'observation des écoulements latéraux que les piézomètres.

## 1.3. Discussion et conclusion sur le comportement hydrologique du site

L'analyse à l'échelle globale du suivi a montré que la réponse hydrologique du site est marquée par une saisonnalité importante qui reflète la saisonnalité du climat du Nord Beaujolais, et qui se retrouve dans le comportement du débit de la Morcille comme observé par Orquevaux (2010). Les chroniques hydrologiques mesurées par notre instrumentation de juin 2014 à fin mai 2015 permettent de diviser l'année hydrologique en deux périodes. La saison sèche commence avec le début du printemps, typiquement entre les mois de mars et le mois d'avril avec le tarissement de l'écoulement latéral, et se termine en automne entre la fin du mois de septembre et le début du mois de novembre. La saison humide occupe le reste de l'année, c'est-à-dire une partie de l'automne et l'hiver.

Les deux saisons ne se distinguent pas par leur pluviométrie mensuelle moyenne, qui est identique, mais par l'évapotranspiration largement plus élevée pendant la saison sèche que pendant la saison humide et par une fréquence et un volume des évènements pluvieux différenciés. La différence d'évapotranspiration s'explique par plusieurs facteurs : le rayonnement solaire, la température moyenne, la demande de la végétation, et possiblement l'effet de foehn qui assèche les masses d'air provenant de l'ouest.

Du point de vue des pluies, en saison sèche, les orages méditerranéens génèrent des épisodes de ruissellement hortoniens fréquents de haut débit et de courte durée. À contrario, la saison humide se caractérise par des épisodes moins fréquents de ruissellement par saturation, de débit plus faible mais de plus longue durée.

Dans ce contexte, des écoulements latéraux dans le sol peuvent avoir lieu en saison sèche, mais sont plutôt rares comparativement aux écoulements latéraux en saison humide, qui sont à la fois plus fréquents et plus longs. Deux facteurs peuvent être identifiés comme responsables de ces différences. D'une part, les épisodes orageux hortoniens de la saison sèche impliquent une lame d'eau infiltrée plus faible que les épisodes moins intenses de la saison humide. D'autre part, l'évapotranspiration élevée de la saison sèche provoque nécessairement une diminution rapide et importante de l'humidité du sol en proche surface, prévenant ainsi l'occurrence d'écoulements latéraux ou diminuant leur amplitude par rapport à la saison humide.

Enfin, sur la période allant du début du mois de juin 2014 à la fin du mois de mai 2015, nous avons montré que 11 % de la pluviométrie totale était restituée sous forme de ruissellement, contre 10 à 20 % pour l'écoulement latéral selon l'hypothèse de surface contributive lui étant affectée.

L'analyse de l'ensemble des évènements nous a permis de conforter statistiquement les observations effectuées lors de l'analyse globale à l'échelle du suivi. En effet, nous avons montré que les évènements d'écoulements latéraux de volume important sont intimement liés à des indices de connectivité élevés, et l'occurrence de ces situations est liée à un effet de seuil de volume de pluie, luimême dépendant des conditions d'humidité initiales du sol (estimées dans notre cas par la durée sans écoulement précédant le début des évènements, à défaut de meilleur indicateur). Dans les situations où l'écoulement latéral est déjà enclenché, ce dernier répond de manière linéaire à la pluie avec un rendement allant de 27 à 53 % du cumul infiltré pendant l'évènement, selon l'hypothèse élevée ou faible de surface contributive. Lorsqu'un évènement d'écoulement latéral survient alors que le débit latéral s'est tari depuis moins de huit jours, un volume évènementiel de pluie non ruisselé cumulé d'environ au moins 12 mm est nécessaire au déclenchement de cet écoulement. Dans les situations où l'écoulement latéral est tari depuis plus de huit jours au début d'un évènement, ce seuil passe à environ 20 mm, la relation entre le volume d'écoulement latéral et le volume de pluie cumulé non ruisselé sur l'évènement reste linéaire mais la valeur du rendement diminue à une gamme allant de 16 à 32 % selon l'hypothèse de surface contributive. Ces observations rejoignent celles effectuées sur les sites de référence en matière d'écoulements latéraux en proche surface (Noguchi et al., 1999; Sidle et al., 2000; Terajima et al., 2000; Tsuboyama et al., 2000; Katsuyama et al., 2005; McDaniel et al., 2008; Graham et al., 2010; Oswald et al., 2011; Penna et al., 2011; van Meerveld et al., 2015).

L'existence de seuils conforte l'hypothèse que les évènements orageux de forte intensité à l'origine de ruissellements hortoniens ont un potentiel de déclenchement des écoulements latéraux qui est par nature plus faible - comparativement aux évènements hivernaux moins intenses et plus longs - en raison de leur lame d'eau infiltrée plus faible. De plus, l'évapotranspiration, plus élevée en saison sèche, implique une diminution de l'humidité du sol, ce qui augmente donc le seuil de pluie cumulée infiltrée nécessaire au déclenchement de l'écoulement.

Enfin, nous avons pu mettre en évidence une relation forte entre l'amplitude évènementielle des écoulements latéraux et l'extension spatiale de la connectivité de la saturation à l'échelle du versant. Cette relation s'explique très simplement par la théorie des surfaces contributives variables : l'amplitude du volume d'écoulement latéral est intimement liée à l'extension spatiale de la saturation, laquelle donne une indication des zones suspectées de contribuer à l'écoulement latéral observé.

# 2. Les transferts latéraux de pesticides

# 2.1. Avant-propos

Nous présentons ici les résultats du suivi des transferts des pesticides appliqués sur le site d'étude. Dans un premier temps, cette partie présente les dates et les doses d'application des pesticides, les résultats en matière d'échantillonnage finalement effectué dans les écoulements latéraux et dans le ruissellement, et le traitement des concentrations pour le calcul des flux de pesticides. Dans un deuxième temps, nous effectuons, à l'échelle infra-évènementielle, une analyse de la dynamique des concentrations de quatre des pesticides suivis les plus retrouvés sur les premiers évènements d'écoulements latéraux mesurés : ces résultats sont présentés sont la forme d'un article publié. Dans un troisième temps, nous abordons ces transferts à l'échelle de l'ensemble des évènements afin de mieux comprendre les facteurs influençant les flux de pesticides captés dans la tranchée. Enfin, un bilan des flux mesurés dans l'écoulement latéral et dans le ruissellement est proposé pour l'ensemble du suivi.

## 2.1.1. Dates et doses d'application

Le Tableau 6 récapitule les dates et doses d'application de mars 2014 à fin mai 2015 (date de fin des écoulements) des pesticides analysés lors du suivi en conditions naturelles. Notons que comme la flumioxazine et le chlorpyriphos-méthyl ont été utilisés en amont de la tranchée d'interception dans le cadre de l'expérimentation de traçage, nous ne les avons pas intégrés à l'analyse que nous faisons ici pendant les périodes concernées.

	Doses d'application (g.ha-1)				
Dates d'application	CPM (*)	DMM (*)	FMX (*)	SPX (*)	TBZ (*)
17/03/2014			600		
18/05/2014	337,5				107,5
29/05/2014					107,5
11/06/2014					107,5
27/06/2014		226		300	
16/07/2014	337,5			300	
19/03/2015			600		

Tableau 6 : doses et dates d'application lors du suivi en conditions naturelles. <sup>(\*)</sup> : CPM, chlorpyriphos-méthyl ; DMM, diméthomorphe ; FMX, flumioxazine ; SPX, spiroxamine ; TBZ, tébuconazole

#### 2.1.2. Bilan de l'échantillonnage des écoulements

La Figure 54 indique la répartition des échantillons d'eau analysés sur les chroniques de débit de l'écoulement latéral et du ruissellement. Au total, environ 260 échantillons provenant de l'écoulement latéral ont été effectués parmi lesquels 150 ont été analysés (sélection des échantillons les plus pertinents comme décrit dans le Chapitre II). Dans le ruissellement, 69 échantillons ont été prélevés et 66 d'entre eux ont été analysés.



Figure 54 : situation des échantillons analysés pour le suivi en conditions naturelles. Les chiffres situés audessus des chroniques de débit indiquent le nombre de prélèvements effectués. La présence d'un « (c) » indique que les prélèvements ont été cumulés. Les étoiles indiquent les prélèvements ponctuels

L'échantillonnage est un enjeu important pour la représentativité des mesures des concentrations en pesticides, que ce soit dans les écoulements latéraux captés par la tranchée ou dans le ruissellement mesuré par le canal Venturi. Peu de lacunes dues à des difficultés techniques ont été relevées et l'échantillonnage au volume passé a bien fonctionné, permettant une bonne représentativité de nos prélèvements par rapport aux flux de pesticides passant par les dispositifs de mesure. Pour la période sans échantillonnage automatique, un plus grand nombre d'échantillons dans les écoulements latéraux captés par la tranchée aurait permis une meilleure représentativité. Cependant, les prélèvements manuels effectués sur cette période montrent de faibles variations dans les concentrations.

#### 2.1.3. Méthode de calcul des flux et des concentrations moyennes

Le calcul des flux de pesticides a été réalisé à deux échelles temporelles : celle de l'évènement et celle de la saison complète de transfert suivie (du 01/06/2014 au 31/05/2015). Le détail de l'ensemble des concentrations mesurées dans l'écoulement latéral dans la tranchée, ainsi que celles mesurées dans le ruissellement au niveau du canal Venturi, sont disponibles en Annexe C.

Nous avons fait l'hypothèse que les concentrations en pesticides entre deux prélèvements varient de manière linéaire. Cette hypothèse n'a aucun impact lorsque l'on considère les périodes échantillonnées de manière automatique, compte tenu de la finesse temporelle de l'échantillonnage. Pour la période sans échantillonnage automatique évoquée précédemment, cette hypothèse est plus discutable, mais les cinq prélèvements manuels (Figure 54) ainsi que les prélèvements automatiques, précédant et suivant cette période, montrent une bonne stabilité des concentrations, pendant cette période, pour tous les pesticides sauf la spiroxamine, laquelle présente ponctuellement une concentration relativement élevée. L'impact de cet échantillonnage moins représentatif sur le calcul des flux a donc été négligé pour l'ensemble des substances, mais un point d'attention spécifique a été réservé à la spiroxamine pour les données au voisinage de la concentration ponctuellement plus élevée.

Nous avons donc interpolé les concentrations au pas de temps de la minute (pas de temps de notre chronique de débit de l'écoulement latéral), lesquelles ont été multipliées par la valeur du débit de l'écoulement latéral et par le pas de temps, afin d'obtenir le flux de substance à la minute :

$$\varphi_{subst}(t) = Q(t) \times C_{subst}(t) \times dt \tag{15}$$

où :

- $\varphi_{subst}(t)$  [M] est le flux de la substance *subst* considérée, pendant la *t*<sup>ieme</sup> minute ;
- Q(t) [L<sup>3</sup>.T<sup>-1</sup>] est le débit de l'écoulement latéral à la *t*<sup>ième</sup> minute ;
- $C_{subst}(t)$  [M.L-3] est la concentration interpolée de la substance *subst* à la *tième* minute ;
- *dt* [T] est le pas de temps, de valeur 1 min.

À partir du flux de substance, nous avons calculé le flux de substances relatif à la dose appliquée,  $\varphi_{subst}^{rel}(t)$ :

$$\varphi_{subst}^{rel}(t) = \frac{\varphi_{subst}(t)}{M_{subst}}$$
(16)

où  $M_{subst}$  [M] est égal à la masse de la substance *subst* ayant été appliquée sur la surface contributive considérée avant l'instant *t*, lors de la saison culturale concernée.

Les flux relatifs de substances à l'échelle de l'évènement ou à l'échelle du suivi se calculent alors par intégration temporelle de ce flux relatif. Par exemple, pour un évènement *i* :

$$\Phi_{subst}^{rel}(i) = \sum_{t_0(i)}^{t_f(i)} \varphi_{subst}^{rel}(t)$$
<sup>(17)</sup>

où:

•  $t_0(i)$  et  $t_f(i)$  sont respectivement le début et la fin de l'évènement i;

•  $\Phi_{subst}^{rel}(i)$  est le flux relatif de la substance *subst*.

Pour les évènements, on définit alors la masse relative captée par volume d'écoulement de l'évènement *i*, notée  $M_{subst}^{rel/vol}(i)$  [L-1]:

$$M_{subst}^{rel/vol}(i) = \frac{\Phi_{subst}^{rel}(i)}{\sum_{t_0(i)}^{t_f(i)} Q(t)} \times S_{contrib}$$
(18)

où Scontrib est la surface contributive considérée.

Les flux de substances dans le ruissellement ont été calculés en suivant la même méthodologie.

Des doses non négligeables de chlorpyriphos-méthyl et de flumioxazine ont été injectées dans le sol à l'amont de la tranchée dans le cadre d'une expérimentation de traçage le 4 novembre 2014. Par conséquent, les concentrations en chlorpyriphos-méthyl n'ont plus été considérées, dans le cadre du suivi en conditions naturelles, à partir du début du traçage jusqu'à la fin du suivi. Pour la flumioxazine, ses concentrations sur la période allant du début du traçage jusqu'à son application par l'agriculteur, le 19 mars 2015, ont également été écartées dans le cadre du suivi en conditions naturelles. En revanche, passé cette date, nous avons fait l'hypothèse que les doses résiduelles dans le sol suite au traçage impliquaient des concentrations négligeables devant celles causées par l'application, et ces concentrations ont donc à nouveau été prises en compte pour le suivi en conditions naturelles de cette substance.

#### 2.2. Les transferts latéraux à l'échelle infra-évènementielle

Cette partie fait l'objet d'un article publié dans la revue *Environmental Sciences and Pollution Research* (Peyrard *et al.*, 2016). Nous y analysons notamment la pertinence de la tranchée pour la mesure des transferts latéraux de quatre pesticides, ainsi que les résultats infra-évènementiels obtenus sur les trois premiers évènements du suivi.

Notons que lors de la rédaction de cet article, la mesure des isothermes d'adsorption n'avait pas encore été réalisée et que les tests d'infiltrométrie ont été complétés depuis (les valeurs proposées sont toutefois similaires). Le lecteur peut donc se référer aux résultats de ces essais, exposés dans la partie 2 du Chapitre II.

#### 2.2.1. Résumé

On rappelle que dans les contextes de versants agricoles à socle peu profond ou à rupture texturale de perméabilité, les transferts latéraux de pesticides en proche surface peuvent participer à la contamination diffuse des cours d'eau. Le Nord-Beaujolais présente des conditions agro-pedo-climatiques qui pourraient s'avérer propices à ce type de transfert. En effet, cette région conjugue une viticulture intensive, des sols perméables et peu profonds, des pentes élevées et des précipitations potentiellement importantes lors des périodes d'application. La contamination des cours d'eau par les pesticides a été largement observée sur ce territoire, et le transfert latéral de ces contaminants depuis les parcelles jusqu'aux cours d'eau est suspecté de participer à cette pollution de manière diffuse mais chronique.

Afin d'évaluer la capacité des écoulements latéraux à transférer des pesticides, nous avons développé un système de tranchée automatisée permettant leur collecte et leur échantillonnage. Le site retenu pour sa mise en place est situé dans le Nord Beaujolais, sur une parcelle de vigne pentue à rupture texturale de perméabilité peu profonde. La tranchée est équipée d'un auget basculant et d'un préleveur automatique permettant la mesure du débit et son échantillonnage à une résolution fine. Quatre pesticides utilisés couramment en viticulture ont été suivis afin de couvrir une large gamme de propriétés
physico-chimiques : un insecticide (chlorpyriphos-méthyl) et trois fongicides (spiroxamine, tébuconazole et diméthomorphe). Le système utilisé a permis un suivi fin de la dynamique des concentrations suite à des évènements pluvieux conséquents survenus après application.

Les principaux résultats de cet article concernent les transferts engendrés par les trois premiers évènements d'écoulements latéraux suivis lors de notre étude. Les concentrations en pesticides mesurées dans l'écoulement latéral, vont de la limite de quantification des molécules, jusqu'au microgramme par litres, et leurs moyennes par substance sont en accord avec la hiérarchie des coefficients d'adsorption des molécules, et leurs demi-vies. Des concentrations particulièrement élevées en début d'évènement laissent suspecter l'occurrence possible de transferts latéraux préférentiels, potentiellement conduits par les racines des ceps de vigne. L'instrumentation ainsi que la stratégie de suivi à haute résolution temporelle se sont révélées adaptées pour le suivi de ces transferts.

# A trench study to assess transfer of pesticides in subsurface lateral flow for a soil with contrasting texture on a sloping vineyard in Beaujolais

X. Peyrard<sup>1</sup>, L. Liger<sup>1</sup>, C. Guillemain<sup>2</sup>, V. Gouy<sup>1</sup>

1: Diffuse agricultural pollution team

<sup>2</sup>: Physico-chemical analysis of aquatic environment laboratory

Irstea, 5 rue de la Doua, CS 70077, 69 626 Villeurbanne Cedex, France

### 2.2.2. Abstract

Subsurface lateral flow in both texture-contrast soils and catchments with shallow bedrock is suspected to be a non-point source of contamination of watercourses by pesticides used in agriculture. As a case study, the north of the Beaujolais region (eastern France) provides a favorable environment for such contamination due to its agro-pedo-climatic conditions. Environments seen in the Beaujolais region include intense viticulture, permeable and shallow soils, steep hillslopes, and storms that occur during the periods of pesticide application. Watercourse contamination by pesticides has been widely observed in this region, and offsite pesticide transport by subsurface lateral flow is suspected to be involved in diffuse and chronic presence of pesticides in surface water. In order to confirm and quantify the potential role of such processes in pesticide transfer, an automated trench system has been designed. The trench was set up on a steep farmed hillslope in a texture-contrast soil. It was equipped with a tipping bucket flowmeter and an automatic sampler to monitor pesticide concentrations in lateral flow at fine resolution, by means of a flow-dependent sampling strategy. Four pesticides currently used in vine growing were studied to provide a range of mobility properties: one insecticide (chlorpyrifos-methyl) and three fungicides (spiroxamine, tebuconazole, and dimethomorph). With this system, it was possible to study pesticide concentration dynamics in the subsurface lateral flow, generated by substantial rainfall events following pesticide applications. The experimental design ascertained to be suitable method in which to monitor subsurface lateral flow and related transfer of pesticides.

**Keywords:** subsurface lateral flow; pesticide transfers; instrumented trench; hillslope hydrology; texture-contrast soil; flow-dependent monitoring; viticulture

### 2.2.3. Introduction

The use of pesticides in agriculture has led to extensive contamination of rivers in France (SOeS, 2011), and other countries (Schulz, 2004). The contaminations threaten fresh water resources and have been shown to directly impact aquatic ecosystem's diversity and biogeochemical functions (Schulz, 2004; Schafer *et al.*, 2007). Both chronic and acute pesticide exposures have been shown to have impacts (Tili *et al.*, 2011). In order to reduce this contamination, it is necessary to identify and quantify the processes responsible for the migration of agrochemicals from farmland to surface water. Surface runoff and drainage that occur soon after pesticide application have been identified as major processes resulting in fast and intense contamination peaks in rivers (Bach *et al.*, 2001; Louchart *et al.*, 2001; Dabrowski *et al.*, 2002; Brown et van Beinum, 2009). The role of subsurface lateral flow (SSLF) in the transport of pesticides into surface water has been much less studied. It is likely to generate chronic transfers in contexts of soils with a shallow impeding layer (Brown *et al.*, 1995; Truman *et al.*, 1998; Kahl *et al.*, 2007). Indeed, when water infiltrating into the soil reaches a less permeable layer, it may accumulate if the incoming flow rate is higher than the permeability of this layer. Depending on the slope, this accumulated water may flow down to be collected in ditches and quickly reach rivers. This lateral diversion of water

flow occurring in the soil is known as SSLF, throughflow, and interflow. Different types of soil layers impeding vertical infiltration have been reported: bedrock, fragipan, plough pan, argillic horizon of texture-contrast soils (Hardie *et al.*, 2012; Tang *et al.*, 2012b).

As reviewed by Hardie *et al.* (2012), SSLF in hillslope hydrology has been investigated in the last decades, by mainly focusing on the understanding of streamflow generation, or agricultural soil management. SSLF transient occurrence in soils, as well as its spatiotemporal variability, requires custom monitoring techniques and protocols for measurement and sampling. Different instrumentations have been described in the literature to measure SSLF. For example, Lehman and Ahuja (1985) used a pit to intercept SSLF and a volumetric method with calibrated receptacles to measure discharge in a shallow bedrock context. Anderson and Burt (1977) as well as Ritsema et al. (1996) monitored SSLF with tensiometer networks in respectively shallow bedrock and impeding soil layer contexts. Whipkey and Ronald (1965), Webster (1966), and Weyman (1973) studied SSLF in a shallow bedrock context using multiple instruments: trenches, tensiometers and piezometers, and also used a manual volumetric method to measure SSLF discharge in trenches. McCord and Stephens (1987) monitored soil moisture content on a sandy hillslope that was subject to SSLF, but absent of any apparent impeding layer. Among these various methods, only trenches measured direct subsurface lateral water fluxes, and this measurement was mainly achieved by volumetric methods.

Although SSLF in hillslope hydrology is well documented, the subsurface lateral transfer of pesticides has received less attention. It is a concern especially in mountainous and hilly farmlands, because they are usually underlain by shallow bedrock or fragipan. Kahl et al. (2007) measured pesticide transfers via SSLF in a shallow bedrock context with clay loam to clay soils - characterized by an important amount of macropores - occurring downslope on a litchi orchard in Northern Thailand. In this study, Kahl et al. (2007) focused on macroporal SSLF which were collected by several wick samplers that were arranged on the upslope side of trenches. Macroporal SSLF discharge and pesticide concentrations were calculated by collecting sampling containers every one to two days. These authors observed simultaneous recoveries of tracers injected at different distances from the trenches during tracing experiments, and concluded that SSLF and related lateral pesticide transfers were caused by long preferential flows. In a highly weathered soil with both a moderate slope (0-8%) and a shallow impeding layer, Truman et al. (1998) measured a large export of Fenamiphos in SSLF using a daily grab sampling strategy. However, these daily approaches could not capture the dynamics at the finer scale of a sub-event, which is necessary to accurately describe flow processes involved in pesticide transfers via SSLF. Brown et al. (1995) monitored discharge and isoproturon concentration in SSLF with a fine temporal resolution and a flow-dependent strategy in a drained clay soil. However, the specific contribution of SSLF could not be assessed because of its mixing with surface runoff in the experimental setup. Johnson et al. (1996) performed a thirty minute resolution monitoring of SSLF and isoproturon concentrations in a moledrained clay soil. They showed that even without an apparent impeding layer, a substantial amount of pesticides could be transferred by lateral flow on a moderately sloped (5-10%) heavy clay soil.

Finally, it appears that knowledge about pesticide transfers by lateral flow is still scarce and incomplete. As highlighted by Tang *et al.* (2012b), additional field data in various agro-pedo-climatic contexts are needed to better assess the role of lateral flow in pesticide transfers. No field measurement of pesticide transfers via total SSLF (both macroporal and matrix flows) is available for sloping farmed soils with a shallow impeding layer. This gap is an issue, as such contexts are suspected to be very favorable for these transfers and because they may concern a large portion of agricultural soils (Phillips, 2004; Hardie *et al.*, 2012).

Hence, the objectives of this paper are 1.) to describe an in situ experimental setup designed to monitor and sample the total SSLF to calculate induced pollutant fluxes, 2.) to verify the suitability of this design by obtaining measurements at the fine time scale of a SSLF event, 3.) to highlight the importance of short time step resolution monitoring strategy to study the dynamics of these transfers over a SSLF event. A sloping texture-contrast soil that is subject to subsurface lateral pesticide transfer, on a farmed plot in the Beaujolais region in France, has been used as a case study to reach these objectives.

### 2.2.4. Material and methods

#### Site description

The experimental site is located on a vineyard hillslope (longitude 46.16937 N, latitude 4.64828 E) in the Morcille river watershed (8 km<sup>2</sup>) within the northern Beaujolais region (eastern France) (Rabiet et al., 2010). This watershed is representative of the climate, soils and agricultural practices of this region. The climate is temperate with Mediterranean and oceanic influences, having a mean annual rainfall of 859.3 mm. The soils are mainly sandy, with the parent material being granite. More than 70% of the surface of the watershed is dedicated to vine growing, leading to a strong modification of the landscape and a large use of pesticides (annual organic pesticide application means in 2011 were 10.6 kg.ha<sup>-1</sup>, 5.3 kg.ha<sup>-1</sup>, and 0.14 kg.ha<sup>-1</sup>, respectively for fungicides, herbicides, and insecticides active ingredients) during the growing season. The slopes range from 10 to 35% (average 20%) on the 100 m (length) by 60 m (width) of the studied plot (Figure 55). In this watershed, cultivated soils have poor organic matter content of about 2% at the soil surface and less than 1% below ground surface (bgs) (Table 1). An increase in clay content is observed between the topsoil and the subsoil. The topsoil-subsoil transition is generally abrupt and is never more than 10 cm thick. This boundary is located between 30 and 80 cm bgs, depending on the location on the plot. The topsoil and subsoil saturated hydraulic conductivities (Ks) have been determined with tension infiltrometer measurements and completed by the Müntz double-ring approach (Smith et Mullins, 1991) to better characterize macropore contribution (Tableau 7). Ks determined from the tension infiltrometer experiments were calculated by extrapolating the stationary infiltration flux measured at the following successive potentials: -10, -3, and -0.5 cm of the water column (Ankeny et al. 1991; Reynolds and Elrick. 1991). For the topsoil, Ks obtained with double ring infiltration experiments is at least one order of magnitude higher than with a tension infiltrometer. This difference could be explained by the relatively coarse texture of the topsoil; by the presence of small vine roots; and by worm holes (all having been visually confirmed). These measurements show that the subsoil  $K_s$  can be two orders of magnitude lower than those in the topsoil. Furthermore it must be kept in mind that the observed topsoil  $K_s$  are underestimations, since they do not take into account the direct effect of vine trunks and main roots on infiltration because of the impossibility to meet good experimental conditions at (or near) them.



Figure 55: Plot and perched water table boundaries, surface contour, rain gauge, and experimental trench positions

Tableau 7: Texture, organic matter content, and porosity of the topsoil and subsoil at trench location, and saturated conductivities (K<sub>s</sub>) of the topsoil and subsoil at four scattered locations in the plot, estimated either by double-ring infiltration or tension infiltrometers (when mentioned, *n* is the number of measurements considered for the displayed mean value)

		Sandy topsoil	Subsoil	
Texture	Sand	63 %	45 %	
	Loam	25 %	35 %	
	Clay	12 %	20 %	
Texture (FAO)		Sandy loam	Loam to clay loam	
Organic matter		< 1 %	< 1 %	
Porosity (Std.), $n = 3$		0.41 (0.035)	0.36 (0.009)	
Mean K <sub>s</sub> (min – max)	Tension infiltrometer	$1.06 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ (6.27×10 <sup>-7</sup> - 2.22×10 <sup>-6</sup> m.s <sup>-1</sup> ) n = 6	$2.07 \times 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$ $(4.31 \times 10^{-8} - 1.04 \times 10^{-6})$ $n = 7$	
Mean K <sub>s</sub> (min – max)	Double ring infiltrometer	$4.33 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ (7.07×10 <sup>-6</sup> - 2.31×10 <sup>-4</sup> m.s <sup>-1</sup> ) n = 4	$4.59 \times 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$ ( $3.09 \times 10^{-8} - 6.81 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ ) n = 2	

The studied plot is hydrologically isolated from the surrounding farmed plots at its north, west, and south boundaries. Incoming surface runoff is deflected by a pipe network and SSLF coming from the west plot is stopped by a bank, and then evacuated by the surface pipe network. Subsurface water level monitoring (2013-2014) by piezometers located next to the west boundary, demonstrated that no water had crossed it. The north and south boundaries were not physically isolated because the SSLF stream lines obtained from monitoring wells proved to have a steady direction similar to the surface gradient (i.e. west–east), ensuring minimal water exchanges with these adjacent plots.

### Instrumentation: wells, rain gauge, trench, automatic sampler and sampling strategy

In 2012, 18 monitoring wells were set up on the plot (Figure 55) in holes dug down to the boundary between the sandy topsoil and the more clay-rich subsoil. Monitoring wells were 4 cm in diameter and 1 m long full PVC tubes, which were slotted on the 20 cm base of their casing. Annular space was filled with gravel and cemented with bentonite at the soil surface to avoid runoff of flow inside. Six monitoring wells were equipped with water level dataloggers. The other wells were regularly monitored manually with a contact gauge during and after rainfall events.

Data from the monitoring wells highlighted the presence of a temporary perched water table, located in the downslope part of the plot (Figure 55). In the upslope area, monitoring wells revealed the existence of a very transient saturation of the topsoil. Both this transient saturation and the presence of the perched water table were suspected to account for subsurface lateral flows (data not shown) generated in the plot and gathering downslope. In March 2014, a trench (Figure 55) was set up to collect the subsurface lateral flow occurring above the impeding subsoil (Figure 56). The trench was 3 m long, 0.6 m wide and 0.8 m deep (the subsoil was found between 50 and 60 cm bgs during the excavation). In order to collect the flow seeping from the permeable topsoil, two 1.5 m long zinc gutters with a "V" profile were fitted in the subsoil on the upslope side of the trench. When fitted into the soil, the two gutters were bent and soldered together, to provide an outlet at middle of the trench. Water flows through this outlet, which

was a full PVC cylinder fitted hermetically through the gutters. The cylinder was perforated on its upper part (to allow the water to flow inside) and embedded into a V-shaped PVC pipe acting as a siphon to ensure a minimal sampling volume of 0.5 L. Water flowed through a PTFE pipe in a 0.1 L tipping bucket (max discharge: 300 L.h<sup>-1</sup>), which was wired to a CR800 datalogger (Campbell Scientific), and was finally drained downslope through an underground pipe. On the upslope side of the trench, the soil is propped with fiberglass netting supported by a hard steel grating, while the other sides of the trench were held with wood supports. The materials of the elements that intended to be in contact with the pesticide solution were selected to minimize potential substance adsorption for an acceptable cost. The whole structure of the trench was kept in place by a wooden frame, and steel plates covered the surface to avoid rainfall entry and to allow tractor passage. Upslope from the trench, a plastic edging impeded the entrance of surface runoff into the trench. Precipitations were measured using a tipping bucket rain gauge wired to the CR800 datalogger.



Figure 56: Inside view of the trench showing the steel grate (top right), the fiber glass netting (right), the zinc gutter (from bottom right to top center), the PVC outlet pipe (center), the V-shaped PVC pipe (center, below the low-point outlet), the sampling pipe (from top to center, entering into the V-shaped PVC pipe through the PVC outlet), and the trench tipping bucket (center left). The upslope side is on the right and water evacuation is below the tipping bucket

The CR-800 datalogger records total ticks of both trench and rain gauge tipping buckets every 15 s and is wired to an automatic sampler located at the soil surface. Automatic samples are taken via a PTFE pipe immersed into the V-shaped PVC pipe (Figure 56).

A flow-dependent monitoring strategy has been used to sample SSLF for pesticide concentration measurement. SSLF discharge is calculated every minute using a 3-h moving average.

### Estimated source area

Given the hydrologic isolation of the plot (see above) and the regularity of the measured hydraulic gradient upslope from the trench position (from west to east), it can be assessed that the trench intercepts

approximatively 3 m of the 60 m long cross section (north-south) of the plot. This roughly represents 1/20th of the total SSLF produced by the part of the plot upslope from the trench.

An alternative strategy that isolates a subplot to better control the source area has been studied. This strategy was rejected because it induces flow modifications (due to local soil structure destruction) and it implies cutting vine roots while they are suspected to play a major role in subsurface lateral preferential flows.

### Pesticide application and characteristics, sample treatment and analysis

Four pesticides currently used in vine growing were studied: one insecticide (chlorpyrifos-methyl) and three fungicides (spiroxamine, tebuconazole, and dimethomorph). They were applied at different rates and dates (Tableau 8) by the farmer using a tractor with a canon sprayer.

	Application rates (g.ha <sup>-1</sup> )					
Application dates	Chlopyrifos-methyl	Spiroxamine	Tebuconazole	Dimethomorph		
2014/05/18	337.5	0	107.5	0		
2014/05/29	0	0	107.5	0		
2014/06/11	0	0	107.5	0		
2014/06/27	0	300	0	226		
2014/07/16	337.5	300	0	0		

Tableau 8: Studied pesticides application dates and rates

These pesticides were selected because of their range of physico-chemical properties and mobility (Tableau 9), and also because they are an ecological concern in the Morcille watershed due to their widespread use and detection in the Morcille River.

Tableau 9: Studied substance characteristics and analytical limits of quantifications. Koc, solubility and	ł
field DT50 values come from the SIRIS database (Ineris, 2012)	

	Chlopyrifos-methyl	Spiroxamine	Tebuconazole	Dimethomorph
K <sub>oc</sub> (mL.g <sup>-1</sup> )	4645	1947	1022	408
Solubility in water at 20°C (mg.L <sup>-1</sup> )	2.74	405	36	290
Field DT50 (days)	3	24.5	24.5 31	
Limit of quantification (µg.L <sup>-1</sup> )	0.004	0.0002	0.0005	0.002

The automatic sampler has been used in a 24-glass bottle configuration and samples were kept cool (below 10°C for a maximum of 24 h) with ice blocks in the sampler. During their transport to the laboratory, samples were kept below 5°C in a dark and cool box. They were filtered using 0.7  $\mu$ m glass fiber filter (GF/F) with a vacuum filtration glass system. Filtered samples were frozen and stored at -18°C prior to analysis. Sample freezing has been shown not to affect studied pesticide concentrations (Margoum

*et al.*, 2011). The pesticide concentrations were measured by solid phase extraction (Oasis HLB 3 cc 60 mg cartridges, Waters) followed by liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry (SPE-LC-MS/MS). Extractions were performed with an Autotrace 280 Dionex (Thermo Scientific). Cartridges were pre-conditioned using 3 mL of methanol, then with 3 mL of ultrapure water, and finally with 3 mL of acetonitrile. After the percolation of the 250 mL filtered sample, the cartridge was washed using 3 mL of ultrapure water and eluted with 6 mL of acetonitrile. Finally, the collected elution solvent was evaporated under a nitrogen stream for 30 min, and the dried extract was dissolved in 250 µL solution of ultrapure water and acetonitrile (80/20). Chromatographic separation was performed with a Waters HSS T3 column (C18 1.7 µm, 100 × 2.1 mm) at 40°C, injection volume was 10 µL. Acetonitrile and ultrapure water both with 0.1% (v/v) formic acid were used in an analytical gradient of 15 min. Limits of quantification are given in Tableau 9 for all studied substances, and analytical uncertainties varied from 20 to 60% at the quantification level, depending on the compound. Concentrations of undetected compounds are considered to be zero and concentrations of unquantified detected compounds are considered to be zero and concentrations.

### 2.2.5. Results

### Subsurface lateral flow

Although the monitoring started at the beginning of March 2014, no SSLF was recorded before July, due to low precipitation during spring of 2014 in the Beaujolais region (Figure 57). Three events were measured in July 2014 (Fig 3). Event A (6–16 July) was triggered by a 29 mm cumulative rainfall in its first part (6–9 July), and by a 22 mm cumulative rainfall in its second part (9–16 July). Event B (21–25 July) was triggered by a 34 mm cumulative rainfall, and event C (30 July–2 August) by a 31 mm cumulative rainfall.



Figure 57: Cumulative rainfall, SSLF 3-h averaged discharge from mid-May 2014 to the 4 August, 2014, application dates, and A-B-C SSLF event periods

Between the beginning of March and the end of June 2014, the soil was dry and the cumulative rainfall amounts were lower than during the July events. Moreover, the main features of the previous

rainfall events (10, 23, and 28 June) were high rainfall intensities, leading a large part of rainwater to flow over the soil surface rather than to infiltrate.

### Pesticide dynamics in SSLF at event scale

The monitoring device successfully sampled SSLF 85 times during all three July events with the flow-dependent strategy. Several samplings failed at the beginning of the increased discharge (event A, first part) due to technical problems, and at the middle of the drop in the discharge (event A, first part) because of unexpectedly high SSLF discharge level compared to our initial forecasts. Among the eighty five samples, forty nine were chosen according to their occurrence into the flow shape and the pesticides were analyzed. The concentrations of each studied substance cover at least one order of magnitude over the whole period, proving their high temporal variability in SSLF.

During event B, at the beginning of the increase of SSLF, pesticide concentrations immediately raised and then rapidly dropped while SSLF discharge increased. A similar behavior is observed during event C, except for chlorpyrifos-methyl, which was no longer quantified. Smaller variations in pesticide concentrations were observed during the increase of the discharge in the first part of event A, maybe because this first raise of SSLF could not be sampled in its entirety. No significant peak in pesticide concentrations was observed during the second peak of SSLF discharge in event A, except for a few samples and chlorpyrifos-methyl concentrations.



Figure 58: SSLF 3-h averaged discharge and chlorpyrifos (CPM), spiroxamine (SPX), tebuconazole (TBZ), and dimethomorph (DMM) measured concentrations in SSLF from 1 July to 4 August, 2014, and A-B-C SSLF event periods

From all analyzed samples in July, it was possible to order the studied pesticides according to their mean concentrations (Figure 58) over the total period of observation: dimethomorph mean concentration was only slightly higher than that of tebuconazole. Both dimethomorph and tebuconazole concentrations were clearly higher than the spiroxamine concentration, and all of them were considerably higher than the chlorpyrifos-methyl mean concentration.



Figure 59: Chlorpyrifos-methyl (CPM), spiroxamine (SPX), tebuconazole (TBZ), and dimethomorph (DMM) concentrations box plots

### 2.2.6. Discussion

### Subsurface lateral flow

SSLF monitoring with a tipping bucket, as done in this study, appears to be especially efficient: both low and high discharge levels were precisely measured because of their consistency with the tipping bucket range, and SSLF discharge variations are described at a fine resolution. The distance travelled by SSLF between its collection, into the gutters, and discharge measurement, has been minimized in order to be as representative as possible of the actual collected flow. The monitoring highlighted the great dependency of SSLF triggering on previous rainfall amount and pattern, which is consistent with the literature (Hardie *et al.*, 2012). However, very intense rainfall favoring surface runoff did not imply that lateral flow would occur, even if cumulative rainfall exceeds 20 mm. This observation suggests that instead of cumulated rainfall, cumulative infiltration would be more relevant to predict the trigger of SSLF. In any case, the number of observations in this plot is currently low and more joint measurements of SSLF and rainfall events are required to better understand the determinism of these processes.

#### Pesticide dynamics in SSLF at event scale

In the studied case, the representativeness of SSLF fast variations in the sampling was ensured by the small distance between SSLF collection and sampling, and by the optimization of the flow-dependent sampling strategy. The design successfully monitored the dynamics of pesticide concentrations on small discharge variation scales; in particular, the abrupt increases in concentrations at the beginning of the events were highlighted. Previously, Johnson *et al.* (1996) have observed early-event high concentrations in SSLF with isoproturon, but in a more limited variation range. They could be attributed to preferential flows through macropores or cracks, which were also likely to occur in our study due to the presence of many living and degrading vine roots developed horizontally above the impeding layer. Pit studies undertaken after rainfall events revealed that these roots actually conducted lateral flow preferentially, compared to matrix flow. According to Wallach et Shabtai (1992), another phenomenon that could play a role in the early-event pesticide concentration drop is the availability of pesticides for infiltration, which has been verified to be higher at the beginning of an event (initial pesticide concentration being in equilibrium in the soil solution) and to decrease by dilution and according to pesticide kinetics of desorption.

Dynamics and concentrations of the different monitored pesticides are related to their respective adsorption coefficient and half-life in the field. This is consistent with the SSLF tracing experiments performed by Kahl *et al.* (2007), who noticed a greater mass recovery for pesticides with lower adsorption coefficients.

### 2.2.7. Conclusions

High temporal variability of transfers of four pesticides via SSLF in a texture-contrast soil was shown through a suitable experimental setup and associated sampling strategy. The instrumented trench measured SSLF discharge range and variations at fine resolution using a tipping bucket connected to a datalogger. A combination of low adsorptive material collecting SSLF with a V-shaped PVC pipe ensured representative sampling of SSLF. During three SSLF events, flow-dependent sampling revealed the transfer dynamics of one insecticide (chlorpyrifos-methyl), and three fungicides (dimethomorph, spiroxamine, tebuconazole). Monitoring pesticides with various physico-chemical properties underlined a concentration hierarchy in accordance with their adsorption coefficients and half-lives in the field. During the three events monitored, lateral transfer behavior showed the possible occurrence of preferential flow processes and resulting pesticide transfers, which is in concordance with pre-existing literature on SSLF. Fine-resolution monitoring of more events is necessary to confirm or contradict observed tendencies and to identify more clearly related mechanisms and influence factors.

The experimental setup was used in 2014 and 2015 to better understand lateral pesticide transfers on the study site. An SSLF tracing experiment would give the opportunity to further explore SSLF pathways and investigate pesticide fluxes and rates of transfer, in relation to their physico-chemical properties. Moreover, a coupled monitoring of subsurface lateral transfers and surface runoff transfers at the event, seasonal, and yearly scales would provide more information on these scarcely studied processes.

#### Acknowledgements

The financial support of the Water Agency Rhône Méditerranée & Corse is acknowledged. The authors thank M. Letey and C. Dutremble for their contribution to the field work; P. Bouland, vinegrower, for allowing our research on his farmed plot, and the staff of the "diffuse agricultural pollution" team for their help during the digging of the trench.

#### References

Anderson MG, Burt TP (1977) Automatic monitoring of soil-moisture conditions in a hillslope spur and hollow. Journal of Hydrology 33:27-36. doi:10.1016/0022-1694(77)90096-8

Ankeny MD, Ahmed M, Kaspar TC, Horton R (1991) Simple field method for determining unsaturated hydraulic conductivity. Soil Sci Soc Am J 55:467-470

Bach M, Huber A, Frede HG (2001) Input pathways and river load of pesticides in Germany--a national scale modeling assessment. Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research 43:261-268

Brown CD, Hodgkinson RA, Rose DA, Syers JK, Wilcockson SJ (1995) Movement of pesticides to surface waters from a heavy clay soil. Pesticide Science 43:131-140. doi:10.1002/ps.2780430206

Brown CD, van Beinum W (2009) Pesticide transport via sub-surface drains in Europe. Environmental pollution 157:3314-3324. doi:10.1016/j.envpol.2009.06.029

Dabrowski JM, Peall SKC, Reinecke AJ, Liess M, Schulz R (2002) Runoff-related pesticide input into the Lourens River, South Africa: basic data for exposure assessment and risk mitigation at the catchment scale. Water, Air, & Soil Pollution 135:265-283. doi:10.1023/A:1014705931212

Hardie MA, Doyle RB, Cotching WE, Lisson S (2012) Subsurface lateral flow in texture-contrast (duplex) soils and catchments with shallow bedrock. Applied and Environmental Soil Science 2012:10. doi:10.1155/2012/861358

Ineris (2012) SIRIS-Pesticides, base de données substances actives 2012. http://www.ineris.fr/siris-pesticides/bdd\_siris\_pesticides. Accessed 23 January 2015 (in French)

Johnson AC, Haria AH, Bhardwaj CL, Williams RJ, Walker A (1996) Preferential flow pathways and their capacity to transport isoproturon in a structured clay soil. Pesticide Science 48:225-237

Kahl G, Ingwersen J, Nutniyom P, Totrakool S, Pansombat K, Thavornyutikarn P, Streck T (2007) Micro-trench experiments on interflow and lateral pesticide transport in a sloped soil in northern Thailand. Journal of environmental quality 36:1205-1216. doi:10.2134/jeq2006.0241

Lehman OR, Ahuja LR (1985) Interflow of water and tracer chemical on sloping field plots with exposed seepage faces. Journal of Hydrology 76:307-317. doi:10.1016/0022-1694(85)90139-8

Louchart X, Voltz M, Andrieux P, Moussa R (2001) Herbicide transport to surface waters at field and watershed scales in a Mediterranean vineyard area. Journal of environmental quality 30:982-991

Margoum C, Guillemain C, Biaudet H, Lepot B (2011) Stabilité des substances organiques dans les échantillons d'eau entre le prélèvement et la prise en charge analytique. Etat de l'art et exemples d'études. Cemagref, Ineris (in French)

McCord JT, Stephens DB (1987) Lateral moisture flow beneath a sandy hillslope without an apparent impeding layer. Hydrological Processes 1:225-238. doi:10.1002/hyp.3360010302

Phillips JD (2004) Geogenesis, pedogenesis, and multiple causality in the formation of texturecontrast soils. Catena 58:275-295. doi:10.1016/j.catena.2004.04.002

Rabiet M, Margoum C, Gouy V, Carluer N, Coquery M (2010) Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment--effect of sampling frequency. Environmental pollution 158:737-748. doi:10.1016/j.envpol.2009.10.014

Reynolds WD, Elrick DE (1991) Determination of Hydraulic Conductivity Using a Tension Infiltrometer. Soil Sci Soc Am J 55:633-639

Ritsema CJ, Oostindie K, Stolte J (1996) Evaluation of vertical and lateral flow through agricultural loessial hillslopes using a two-dimensional computer simulation model. Hydrological Processes 10:1091-1105. doi:10.1002/(sici)1099-1085(199608)10:8<1091::aid-hyp414>3.0.co;2-j

Schafer RB, Caquet T, Siimes K, Mueller R, Lagadic L, Liess M (2007) Effects of pesticides on community structure and ecosystem functions in agricultural streams of three biogeographical regions in Europe. The Science of the total environment 382:272-285. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.04.040

Schulz R (2004) Field studies on exposure, effects, and risk mitigation of aquatic nonpoint-source insecticide pollution: a review. Journal of environmental quality 33:419-448

Smith KA, Mullins CE (1991) Soil Analysis: Physical Methods. Marcel Dekker, New York

SOeS (Service français d'Observation et des Statistiques), 2011. Bilan de présence des micropolluants dans les milieux aquatiques continentaux, Période 2007-2009. In Études & documents du Commissariat général du développement durable, Service de l'observation et des statistiques : n° 54 octobre 2011. ISBN : 978-2-11-099419-6. www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr, 60 p. Accessed 23 January 2015 (in French)

Tang X, Zhu B, Katou H (2012) A review of rapid transport of pesticides from sloping farmland to surface waters: processes and mitigation strategies. Journal of environmental sciences 24:351-361

Tlili A, Montuelle B, Berard A, Bouchez A (2011) Impact of chronic and acute pesticide exposures on periphyton communities. The Science of the total environment 409:2102-2113. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.01.056

Truman CC, Leonard RA, Johnson AW (1998) Fenamiphos transport, transformation, and degradation in a highly weathered soil. Transactions of the ASAE 41:663-671

Webster R (1966) The measurement of soil water tension in the field. New Phytologist 65:249-258. doi:10.1111/j.1469-8137.1966.tb06357.x

Weyman DR (1973) Measurements of the downslope flow of water in a soil. Journal of Hydrology 20:267-288

Whipkey RZ (1965) Subsurface stormflow from forested slopes. International Association of Scientific Hydrology 10:74-85. doi:10.1080/02626666509493392

### 2.3. Les transferts latéraux à l'échelle évènementielle

Dans la partie précédente, nous avons analysé la dynamique infra-évènementielle des transferts latéraux des pesticides recherchés dans le cadre du suivi en conditions naturelles, hormis la flumioxazine. Dans cette partie, nous analysons les transferts de ces pesticides à l'échelle évènementielle telle que définie lors de l'analyse du comportement hydrologique du site sur toute la période de suivi de 2014 et de 2015. On recherche notamment à mettre en évidence des facteurs influençant les flux évènementiels des substances suivies dans l'écoulement latéral. Pour chaque évènement d'écoulement latéral non nul et pour chaque pesticide suivi, nous avons calculé le flux de substance relatif capté par la tranchée tel que défini dans la partie 2.1.3 de ce chapitre. La Figure 60 en donne un aperçu sur les quatre premiers mois, les résultats pour le reste du suivi sont consultables dans l'Annexe D.



Figure 60 : pluviométrie, débit latéral et flux relatifs (à la masse appliquée) latéraux évènementiels des substances, dans la tranchée, sur les quatre premiers mois du suivi

### 2.3.1. Facteurs influençant les flux des substances

L'utilisation de l'une des deux hypothèses de surface contributive n'a pas d'impact sur les analyses en composantes principales développées ci-dessous pour les flux relatifs de substances, et nous utilisons celle correspondant à une surface élevée. En ce qui concerne la flumioxazine, on rappelle que nous avons fait l'hypothèse que sa quantité résiduelle (liée à son injection lors du traçage), juste avant l'application de 2015, était négligeable par rapport à la quantité impliquée par cette application. Cette hypothèse se justifie par le fait que la vitesse de dissipation de cette substance est élevée, comme en témoignent les données issues de la littérature ainsi que nos mesures (voir Tableau 10 et Annexe C). Nous avons donc ramené les flux de flumioxazine captés suite à son application de 2015 aux quantités impliquées par celle-ci.

L'analyse de l'hydrologie du site a montré que le volume de pluie, l'indice de connectivité et le débit maximal d'écoulement latéral étaient significativement corrélés au volume d'écoulement latéral. Nous avons donc choisi d'analyser les relations pouvant exister entre les différentes caractéristiques évènementielles suivantes :

- les flux relatifs interceptés de chaque substance ;
- la durée séparant le début de l'évènement et la dernière application de la substance considérée ;
- l'intensité pluviométrique horaire (puisque corrélée à l'intensité au pas de temps 5 min) ;
- le volume total d'écoulement latéral, qui représente l'amplitude de l'évènement ;
- la durée précédente sans écoulement latéral, qui donne un indice de l'état d'humidité du sol au début de l'évènement.

Comme pour l'analyse de la réponse hydrologique, nous avons effectué, pour chaque substance, une analyse en composantes principales (Figure 61) afin d'explorer le rôle potentiel de chaque variable sur le flux de substance mesuré. Dans cette figure, les substances sont désignées par leur code en trois lettres : CPM pour le chlorpyriphos méthyl ; DMM pour le diméthomorphe ; FMX pour la flumioxazine ; SPX pour la spiroxamine ; et TBZ pour le tébuconazole. « Vol. éc. lat. » correspond au volume d'écoulement latéral ; « Durée éc. l. < 0,5 » correspond à la durée précédente sans écoulement latéral de débit supérieure à 0,5 L/h ; « Int. max pluie 1 h » désigne l'intensité pluvieuse horaire maximale ; « duree appli » et « flux », précédé du code d'une substance, correspondent respectivement à la durée séparant le début de l'évènement et l'application de la substance, et au flux d'exportation relatif de cette substance sur l'évènement. Les valeurs de « F1 » et de « F2 » correspondent au pourcentage de la variance expliquée par, respectivement, le 1<sup>er</sup> et le 2<sup>nd</sup> axe.



Figure 61 : analyses en composantes principales pour chaque substance

Ces analyses montrent que la variable qui semble la plus corrélée au flux relatif évènementiel de substance est le volume d'écoulement latéral impliqué par l'évènement. Cette corrélation, lorsqu'elle est analysée linéairement, est positive, et est significative au seuil de 95 % pour chaque substance, sauf le chlorpyriphos-méthyl (p-value de 0,14).

Pour chacune des substances, la seconde variable la plus corrélée à leur flux relatif évènementiel est la variable décrivant la durée séparant le début des évènements et la dernière application de la substance considérée. Cette corrélation est logiquement négative, et, lorsqu'elle est analysée linéairement, on montre qu'elle est significative au seuil de 95 % pour chaque substance, sauf pour le chlorpyriphos-méthyl (p-value de 0,14) et le tébuconazole (p-value de 0,5).

En ce qui concerne l'intensité horaire maximale de pluie et la durée sans écoulement latéral précédent les débuts d'évènements, ces variables ne présentent aucune corrélation significatives avec le flux relatif de substance.

La forte corrélation existant entre le flux relatif de substance et le volume d'écoulement latéral est plutôt logique étant donné le lien intrinsèque entre ces deux variables (cf. équation(11)). Grâce à l'analyse de la réponse hydrologique du site, nous avons déterminé les facteurs influençant la genèse et l'amplitude des volumes d'écoulements latéraux évènementiels. Il convient donc à présent d'analyser les facteurs influençant la masse relative évènementielle par volume d'écoulement.

## 2.3.2. Facteurs influençant la masse relative évènementielle par volume d'écoulement

Pour chaque évènement, on rappelle que la masse relative par volume d'écoulement est exprimée en pourcentage de récupération d'une substance, relativement à la quantité appliquée, par millimètre d'écoulement capté pour cet évènement. Comme précédemment, nous nous sommes basés sur l'hypothèse d'une surface contributive élevée pour évaluer les quantités appliquées en amont de la tranchée.

La Figure 62 présente, pour chaque substance, les masses relatives par volume de chaque évènement en fonction de la durée séparant le début de ces évènements et la dernière application. Sont aussi présents les modèles calés sur ces données. Les courbes figurées sur chaque graphique correspondent au calage d'un modèle exponentiel sur les données de chaque substance (lignes continues) ainsi que les courbes enveloppes de l'intervalle de confiance à 95 % (lignes discontinues).



Figure 62 : pour chaque substance, masses relatives par volume (points) en fonction de la durée séparant le début des évènements et la date de la dernière application ; modèle exponentiel calé (courbe continue) et leur intervalle de confiance à 95 % (courbes discontinues)

Notons que les points de la Figure 62 proches les uns des autres ne signifient pas nécessairement que les évènements figurés sont successifs puisque les substances ont été appliquées plusieurs fois. On constate que le calage est plutôt satisfaisant pour le diméthomorphe, la flumioxazine et la spiroxamine, et plutôt mauvais pour le chlorpyriphos-méthyl et le tébuconazole. On remarque également que pour la spiroxamine, les points décrivant la masse relative par volume en fonction de la durée séparant les évènements des applications présentent une augmentation linéaire autour de la durée de 170 j. Cette augmentation est due à la concentration ponctuellement élevée mesurée pendant la période sans préleveur, qui se répercute linéairement sur la masse relative par volume des évènements temporellement proches de cette mesure, et constitue donc probablement un biais. Globalement, ce modèle de décroissance peut être interprété comme le lessivage d'un stock de substances présent dans le sol et qui, par ailleurs, devient moins disponible aux transferts du fait de processus de dégradation et de rétention non réversibles.

### 2.3.3. Lien entre modèle de décroissance des masses relatives par volume d'écoulement et propriétés des molécules

Nous avons montré que pour la plupart des pesticides suivis, leurs masses relatives par volume pour chaque évènement d'écoulement latéral semblent suivre une décroissance de type exponentielle avec la durée depuis la dernière application, telle qu'illustrée par l'équation suivante :

$$F_{\left[M_{subst}^{rel/vol}\right]}\left(dT_{subst}^{appli}\right) = M_{subst}^{rel/vol,dT=0} \cdot \exp\left(-\frac{dT_{subst}^{appli}}{T_{subst}^{carac}}\right)$$
(19)

où :

- l'indice subst désigne un des cinq pesticides ;
- $dT_{subst}^{appli}$  [T] (en jours sur les graphiques précédents) est la durée séparant le début d'un l'évènement et la dernière date d'application du pesticide *subst*;
- $F_{[M_{subst}^{rel/vol}]}$  [L-1] (en  $\mathcal{W}_{export}$ .mm-1 sur les graphiques précédents) est la fonction de type exponentielle donnant la masse captée relative à la masse appliquée par unité de volume d'écoulement capté, pour le pesticide *subst* en fonction de  $dT_{subst}^{appli}$ , et calée à partir des masses relatives par volume mesurées  $M_{subst}^{rel/vol}(i)$ ;
- *M*<sup>rel/vol,dT=0</sup><sub>subst</sub> [L<sup>-1</sup>] (en %<sub>export</sub>.mm<sup>-1</sup>) est un des paramètres de calage pour le pesticide *subst* que nous appellerons « masse relative par volume initiale ». Ce paramètre représente, selon le modèle exponentiel, l'estimation de la masse relative par volume à laquelle on pourrait s'attendre pour un évènement d'écoulement latéral se produisant juste après une application ;
- $T_{subst}^{carac}$  [T] (en jours sur les graphiques précédents) est l'autre paramètre du calage, que nous appellerons « durée caractéristique », pour le pesticide *subst*. Dans notre cas de modèle exponentiel, ce paramètre décrit le taux de décroissance de la masse relative par volume en fonction du temps.

Le modèle utilisé fait appel à deux paramètres par substance : la durée caractéristique et la masse relative par volume initiale. Le Tableau 10 (la définition de la DT50 typique, selon PPDB (2006), est la suivante : « La DT50 typique est dérivée des données de laboratoires, ou de données terrain si la substance est persistante en conditions de laboratoire. Cette DT50 est celle utilisée dans la littérature générale et correspond souvent à la moyenne de toutes les études de terrain et de laboratoire », traduction personnelle) illustre les valeurs calculées de ces paramètres ainsi que celles des paramètres physico-chimiques de dissipation, de rétention et de solubilité, pour chaque substance.

		СРМ	DMM	FMX	SPX	TBZ	
Paramètres du modèle exponentiel							
Masse relative par volume initiale (‰ <sub>export</sub> .mm <sup>-1</sup> )		8,2×10-6	1,0×10-3	4,7×10-3	4,4×10-5	6,3×10-4	
Durée caractéristique (j)		44	85	9,3	76	206	
Paramètres physico-chimiques des pesticides							
K <sub>d</sub> (mL.g <sup>-1</sup> )	Horizon de surface	51	3,2	4,0	10	17	
	Horizon de proche surface	7,0	1,35	3,7	18	13	
	Horizon argileux	2,6	1,7	3,1	160	4,7	
DT50 typique <sup>(1)</sup> (j)		3	57	21.9	25	63	
Solubilité <sup>(1)</sup> dans l'eau à 20°C		2,74	28,95	0,789	405	36	
(mg.L-1)							

 Tableau 10 : pour chaque substance, paramètres du modèle exponentiel et paramètres physico-chimiques de rétention et de dissipation. <sup>(1)</sup>: données issues de la base de données PPDB (2006)

L'analyse de ces données permet de mettre en évidence plusieurs résultats :

- l'inverse des masses relatives par volume initiales des pesticides est significativement corrélé de manière linéaire et positive au coefficient d'adsorption linéaire des pesticides l'horizon de surface ;
- la durée caractéristique est linéairement corrélée de manière significative et positive à la DT50 typique des substances, et de manière significative et négative à l'inverse de leur coefficient d'adsorption dans l'horizon de surface;
- aucune autre corrélation entre les paramètres du modèle de décroissance et les caractéristiques physico-chimiques considérées des molécules ne s'avère significative.

On gardera toutefois à l'esprit que ces corrélations sont déterminées à partir d'un nombre très restreint d'observations puisque nous ne disposons que de cinq pesticides et de quelques dizaines d'évènements, selon les substances.

Dans le modèle utilisé, la masse relative par volume initiale peut être assimilée, comme évoqué ci-dessus, à la masse relative par volume attendue pour un évènement fictif d'écoulement latéral qui se produirait juste après une application de pesticides. Elle correspondrait donc à la masse relative par volume résultante du transfert de la part de pesticides appliqués en surface qui serait transférée sous forme dissoute jusqu'à la tranchée par écoulement latéral. Or, lors de son transfert, cette part des pesticides appliqués en surface traverse potentiellement différents horizons de sol avant d'être interceptée par la tranchée, et est donc soumise à des processus de rétention. Comme l'horizon de surface du sol), il est cohérent que la masse relative par volume initiale soit corrélée aux propriétés d'adsorption des pesticides dans cet horizon. La durée entre l'application et la survenue de l'évènement fictif est, par définition, nulle, ce qui implique que l'effet, sur la masse relative par volume initiale, de la dégradation, soit largement réduit. L'absence de corrélation entre la masse relative par volume initiale et la demi-vie estimée selon ce modèle de comportement est donc également cohérente.

La corrélation entre les durées caractéristiques et les demi-vies est également cohérente puisque ces dernières caractérisent la vitesse de dissipation des pesticides dans le sol. La corrélation des durées

caractéristiques avec les coefficients d'adsorption en surface peut s'interpréter par le fait que, une fois appliqués, les pesticides doivent être transférés dans le sol avant d'être captés par la tranchée, et donc traverser l'horizon de surface. Par la suite, les processus de rétention advenant lors du transfert sont susceptibles de générer une restitution progressive et hiérarchisée des pesticides dans le temps, selon leurs propriétés d'adsorption. Cet effet implique donc, a priori, une durée caractéristique plus élevée pour les pesticides dont la rétention est la plus importante dans le sol. Cette hypothèse est cohérente avec la corrélation positive de la durée caractéristique avec les coefficients d'adsorption.

### 2.4. Suivi à l'échelle de la saison culturale

L'analyse des résultats aux échelles inter- et infra-évènementielles nous a permis de faire émerger des corrélations entre les propriétés des substances étudiées et leur comportement au sein de l'écoulement latéral. Nous analysons ici les résultats du suivi à l'échelle de la saison culturale de 2014. Comme précédemment, les résultats exposés pour les écoulements latéraux de proche surface s'arrêtent au début de l'expérimentation de traçage pour la flumioxazine et le chlorpyriphos-méthyl.

L'intérêt de l'échelle de la saison culturale est de pouvoir comparer les périodes de transfert et les récupérations totales des substances par rapport aux doses appliquées, entre l'écoulement latéral récupéré dans la tranchée et le ruissellement mesuré par le canal Venturi. On rappelle que les quantités transférées sont ramenées à leurs surfaces contributives respectives estimées. La Figure 63 montre la récupération cumulée des substances dans les écoulements sur la saison culturale de 2014.



Figure 63 : pluviométrie et pourcentages de récupération des pesticides appliqués pour l'écoulement latéral et le ruissellement, pour chacune des substances étudiées à l'échelle du suivi de l'année culturale 2014.
Pour l'écoulement latéral, les données exposées ici correspondent à l'hypothèse d'une surface contributive élevée (3 m × 70 m). Pour l'hypothèse d'une surface contributive faible (3 m × 35 m), les pourcentages de récupération sont à multiplier par deux

### Saisonnalité des transferts

On remarque tout d'abord un caractère très marqué de la saisonnalité sur les types de transferts : alors que plus de 80 % de la récupération dans le ruissellement se produit avant le début de l'automne, cette part est inférieure à 30 % dans l'écoulement latéral pour le diméthomorphe, la spiroxamine et le tébuconazole. Alors que la saisonnalité de l'écoulement latéral explique relativement bien la saisonnalité du transfert latéral de ces substances, ce n'est pas le cas pour le ruissellement puisque ce dernier, on le rappelle, implique un volume d'écoulement en saison sèche inférieur à celui de la saison humide. Deux raisons principales peuvent être mises en avant pour expliquer que les transferts de pesticides par ruissellement sont tout de même plus importants en saison sèche. La première est la diminution de la disponibilité au transfert par ruissellement des pesticides présents à la surface du sol, en raison de leur dégradation et de leur rétention qui peut devenir plus marquée avec le temps (Andreux *et al.*, 1995). La seconde est liée au fait que, lors de l'occurrence d'évènements en saison humide, la surface du sol a déjà subi un certain nombre de « lavages » qui induisent des transferts importants en surface, ainsi que des transferts verticaux dans le sol. Ces deux types de phénomènes (chimiques et hydriques) impliquent donc une disponibilité moins importante pour les évènements ruisselants se produisant en saison humide comparativement à ceux de la saison sèche.

### Récupération des substances dans l'écoulement latéral

Comme nous l'avons vu précédemment, aucun écoulement ne s'est produit avant le début du mois de juin en 2014. Ceci peut expliquer la très faible récupération de flumioxazine, appliquée en mars, dans l'écoulement latéral : bien que cette substance ne soit, a priori, pas très retenue (coefficient linéaire d'adsorption faible, voir le Tableau 10), sa demi-vie typique est faible (inférieure à 22 j). La dégradation de cette substance pendant les deux mois séparant son application et les premiers évènements, mais aussi le nombre peu élevé d'évènements avant la saison humide, peuvent expliquer sa faible récupération. La très faible récupération de chlorpyriphos-méthyl est tout à fait en accord avec ses caractéristiques de rétention et de dégradation, faisant de cette molécule la moins persistante parmi l'ensemble des substances suivies. Ce comportement contribue probablement à expliquer que cette substance est principalement transférée au cours des quelques évènements d'écoulement latéral se produisant lors de la saison sèche, contrairement aux autres substances, plus persistantes. Les récupérations largement plus élevées du diméthomorphe et du tébuconazole sont tout à fait cohérentes avec leurs caractéristiques de mobilité élevées (faible Kd et forte demi-vie pour la première, très forte demi-vie pour la seconde). Enfin, en ce qui concerne la spiroxamine, on constate une récupération faible mais relativement continue dans le temps. Le caractère continu de cette récupération est plutôt cohérent avec sa demi-vie de valeur « moyenne », et la faible amplitude de cette récupération peut-être liée à ses propriétés de rétention dans l'horizon de proche surface et dans l'horizon argileux, qui induiraient un piégeage puis une remobilisation progressive et longue. On peut également émettre l'hypothèse que le K<sub>d</sub> très élevé de cette substance dans l'horizon argileux contribue à diminuer sa dégradation.

### Part de récupération selon le type d'écoulement

Le Tableau 11 illustre les taux de récupération finaux des substances ainsi que les ratios de récupération entre les flux latéraux captés par la tranchée et les flux ruisselants captés par le canal Venturi.

Tableau 11 : taux de récupération finaux dans la tranchée (à multiplier par deux pour le cas d'une surface contributive faible) et le canal Venturi et ratio des récupérations selon l'hypothèse d'une surface contributive faible ou élevée

	СРМ	DMM	FMX	SPX	TBZ	
Taux de récupération final (%)						
Tranchée (hypothèse surface élevée)	0,000056	0,0248	0,00111	0,00143	0,0348	
Tranchée (hypothèse surface faible)	0,000112	0,0496	0,00222	0,00286	0,0676	
Canal Venturi	0,0218	1,21	0,229	0,0552	0,578	
Ratio des récupérations tranchée / canal Venturi						
Hypothèse surface élevée	0,0026	0,020	0,0048	0,026	0,060	
Hypothèse surface faible	0,0051	0,041	0,0097	0,052	0,12	

Les récupérations totales dans la tranchée et dans le canal Venturi sont très variables selon les substances et s'étalent chacune sur trois ordres de grandeur. Ces récupérations sont plutôt faibles dans la tranchée puisqu'elles ne dépassent pas 0,07 % (pour le tébuconazole, si surface contributive faible). En revanche, elles peuvent être considérées comme élevées dans le ruissellement et en particulier pour le diméthomorphe puisque sa récupération dépasse 1,2 % de la dose appliquée.

Les taux de récupération des substances dans l'écoulement latéral sont significativement corrélés de manière positive à leurs demi-vie typique, mais pas à leurs coefficients d'adsorption. Ceci est plutôt cohérent avec l'interprétation précédente qui met en relation la dissipation progressive des substances et la saisonnalité de cet écoulement. L'absence de corrélation entre les coefficients de rétention des pesticides et leurs taux de récupération dans l'écoulement latéral pourrait aussi s'expliquer par une réversibilité de la rétention. En effet, si les pesticides, une fois dans le sol, ne forment qu'une faible part de résidus liés lors des processus de rétention, alors on peut s'attendre à ce que les processus de rétention ne provoquent qu'un effet retard sur la remobilisation des pesticides retenus. Des mesures d'extractabilité du tébuconazole sur des sols de la Morcille ont montré une faible part de résidus liés, inférieure à 7 %, 13 % et 20 % après respectivement 7, 21 puis 56 j (Randriambololohasinirina, 2012), ce qui est plutôt cohérent avec nos observations. Même si l'extrapolation de ce résultat n'est pas possible aux autres molécules, il nous permet tout de même de supposer qu'une telle explication est plausible pour le tébuconazole a minima. Selon ce raisonnement, si l'on considère l'échelle de la saison culturale comme suffisante vis-à-vis de la temporalité de la désorption, une part importante des substances retenues pourrait finalement avoir été remobilisée, mais cela reste une hypothèse car ce suivi de terrain en conditions réelles ne permet pas de le démontrer.

Dans le ruissellement, les taux de récupération sont significativement corrélés de manière positive aux demi-vies typiques et à l'inverse des coefficients de rétention des pesticides dans tous les horizons. La corrélation avec la demi-vie typique s'explique très probablement par la diminution de la présence des substances avec le temps avancée dans l'analyse précédente de la saisonnalité des transferts. La corrélation entre les taux de récupération des pesticides dans le ruissellement et les coefficients de rétention des pesticides peut s'expliquer avec le même raisonnement que celui développé pour expliquer l'absence de corrélation entre taux de récupération dans l'écoulement latéral et coefficients de rétention des pesticides. En effet, à l'échelle de la saison culturale, alors que les pesticides vont progressivement migrer dans le sol et donc toujours être potentiellement mobilisables (si peu de résidus liés) par l'écoulement latéral, ils ne le seront plus pour le ruissellement. Ainsi, le raisonnement de relargage à « long terme » des substances les plus retenues, plausible pour l'écoulement latéral, l'est largement moins pour le ruissellement. Ceci peut expliquer l'influence plus marquée des processus de rétention sur la récupération des pesticides dans le ruissellement.

On observe qu'en termes d'extrema, les ratios de récupération varient de 0,12 pour le tébuconazole (sous hypothèse d'une surface contributive faible) à 0,0026 pour le chlorpyriphos-méthyl (sous hypothèse d'une surface contributive élevée). Ceci signifie que les flux récupérés dans la tranchée sont de 1 à 3 ordres de grandeur plus faibles que ceux récupérés dans le ruissellement, selon la substance considérée : le transfert par ruissellement implique donc une part de la dose appliquée largement plus importante que le transfert par écoulement latéral.

### 2.5. Conclusion sur les transferts de pesticides

Le suivi en conditions naturelles nous a tout d'abord permis de vérifier que les écoulements latéraux de faible profondeur sont susceptibles de transférer des pesticides.

Dans un premier temps, nous avons montré que les concentrations des substances suivies présentent une forte variabilité temporelle à l'échelle infra-évènementielle, mais que les moyennes par évènement semblent en cohérence avec leurs caractéristiques de mobilité. Cette échelle d'analyse nous a également permis d'observer de fortes concentrations en début d'évènement que deux hypothèses peuvent contribuer à expliquer : d'une part, l'occurrence possible d'écoulements préférentiels et, d'autre part, la baisse de la disponibilité au transfert des pesticides au fur et à mesure d'un évènement.

Dans un deuxième temps, l'analyse à l'échelle de l'ensemble des évènements a permis d'analyser les relations pouvant permettre d'expliquer les flux évènementiels latéraux de pesticide. On a notamment mis en évidence une corrélation significative positive de ces derniers aux volumes évènementiels d'écoulements latéraux pour presque toutes les substances. L'analyse des concentrations moyennes relatives évènementielles (flux ramenés aux volumes d'écoulements et aux doses appliquées) a montré leur lien, selon une loi exponentielle décroissante, avec les durées séparant les débuts d'évènements et les dernières applications de chaque pesticide. Ce modèle s'est avéré plus particulièrement adapté pour trois des cinq molécules suivies. L'analyse des paramètres associés pour chaque molécule a permis de montrer leur corrélation significative avec les caractéristiques de rétention des pesticides dans l'horizon de surface, et avec la demi-vie des substances.

Dans un dernier temps, les résultats à l'échelle de l'année culturale 2014 ont mis en avant une forte saisonnalité des transferts par les écoulements latéraux, que nous avons comparés aux transferts par ruissellement. Ainsi, les transferts par ruissellement ont très majoritairement eu lieu en saison dite sèche tandis que l'essentiel des transferts latéraux ont eu lieu en saison dite humide. Alors que la saisonnalité des transferts latéraux peut s'expliquer assez simplement par la saisonnalité de l'écoulement latéral, les volumes de ruissellement sont similaires entre la saison sèche et la saison humide et ne justifient donc pas cette différentiation saisonnière des transferts de pesticides par ruissellement observée. Cette différentiation ainsi que l'analyse des liens entre les coefficients de rétention des pesticides et les taux de récupération dans l'écoulement latéral et le ruissellement peuvent trouver une explication si l'on suppose que les substances étudiées présentent une faible part de résidus liés. Il est également probable que la diminution avec le temps de la disponibilité des molécules aux transferts par ruissellement joue un rôle important sur les récupérations finales observées pour cette voie d'écoulement. D'un point de vue quantitatif, les taux de récupération des pesticides dans l'écoulement latéral sont nettement plus faibles que ceux observés dans le ruissellement (de 1 à 3 ordres de grandeur) et restent inférieurs à 0,1 % de la masse appliquée quelles que soit l'hypothèse de surface contributive considérée. Par ailleurs, les différences de taux de récupération entre les molécules semblent assez bien liées aux conditions hydriques ainsi qu'aux propriétés de mobilité des substances.

Résultats du suivi en conditions réelles

### Chapitre IV : Traçage et modélisation

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première, sous forme d'un article, soumis et en cours de révision, dans le journal *Science of the Total Environment*, présente l'expérimentation en elle-même. La seconde partie consiste en un travail de modélisation numérique. Ce travail a pour objectif d'évaluer si les modèles numériques d'écoulement et de transfert utilisés communément aujourd'hui permettent de rendre compte des résultats observés. Le cas échéant, nous utiliserons cet outil pour nous aider à mieux comprendre la part des différents processus ayant pu affecter la mobilité et le devenir des pesticides lors de l'expérimentation.

### 1. L'expérimentation in-situ de traçage

### 1.1. Résumé

Le suivi en conditions naturelles développé dans le chapitre précédent nous a renseignés sur certains comportements de transfert latéral de pesticides. Il présente en revanche une contrainte intrinsèque au niveau de ses conditions non contrôlées : vis-à-vis des évènements pluvieux d'une part, ainsi que des dates d'application des substances d'autre part.

De plus, les mesures de transfert effectuées grâce à la tranchée pendant ce suivi ne correspondent pas uniquement au transfert latéral des pesticides. En effet, lors d'une pluie, la migration d'une substance depuis la surface du sol jusqu'à la tranchée comporte une phase initiale de transfert vertical avant que l'écoulement, et donc le transfert, ne soit redirigé latéralement. Il nous a donc semblé opportun de développer une expérimentation permettant de mieux évaluer le comportement du transfert latéral des pesticides en s'affranchissant de la phase de transfert vertical.

Enfin, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, des concentrations particulièrement élevées en pesticides en début de certains évènements nous laissent penser que des écoulements latéraux préférentiels pourraient également jouer un rôle lors du transfert latéral.

Les objectifs du traçage s'inscrivent donc dans le cadre d'une expérience s'affranchissant de l'effet initial de l'infiltration des pesticides à la surface du sol afin de n'évaluer que la composante latérale du transfert. Dans ce cadre, le but de l'expérimentation a été, d'une part, d'évaluer spatialement les différents cheminements des écoulements latéraux, leur nature préférentielle ou non, leur contribution au transfert global et les facteurs influençant ces contributions. Une attention particulière a également été portée aux retombées de cette étude en termes métrologiques, à travers l'appréciation de la capacité des piézomètres à mettre en lumière l'occurrence d'écoulements préférentiels.

Pour atteindre ces objectifs, le traçage a consisté en l'injection d'un traceur de l'eau, le bromure, et de cinq pesticides aux propriétés de rétention et de dégradation variées : l'azoxystrobine, le chlorpyriphos-méthyl, le chlortoluron, la flumioxazine et le linuron. L'injection a été faite en zone saturée, dans une tranchée d'injection creusée jusqu'à la couche argileuse, 5,5 m en amont de la tranchée d'interception, afin s'affranchir de la phase de transfert vertical. Le transfert des substances pesticides et du traceur a été suivi à l'aide d'un réseau de cinq piézomètres, ainsi qu'avec la tranchée d'interception. Nous avons mis en place une stratégie d'échantillonnage à résolution spatio-temporelle fine et modulable dans le temps, afin de suivre à la fois la dynamique rapide du début du traçage, et la restitution à plus long terme des substances. L'expérimentation a démarré en novembre 2014 et a duré six mois.

Les résultats ont montré l'occurrence d'une composante préférentielle rapide dans l'écoulement latéral, et d'une composante matricielle plus lente. Ces deux composantes de l'écoulement ont impliqué un transfert significatif de pesticides dans la tranchée d'interception, mais la composante matricielle, temporellement beaucoup plus longue, a généré un transfert largement plus important quant aux masses récupérées. Le réseau piézométrique a pu mettre en valeur la composante matricielle du transfert, mais il n'a pas permis de mesurer la composante préférentielle du début du traçage.

La dynamique temporelle de la récupération des pesticides dans la tranchée d'interception a été divisée en trois phases. La première phase, correspondant au transfert latéral préférentiel au début de l'expérimentation, présente le plus haut taux de récupération de pesticides (par volume d'écoulement capté), lequel est corrélé aux propriétés de rétention des substances dans l'horizon de surface. Les deuxième et troisième phases, répondant plutôt à un comportement de transfert de type matriciel, présentent toutes deux des taux de restitution plus faibles que la première phase, et se distinguent par une diminution marquée de ce taux de restitution. Cette diminution a été mise en parallèle avec une diminution des températures lors de l'hiver 2014. La composante matricielle du transfert semble être prédominante lors de ces deux phases et être le siège de comportements complexes pouvant refléter des interactions variées entre les quantités résiduelles de pesticides dans le sol, leurs propriétés de rétention et de dégradation, et les facteurs environnementaux tels que les conditions hydriques ou la température.

Alors que le chlorpyriphos-méthyl semble s'être très rapidement dissipé, toutes les autres molécules utilisées étaient encore retrouvées dans l'écoulement latéral six mois après injection. Relativement aux bromures, les masses de pesticides récupérées ont globalement subi une atténuation allant de 4,9 à 18 % par mètre linéaire parcouru latéralement. Une telle atténuation peut s'avérer suffisante dans les cas où les parcelles traitées sont éloignées des cours d'eau. Cependant, dans le cas du Beaujolais viticole, les réseaux de fossés intra et extra parcellaires risquent de collecter et de conduire rapidement ces transferts vers les cours d'eau.

1.2. Article

# A tracing experiment to better understand lateral transfers of pesticides in a texture-contrasted soil

X. Peyrard<sup>1</sup>, L. Liger<sup>1</sup>, C. Guillemain<sup>2</sup>, C. Brosse<sup>2</sup>, V. Gouy<sup>1</sup>

1: Diffuse agricultural pollution team

<sup>2</sup>: Physico-chemical analysis of aquatic environment laboratory

Irstea, 5 rue de la Doua, CS 70077, 69 626 Villeurbanne Cedex, France

### 1.2.1. Abstract

Before being launched, pesticides are evaluated to ensure they are not harmful to the environment. Their ability to move to surface and ground waters is estimated considering leaching, runoff, artificial drainage and drift processes. Indeed, these processes have been studied extensively over the last forty years, providing adequate information to support pesticide risk assessment. Yet, there is little research on how natural subsurface lateral flow, occurring in texture-contrasted soils or in soils with shallow bedrock, can induce pesticide transfer to watercourses although its occurrence is suspected in many situations. Even if insights on the occurrence and determinism of subsurface lateral flow are provided by the hydrology of non-farmed hillslopes, assessing to what extent this process contributes to pesticide transfer in farmed hillslopes remains an outstanding challenge. This study aims to improve our knowledge on this topic and to try to overcome the ongoing identified limits for a better understanding of their dynamics and quantification. A tracing experiment using five pesticides, corresponding to a range of physicochemical properties, and a tracer (bromide), was performed in a vineyard case study site subject to subsurface lateral flow due to a shallow impeding soil layer. A fine spatial and temporal sampling resolution strategy was implemented to explore the variability of this process. Results confirmed that preferential flow plays a role in pesticide early transfer after their application. Matrix-related flow also resulted in a significant transfer. Its part in pesticide transfers six months after application proved to be the result of complex interactions between several processes, but degradation seemed to be a major one. Pesticide relative mass reduction ranged from 4.7% to 18% per linear meter flowed laterally. This study support the hypothesis that subsurface lateral flow is a relevant process which should be better taken into account in pesticide risk assessment.

Keywords: lateral flow; pesticide transfer; bromide; tracing experiment; preferential flow; vine growing; impeding layer

### 1.2.2. Introduction

Plant protection products, so called pesticides, can be harmful to the environment, especially to aquatic ecosystems. That is why a strict risk assessment procedure is used in Europe before they are registered and commercialized (European Commission, 2009). The risk is evaluated regarding the potential of the active substances to contaminate both ground and surface waters by means of field, laboratory and modelling studies. The transfer processes that are taken into account – leaching, runoff, artificial drainage and spray drift during the application – are supposed to be the major ones in classic farming contexts. While the literature of the hydrology of non-farmed hillslopes gives significant knowledge about occurrence and determinism of subsurface lateral flow, evaluating its role to pesticide transfer remains an open question Subsurface lateral flow usually triggers when the vertical infiltration of water is blocked, in the soil profile, by a less-permeable layer. This infiltrated water may then accumulate on the top of the impeding layer and move downward according to the slope of this layer. Soils with shallow impeding layer (e.g. bedrock, fragipan, clay layer) being commonly observed on hillslopes

(Phillips, 2004; Hardie *et al.*, 2012; Tang *et al.*, 2012b; Beven et Germann, 2013), it is likely that farmed hillslopes may offer favorable pedological and topographical contexts for the occurrence of subsurface lateral flow and subsequent lateral pesticide transfer.

However, very few studies have focused on this last topic up to now and most were led in low to moderate slope contexts (less than 10%). Brown et al. (1995) measured pesticide losses from undrained and drained plots in a heavy clay soil context, and showed that transfer via lateral flows accounted for 0.45% of applied isoproturon (undrained) and 0.15% of applied fonofos (drained). The experimental setup, however, did not separate subsurface lateral flow and surface runoff measurements. In a similar agro-pedo-climatic context, Johnson et al. (1996) extended lateral flow knowledge by measuring a loss of 0.05% of applied isoproturon in exclusively subsurface lateral flow occurring during two storm events. They also observed that isoproturon concentrations were lower in subsurface lateral flow than in drain flow and surface runoff. They hypothesized that this difference between subsurface lateral and drain flow concentrations could be caused by the much higher connectivity of vertical preferential flow to drains due to soil cracks, leading to a much faster pesticide transfer. On the other hand, they supposed that pesticides moving via subsurface lateral flow were mostly transferred through the soil matrix which could increase the time of contact of the substances with soil constituents and subsequent sorption. In a slightly slopping (3 - 4%) sandy soil with a shallow and impeding clay-rich soil horizon, Potter et al. (2015) measured 0.13 -0.32% loss of applied fluometuron including its metabolite DMF (N-methyl-N'-[trifluoromethyl) phenyl]urea). They also highlighted that an infiltration-favoring practice (strip tilled compared to conventional tillage) also favors both water and chemical (fluometuron plus DMF) losses in subsurface flow. Although in these studies pesticide losses due to subsurface lateral flow were lower than 1% of the applied dose, Truman et al. (1998) showed much higher losses for similar slopes (less than 4%) but in more permeable soil context. They measured, for instance, up to 6.2% of applied fenamiphos (and its measured metabolites) lost in the total subsurface lateral flow occurring in a permeable sandy loam soil with a shallow impeding clayer layer. Nevertheless, due to the low to moderate slopes (2 - 10%) and/or to the relatively low soil hydraulic conductivities studied in these works, we believe they were performed in contexts that are less prone to lateral flow than hillslopes. In a sloping (10 to 35%) vineyard with shallow impeding layer, Peyrard et al. (2016) observed a range of maximal concentrations from 0.05 to 1.2 µg.L-1 for four pesticides in subsurface lateral flow. Pesticide concentrations were in accordance with their physicochemical properties, and especially with their adsorption coefficient. The high temporal variability of each pesticide concentrations made these authors suspect the occurrence of preferential flow pathways. However, they could not discriminate between the effects of hydrological conditions and the influence of pesticide properties or application dates and amounts, while such correlations would be useful to identify the key factors influencing pesticide transfer via subsurface lateral flows. In a shallow sloping (27 to 70%) hillslope farmed with litchis, Kahl et al. (2007) also observed an interconnected network of preferential subsurface lateral flow owing to tracing experiments with different distances of transfer.

As opposed to the small number of studies relative to pesticide transfer via subsurface lateral flow, its role in hillslope hydrology has been increasingly studied during the last decades due to its importance in streamflow generation (Mosley, 1979; Mcdonnell, 1990; Freer *et al.*, 1997; Tromp-van Meerveld et McDonnell, 2006c; Graham *et al.*, 2010; Hardie *et al.*, 2012). The corresponding results can help to better identify subsurface lateral flow determinants and its ability to transfer pesticides. Using conventional monitoring wells, tensiometers, humidity probes, trench technics, tracing experiments and/or excavations, these studies showed that lateral flow can embody various processes of lateral water movement. Lateral flow in soil has been directly observed as matrix flow; pipe flow (Anderson *et al.*, 2009a, b; Graham *et al.*, 2010); sheet flow at the interface between bedrock and the overlaying soil layer

(Graham et al., 2010); and it was sometimes classified as more generic macropore flow (Bosch et al., 1994; Brown et al., 1995; Truman et al., 1998; Bosch et al., 1999; Shaw et al., 2001; Freer et al., 2002; Tromp-van Meerveld et McDonnell, 2006b; McDaniel et al., 2008; Swarowsky et al., 2012; Tang et al., 2012a). In many cases, the topography of the interface between the permeable layer and the impeding layer, as well as the effective permeability of the impeding layer both appear to control lateral flow generation and pathways (Freer et al., 2002; Graham et al., 2010). As reviewed by Beven et Germann (2013), the potential of preferential flow to convey water downward is particularly dependent on the macropore connectivity, which may be increased, for example, by soil humidity. Preferential lateral flow velocities have been proved to be potentially extremely high and variable (Freer et al., 2002; McDaniel et al., 2008; Anderson et al., 2009a, b; Graham et al., 2010; Swarowsky et al., 2012) depending on pedological and hydrological parameters such as contributing areas and rainfall intensity (Anderson et al., 2009b). Another important feature influencing pesticide transfer is the interaction between preferential flow and surrounding matrix. The use of Brilliant Blue FCF by Anderson et al. (2009a) and the analysis of its presence at the surface and around active preferential flow pathways showed that exchanges may be low when high lateral flow velocities are involved. The transposition of these results mainly observed in forested hillslopes to sloping farmland hillslopes should be approached carefully. Indeed, farming activities often induce important modifications on the topsoil structure, which is supposed to play a major role in hillslope hydrology.

Attention should also be paid to metrological aspects since preferential flow is particularly complex to measure. In fact, this type of flow is usually inferred rather than directly measured. Main difficulties are linked to the fact that the fast transport of water induced by preferential flow is associated with a small fraction of the total pore network and is characterized by non-equilibrium with the soil matrix. Given that piezometers fill with profile saturation and provide isolated measurements, it is supposed that they are not really suited to give a direct assessment of preferential flow, but more experimental data are needed to confirm this hypothesis. On the other hand, trenches seem more appropriate since they enable large-scale integrative measurements and do not need profile saturation to account for the presence of water flow. Developing an appropriate experimental setup to better collect and measure lateral flows definitely appears as an outstanding challenge.

Finally, the previous studies dealing with subsurface lateral transfers of pesticides were either performed in contexts not very favorable to lateral flow (low slopes and/or low topsoil permeability), were restricted to only one pesticide, focused on macroporal lateral flow (Brown *et al.*, 1995; Johnson *et al.*, 1996; Truman *et al.*, 1998; Kahl *et al.*, 2007), or did not distinguish between effects of hydrological conditions and pesticide properties, application dates and amounts (Peyrard *et al.*, 2016).

The purpose of this study is to improve our knowledge on this topic and to try to overcome some of the previously identified limits. In particular, the following issues have been addressed, and this paper describes the experiment used to answer them in a study site where subsurface lateral transfers have already been highlighted (Peyrard *et al.*, 2016):

1 - Is subsurface lateral flow driven by preferential flow or matrix flow on the study site?

2 – To what extent the proposed monitoring network is able to characterize these lateral flowpaths and their interactions?

3 – What are the controlling factors of the subsurface lateral transfer of pesticides, according to pesticide properties and lateral transfer pathways?

The general methodology consisted in designing an extensive network of monitoring wells and an intercepting trench, and performing a fine spatiotemporal resolution sampling strategy. Several pesticides

corresponding to a range of physicochemical properties were studied and bromide was used as a tracer of lateral flow.

### 1.2.3. Material and method

The investigation described in this paper took place on an experimental site located on a vineyard hillslope (longitude 46.16937 N, latitude 4.64828 E) in the Morcille River watershed (8 km<sup>2</sup>) within the northern Beaujolais region (eastern France).

### Plot soil description

The study site is located on a sloping hillslope with a moderately permeable sandy topsoil (saturated hydraulic conductivity Ks ranging from  $2.6 \times 10^{-2}$  to  $8.3 \times 10^{-1}$  m.h<sup>-1</sup>, see Peyrard *et al.* (2016)) and a less permeable loam to clay loam subsoil (Ks between  $1.1 \times 10^{-4}$  and  $2.4 \times 10^{-2}$  m.h<sup>-1</sup>), the latter acting as a layer impeding infiltration. Slope is approximatively 20% at the location of the experiment (Figure 64). Both topsoil and subsoil have poor organic matter content (less than 1%). Detailed description of the soil is available in Peyrard *et al.* (2016). Topsoil is approximatively 40 cm deep at the upstream part of the experimental plot, and 55 cm deep downstream (Figure 64). A survey of the interface between topsoil and subsoil had a similar slope direction at the location of the experiment (Figure 65).



Figure 64: Side view diagram of the studied transect extending from the injecting trench (on the left) to the interception trench (on the right). Dotted lines stand for screened faces for the trenches, and screened tube for Half-3.



Figure 65: Top view of the location of the experiment, with the contour lines of the soil surface (dashed lines) and elevation above sea level (a.s.l), position of monitoring wells (circles) and trenches (rectangles).

### General setup: intercepting trench, injection trench and monitoring wells

In March 2014, an intercepting trench of 3 m was set up across the slope and downstream the study site to collect the subsurface lateral flow occurring above the impeding subsoil (Fig. 1). The trench was equipped with a gutter to collect and gather lateral flow. A V-shaped PVC pipe acting as a siphon ensured the sampling of the collected flow. A tipping bucket finally measured the discharge. Peyrard *et al.* (2016) gave a detailed description of this device which was used here to intercept the tracer and pesticide plumes and to measure substance concentrations and fluxes in subsurface lateral flow.

In order to perform the application of studied substances directly into the saturated zone, an injection trench was dug approximatively 5.5 m upslope from the intercepting trench. This length resulted from a compromise between the objectives 1) to intercept, in the intercepting trench, most of the plume of each substance transferred by subsurface lateral flow from the injection trench, and 2) to benefit from a large enough scale of transfer to better characterize subsurface lateral flow influence on substance transport. It was derived from preliminary modelling tests showing that such a distance between trenches offered a low to moderate risk of dispersion of the substances out of the intercepting trench. The injection trench was dug down to the interface between the topsoil and the subsoil (40 cm deep). It was 1 m long (across the slope) and 20 cm wide (direction of the slope). The 1 m long upstream and downstream faces were propped with fiberglass netting supported by hard steel grating which were held with PVC slabs. A large PVC slab covered the trench to avoid rain to fall inside.

A monitoring well network was installed in the experiment location so as to better estimate the dispersion of the plume (Figure 65). Two monitoring wells (Down-1 and Down-2) were set up 1 m next to each side of the intercepting trench. In the same way, two monitoring wells (Up-1 and Up-2) were set up next to the injection trench and another one (Up-3) was set up 1 m upslope to evaluate upstream
conditions. Finally, a transect of five monitoring wells (Half-1 to Half-5) was set up between the two trenches (approximatively 2.5 m upslope from the intercepting trench and 3 m downslope from the injection trench). Monitoring wells were set up in holes dug till 10 cm into the subsoil. We used high density polyethylene (HDPE) tubes, 5 cm diameter, slotted from 15 cm below soil surface to the base of their casing. Annular space was filled with coarse sand all along the slotted length, and then cemented with humidified and packed bentonite up to 5 to 10 cm below soil surface. All monitoring wells were sealed with cement. Those situated at the boundaries (Down-1, Down-2, Half-1, Half-2, Up-1 and Up-3) of the experiment location were equipped with water level dataloggers. All monitoring well water levels were manually measured periodically during the experiment. A tipping bucket rain gauge located a few meters next to the experiment location ensured rainfall monitoring.

#### Studied substances, conditions of application and properties

The choice of the water tracer considered both its conservative properties and its low toxicity to vines. During summer 2014, an in site study showed that potassium iodide could be particularly toxic compared to sodium bromide. Potassium bromide was then used for the tracing experiment and field observations during the 2015 vine growing season, at the end of the experiment, proved the injection of bromide did not jeopardized exposed vines.

Five pesticides were selected for the experiment: azoxystrobin (fungicide), chlorpyrifos-methyl (insecticide), chlortoluron, flumioxazin and linuron (herbicides). The last time that azoxystrobin was applied was 7 years before the experiment, and residual concentrations in soil water were negligible. Chlorpyriphos-methyl and flumioxazin were applied by the farmer respectively 3 and 7 months prior to the experiment, but their concentrations two months before the beginning of the experiment were also negligible. In France, chlortoluron has never been allowed in viticulture, and linuron was forbidden 17 years ago: they were used to investigate the influence of a wide range of physicochemical properties. These five substances have never been quantified during the 4 months before the beginning of the experiment. Their sorption coefficients (Tableau 12) were determined for the soil surface, topsoil and subsoil of the study site following the OCDE 106 procedure (OCDE).

		Chlortoluron	Azoxystrobin	Flumioxazin	Linuron	Chlorpyrifos- methyl
Solubility (20°C) [mg.L <sup>-1</sup> ]		74	6.7	0.786	64	2.7
17	Surface	1.8	5.3	4.0	5.0	51
$\mathbf{N}_{d}$	Topsoil	0.60	1.5	3.7	1.9	7.0
[IIIL.g ]	Subsoil	0.70	3.1	3.1	0.94	2.6
DT50	Typical	45	78	22	48	3
[days]	Hydrolys is (20°C)	Stable	Stable	1	Stable	21
Limit of quantific- ation [µg.L <sup>-1</sup> ]	LC- MS/MS	1	0.5	4	1	4
	SPE-LC- MS/MS	0.001	0.0005	0.001	0.004	0.004
Initial concentrations in the injection trench [µg.L <sup>-1</sup> ]		1300	900	410	760	500
Pesticide formulation		Tolurgan 50 SC	Amistar	Pledge	Analytica l standard	Reldan 2M

Tableau 12: Physicochemical characteristics, limits of quantification, initial concentrations in the injection trench and used formulations for applied pesticides. Half-lives (DT50) come from PPDB (2006).

Injected masses were estimated using the classical equations modelling the transport of a nonreactive tracer so as 95% of the concentrations of the modelled breakthrough curve of the tracer in the intercepting trench could be quantified (see Tableau 12 for SPE-LC-MS/MS quantification limits and injection concentrations). The bromide solution was prepared in a 5 L bottle and the pesticide solution in a 2 L bottle. The 7 L total injection volume was negligible compared to the initial volume of water in the injection trench at the moment of the injection (approximatively 100 L). At the moment of the injection, bromide concentration was 18500 mg.L<sup>-1</sup> in the injection trench, and pesticide concentrations are presented in Tableau 12.

This experiment aiming at studying the transfer of pesticides via subsurface lateral flow, the studied substances are directly introduced into the saturated zone, in the injection trench. The transfer occurring through the vadose zone is then not considered here. Due to technical constrains, a hydraulically forced tracing experiment was not possible. We then looked for favorable natural hydrologic conditions (important and rather continuous saturated soil conditions). Such lengthy, substantial and sustained natural lateral flow events are usually witnessed in autumn and winter in the Beaujolais region. As for that, the experiment was scheduled to be ready to starts from the beginning of November 2014.

### Sampling method, filtering and conservation

Manual sampling was performed in monitoring wells as well as in injection trench, whereas automatic sampling was achieved in the intercepting trench. As for that, the intercepting trench was equipped with a 24-glass bottles automatic sampler connected to a polytetrafluoroethylene (PTFE) pipe which sampled into the V-shaped PVC siphon. Bromide and pesticide sampling in the monitoring wells

and in the injection trench was performed using PTFE pipes connected to polypropylene syringes. Each sampling point had its own PTFE pipe and syringes to sampled bromide (renewed frequently) in order to avoid bromide cross-contaminations between sampling points. For pesticides, syringes were discarded after every sampling. Water in the injection trench was homogenized by mixing with a PVC slab until conductivity stabilization (less than one minute) before sampling. Concerning monitoring well sampling, preliminary tests proved that water physicochemical parameters (conductivity, temperature, pH) were identical before and after purging and renewing the well water (probably due to good connectivity between water in monitoring wells and water in the surrounding soil). Anyway, approximatively 200 mL of water was purged from monitoring wells and injection trench, prior to any sampling, in order to rinse pipes and syringes.

After rinsing, the sampling of bromide was first performed. Water samples were filtered with 0.45 µm filters using Millipore Swinnex<sup>TM</sup> filter holders. First 10-20 mL of filtered samples was used to rinse the filtering system and the 100 mL HDPE sample bottle. A filter holder was dedicated to the injection trench samples due to its very high bromide concentration, and filter holders were rinsed with 100 mL of demineralized water after every sample filtration.

Every pesticide sampling was performed after bromide sampling using a new syringe with similar rinsing and filtering processes, with GF/F Whatman 0.7  $\mu$ m filters. Filtered pesticide samples were collected in 500 mL brown glass bottles. They were kept in the dark below 5°C less than 24 hours and then frozen and stored at -18°C prior to analysis, while bromide samples were kept in a fridge at 5°C.

#### Sample analysis

Bromide concentration was measured by liquid chromatography of ions (Thermo-Dionex-system, model ICS1500). Chromatographic separation was performed on Thermo-Dionex precolumn (-AG14 Ion Pac 4 mm  $\times$  50 mm) associated to Thermo-Dionex column (-AS14 Ion Pac 4 mm  $\times$  250 mm), at 40°C. Injection volume was 25 µL. A mix eluent carbonate and hydrogenocarbonate, respectively 3.5 mmol.L<sup>-1</sup> and 1 mmol.L<sup>-1</sup>, were used in isocratic separation of 30 minutes at flow rate of 1 mL.min<sup>-1</sup>. Sensitive detection was made with a conductimeter and residual conductivity was suppressed by electrolytic suppressor (Dionex AERS 500 – 4 mm) at 35°C. Limit of quantification was 50 µg.L<sup>-1</sup> and analytical uncertainties (according to the norm NF T90-210 (2009)) was 5% at the quantification level.

Pesticide concentrations were measured by liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry (LC-MS/MS), with prior solid phase extraction (SPE) when necessary. Chromatographic separation was performed with a Waters HSS T3 column (C18 1.7  $\mu$ m, 100×2.1 mm) at 40 °C, and injection volume was 10  $\mu$ L. Acetonitrile and ultrapure water both with 0.1% (v/v) formic acid were used in an analytical gradient of 15 min. Extractions were performed with an AutoTrace 280 Dionex (Thermo Scientific). Cartridges (Oasis HLB 3-cm<sup>3</sup> 60-mg cartridges; Waters) were pre-conditioned using 3 mL of methanol, then with 3 mL of ultrapure water, and finally with 3 mL of acetonitrile. After the percolation of the 250-mL filtered sample, the cartridge was washed using 3 mL of ultrapure water and eluted with 6 mL of acetonitrile. Finally, the collected elution solvent was evaporated under a nitrogen stream for 30 min and the dried extract was dissolved in 250  $\mu$ L solution of ultrapure water and acetonitrile (80:20). SPE-LC-MS/MS limits of quantification are given in Tableau 12 for all studied substances, and analytical uncertainties varied from 20 to 60% at the quantification level, depending on the compound.

#### Sampling and analysis strategy

An adaptive sampling strategy has been adopted relying on the preliminary modelling results. Given this modelling did not take into account possible preferential flow transfers, some early dates after injection were nevertheless sampled. Trenches were subject to specific sampling strategies. The injection trench was sampled during the first hours after the introduction and the homogenization of the injection solutions to assess the initiation of the lateral transfer of the substances. In the intercepting trench, a 6 months monitoring was performed to account for long term pesticide release due to pesticide adsorption and desorption processes.

In order to precisely characterize substances fluxes during the first weeks following the injection, a fine temporal resolution strategy was achieved. Frequent conductivity measurements allowed us to detect the plume arrival at the halfway monitoring well transect and then to adapt our sampling strategy accordingly. Down-1 and 2 and Half-1 to 4 monitoring wells as well as both trenches were sampled for bromide increasingly from every 2 hours to every 8 hours during the 76 first hours after injection. Sampling frequency then decreased to every 1 to 2 days until 270 hours after injection. A finer sampling resolution could be achieved in the intercepting trench thanks to the automatic sampler: intercepted lateral flow was sampled every 3 to 4 hours from 22 to 148 hours after injection, every 8 hours from 148 to 278 hours after injection, and then every 16 hours from 278 to 382 hours after injection. From this moment and during two weeks the monitoring changed to a flow-dependent strategy with sampling being performed every 50 L of cumulated discharge. During the subsequent three weeks, samples were cumulated in a unique bottle in order to diminish the number of samples while keeping their representativeness towards lateral fluxes of pesticides. The strategy for the three following months was based on bi-monthly grab sampling due to periodical temperatures below zero degrees that forbade the use of the automatic sampler. By the end of winter, as freezing temperatures stopped and vines growing season started, the automatic flow-dependent strategy performed with 24 glass bottles configuration restarted till the end of the experiment.

Sample selection for analysis was done owing to an iterative analytical strategy: spatiotemporal rough concentration tendencies were determined first, then concentrations variations were more finely described using SPE when needed (e.g. for less concentrated compounds). Finally, half of the 200 bromide samples and half of the 180 pesticide samples were analyzed.

#### Data treatment

Data treatments were performed using R software version 2.15.3 (R Core Team, 2013). Intercepting trench discharge was computed every minute using a 2 hours moving average. Fluxes were calculated using trench discharge and substances concentrations. Between two consecutive concentration measurements, concentrations were determined using linear interpolation. Undetected compounds were set to zero, and unquantified detected compound were set to half their quantification limit. Relative concentration of a compound in a sample is equal to the ratio of the concentration of this compound in the sample divided by its initial measured concentration in the injection trench at the moment of the injection. Mass recoveries are calculated relatively to the mass of the substance applied in the injection trench, and recovery rates are calculated as relative mass recovered per volume of lateral flow collected in the intercepting trench. Correlation analysis and linear regressions were performed using the "cor()" and "lm()" R functions, and significance in statistical tests were indicated at  $p \leq 0.05$ .

#### 1.2.4. Results

Major rainfalls occurring in autumn resulted in rapid and rather stable soil saturation. The experiment started on the 4<sup>th</sup> of November 2014 at 11:00:00 UTC when the tracer and pesticides were injected into the saturated injection trench. The monitoring ended by the 22<sup>nd</sup> of May 2015 as lateral flow stopped flowing in the intercepting trench due to drier conditions.

#### Hydrology

Continuous lateral flow into the intercepting trench could be observed during the six months (mid-May 2015) following the injection. Full soil saturation even occurred several times and could last up to 3 consecutive days (Figure 66). Subsequent lateral flow resulted in significant discharge into the intercepting trench. The frequency and ranges of these significant discharges decreased over time till the arrival of dry spring conditions. Water levels in Up-1 and Up-3 monitoring wells being the same, only Up-1 results are shown (Figure 66). Water level variations were very similar in all monitoring wells.



Figure 66: Plot at the top of the figure: hourly rainfall (left axis) and cumulative rainfall (right axis). Plot at the center: groundwater levels with soil surface at Up-1 monitoring well taken as the zero elevation reference. Plot at the bottom: discharge in the intercepting trench.

Due to technical issues, trench discharge was not measured from the 23<sup>rd</sup> of December 2014 to the 1<sup>st</sup> of January 2015. The corresponding expected discharge was then estimated from the available observations. In particular, a correlation between the discharge in the trench and the water level in the monitoring wells was explored. Using complete available datasets from the 2<sup>nd</sup> of November to the 29<sup>th</sup> of January, the best results were found with Down-1 monitoring well. However, direct observation (Figure

66) shows that high trench discharges (above 15 L.h<sup>-1</sup>) did not always correspond to higher water levels (because of overland flow from fully saturated soil). Similarly, low trench discharges were not always in link with water level rising, especially when the soil was dry. Restricting the range of discharge measurements to 0.13 - 14.65 L.h<sup>-1</sup> then led to a better linear relationship between trench discharge and water level in Down-1 (R<sup>2</sup> = 0.93). The permanent partial saturation of the soil over the period in which records were missing justified the use of this restricted regression. It was used to estimate flow discharge and substance mass recoveries in the trench during this period.

#### Bromide concentration monitoring, first 18 days after injection

Over all the joint monitoring of the wells and the intercepting trench (11 days), high bromide concentrations were mainly observed in Half-3 monitoring well and in the intercepting trench (Figure 67). Temporal mean relative bromide concentrations were 1.4% of the initial concentration in the injection trench (maximum was 4.4%) in Half-3, and 0.67% (max 1.1%) in the intercepting trench. On the other hand, highest mean (and maximum) concentrations for all the other observation points were found in Half-4 with values of 0.13% (max 0.32%).



Figure 67: Bromide relative concentrations in Down-1, Down-2 and Half-1 to Half-5 monitoring wells, and in the intercepting trench.

Two distinct bromide peaks were observed in the intercepting trench. The first one corresponded to a bromide relative concentration of 1.1% and was very early (less than 4 hours after injection). The second peak (relative concentration of bromide of 1.1%) occurred about 64 hours after injection. On the other hand, only one peak was observed in monitoring wells. Mean time to peak occurred about 32 hours after injection for the halfway monitoring wells transect, and after 74 hours for the two downstream monitoring wells.

#### Pesticide concentrations during the first 18 days after injection

As pointed out with bromide, lateral flow followed a predominant pathway from the injection trench to Half-3 monitoring well and then to the intercepting trench. Consequently, pesticides in dissolved phase were specifically analyzed along this upstream – downstream transect. The Figure 68 shows the



evolution of pesticide relative concentrations during the first 18 days after injection, in the two trenches and in Half-3 monitoring well. Bromide curves are reported for comparison.

Figure 68: Relative concentrations of bromide, chlortoluron, azoxystrobin, flumioxazin, linuron and chlorpyrifos-methyl, in the injection trench (top of the figure), in Half-3 monitoring well (center of the figure), and in the intercepting trench (bottom of the figure). Points correspond to measured values, and lines are plotted to help reading.

In Half-3 monitoring well, increase of pesticide concentrations was slower than bromide and concentrations reached a rather steady value about 3 days after injection. Compared to bromide, pesticide relative concentration peaks were minor. Maximum pesticide concentrations were delayed from approximatively 26 to 200 hours and reduced by a factor 3 compared to bromide. Temporal mean of pesticide concentrations, during the whole monitoring of Half-3, were 1.75 to 1600 times lower than that of bromide.

Similarly to bromide, no significant early peak in pesticide relative concentrations was observed in Half-3 monitoring well while a significant one occurred in the intercepting trench (Figure 68, first 2 days

after injection). As the beginning of the early bromide peak may have been missed in the intercepting trench, comparisons between bromide and pesticide early maximal concentrations have to be done carefully. These early pesticide concentration peaks were also delayed from 4 to 22 hours, compared to bromide peak, according to the considered pesticide. Chlortoluron peak relative concentration (1.5%) was higher than bromide peak relative concentration (1.1%), probably due to the absence of measure of bromide concentrations during the first hours of the experiment. For all the other pesticides, peak relative concentration. No second pesticide peaks were noticeable.

From 2 to 18 days after injection (i.e. after the early peak), pesticide concentrations in the intercepting trench appeared steadier than bromide ones (excluding chlorpyrifos-methyl which last detection (SPE-LC/MS-MS) was observed 196 h after injection).

## Fluxes in the intercepting trench

No results will be presented for flumioxazin after the 29<sup>th</sup> of March because of its application on the plot by the farmer at this date.

Contrary to bromide, pesticide mass recoveries were still increasing by the end of the experiment (with the exception of chlorpyriphos-methyl, see Tableau 13 and Figure 69).

	Bromide	Chlortoluron	Azoxystrobin	Flumioxazin	Linuron	Chlorpyrifos -methyl
Final recovery [%]	26	19	14	16	17	0.36
1 <sup>st</sup> phase recovery rate [g.g <sup>-1</sup> .m <sup>-3</sup> ]	n.a.	$7.7 \times 10^{-2}$ ( $\mathbf{r}^2 = 0.98$ )	5.2×10 <sup>-2</sup> 2.8×10 <sup>-2</sup> ( $r^2 = 0.99$ ) ( $r^2 = 0.99$ )		$2.3 \times 10^{-2}$ (r <sup>2</sup> = 0.99)	$4.5 \times 10^{-3}$ (r <sup>2</sup> = 0.98)
End of the 1st	<sup>t</sup> phase, begi	inning of the 2nd	phase: 2 days after	r injection (0.7 m	<sup>3</sup> cumulated v	olume)
2 <sup>nd</sup> phase recovery rate [g.g <sup>-1</sup> .m <sup>-3</sup> ]	n.a.	$1.9 \times 10^{-2}$ (r <sup>2</sup> = 0.99)	$1.0 \times 10^{-2}$ (r <sup>2</sup> = 0.99)	$1.7 \times 10^{-2}$ (r <sup>2</sup> = 0.99)	$1.8 \times 10^{-2}$ (r <sup>2</sup> = 0.98)	$1.0 \times 10^{-4}$ (r <sup>2</sup> = 0.86)
End of the 2 <sup>1</sup>	<sup>nd</sup> phase, beg	ginning of the 3 <sup>rd</sup>	phase: 27 days aft	er injection (4.1 r	n <sup>3</sup> cumulated	volume)
3 <sup>rd</sup> phase recovery rate [g.g <sup>-1</sup> .m <sup>-3</sup> ]	n.a.	$5.4 \times 10^{-3}$ (r <sup>2</sup> = 0.98)	$5.5 \times 10^{-3}$ (r <sup>2</sup> = 0.99)	$9.3 \times 10^{-3}$ (r <sup>2</sup> = 0.95)	$6.8 \times 10^{-3}$ (r <sup>2</sup> = 0.99)	$4.7 \times 10^{-5}$ ( $r^2 = 0.99$ )
End of the ex	xperiment: 2	00 days after inje	ction (18 m <sup>3</sup> cumu	lated volume)		
Relative mass reduction per linear meter [%.m <sup>-1</sup> ]	n.a.	4.9	8.4	7.0	6.3	18

Tableau 13 : Final relative recoveries and recovery rates of bromide and pesticides, from day 0 to day 200 of the experiment, and relative pesticide mass reduction per linear meter



Figure 69: Cumulated relative recovered masses of bromide, chlortoluron, azoxystrobin, flumioxazin, linuron and chlorpyrifos-methyl, as a function of the cumulated trench discharge. Vertical dashed lines represent the transition between the three identified phases (P1 to P3) of recovery.

Considering pesticide mass recoveries as a function of cumulative trench discharge, three phases were noticeable (Figure 69). The first one (P1) took place during the first 2 days after injection  $(0 - 0.7 \text{ m}^3 \text{ cumulative discharge})$  and was characterized by an important amount of recovered masses per unit volume of discharge (Tableau 13). This first phase corresponded to the early fast transfer of injected substances. The second phase (P2) occurred from 2 days to 27 days after injection  $(0.7 - 4.1 \text{ m}^3 \text{ cumulative discharge})$ . For each pesticide, recovery rates of this second phase were lower than during the first one. During the third phase, which lasted from 27 days to 200 days after injection  $(4.1 - 18 \text{ m}^3 \text{ cumulative discharge})$ , recovery rates were the lowest. The limit between the second and the third phase was associated with a drop in soil temperature: mean temperature into the soil was 11°C from the injection to the 2<sup>nd</sup> of December 2014 (cumulated discharge of 4.1 m<sup>3</sup>), then temperature dropped and the mean temperature was 6.2°C until the beginning of April 2015 (cumulated discharge of 15.5 m<sup>3</sup>).

### 1.2.5. Discussion

#### Determination of lateral flow pathways and controlling factors

#### Identifying flow components

The analysis of the spatiotemporal variations of bromide relative concentrations, illustrated in Figure 67, shows that different flow pathways were involved in the tracer transfer during the experiment. The early observed peak of bromide concentration in the intercepting trench suggests that preferential flow occurred. This hypothesis is supported by the corresponding high mean flow velocity (more than 1.6 m.h<sup>-1</sup>) which is not compatible with soil saturated conductivities. In addition, pit studies undertaken after rainfall events revealed that vine roots actually conducted lateral flow preferentially, compared to matrix flow. Observed root diameters ranged from 0.1 to more than 1 cm, and those with a diameter larger than 0.5 cm could extend laterally to more than 60 cm. The vine roots were primarily located in the topsoil and above its interface with the subsoil. It is then assumed that, in saturated conditions, vine roots allow a

connected preferential flowpath from the injection trench to the intercepting trench. Such a non-darcean lateral flow caused by roots, pipes or cracks has already been observed in several studies (Tsuboyama *et al.*, 1994; McDaniel *et al.*, 2008; Anderson *et al.*, 2009a, b; Graham *et al.*, 2010) covering a wide range of distances of transfer (0.8 - 30 m) and velocities  $(0.1 - 331 \text{ m.h}^{-1})$ .

On the other hand, the high peak of bromide concentrations observed in Half-3 monitoring well 42 hours after injection was concomitant with the peaks in the other halfway monitoring wells, corresponding to a range of flow velocities of  $0.07 - 0.09 \text{ m.h}^{-1}$ . Correspondingly, the time to the second peak observed in the intercepting trench and the mean time to peak in the downstream monitoring wells fall both within this range. These similar velocities suggest that the bromide plume observed in the monitoring well network and the second peak observed in the intercepting trench corresponded to the same flowpath. Moreover, the range of velocities of this flowpath is in agreement with the calculated darcean velocity of  $0.005 - 0.16 \text{ m.h}^{-1}$  (considering the observed hydraulic gradient of  $0.2 \text{ m.m}^{-1}$  between the two trenches and the range of measured hydraulic conductivities). As for that, this flowpath very probably corresponded to the darcean flow of water through the soil matrix. Note that even if preferential flows may have contributed to this flowpath, their influence on the overall velocity of the transfer was not noticeable.

#### Preferential flow measurement, pits vs monitoring wells

Regarding metrology, preferential flows measured in the intercepting trench could not be highlighted by the monitoring well network. Vine roots being heterogeneously distributed in space and monitoring wells being punctually set, it is likely that monitoring wells were not able to intercept the preferential flowpath responsible for the bromide early peak. In their review of techniques quantifying preferential flow in soils, Allaire *et al.* (2009) did not mention monitoring wells and specified that pits are well-adapted for preferential flow measurement at the hillslope scale. In a context where flow was mostly preferential, Anderson *et al.* (2009b) observed that water level in only one of two piezometers was correlated to the velocity of preferential flow.

#### Possible exchanges between preferential flows and matrix flow

In forested hillslope contexts with shallow bedrock, most studies showed preferential-dominated lateral flow with minor to nonexistent matrix lateral flow and little exchange between these two pathways (e.g. Graham et al. (2010) at the Maimai catchment, and Anderson et al. (2009a) at Russell Creek research watershed). Other sites with matrix-dominated lateral flow have also been identified (e.g. Bosch et al. (1994) and Bosch et al. (1999) at Coastal Plain of Georgia and Tang et al. (2012a) in the Yangtze River watershed). But sites providing the intermediate situation with both significant contribution from matrix and preferential lateral flows, as highlighted in this paper, have more rarely been studied (Tsuboyama et al., 1994; Noguchi et al., 1999). Furthermore, the understanding and measurement of water and solute exchanges between these two flowpaths are still a major issue (Allaire et al., 2009; Beven et Germann, 2013). Some assumptions can be made from the results of our study. Especially, exchanges between matrix and preferential flows in saturated conditions seemed limited in the study site. Firstly, no early peak, even low, was observed in the halfway monitoring wells. It is then likely that there was little migration of the substances transferred by preferential flow to the surrounding matrix since it would have implied an early increase of concentrations in these wells. Secondly, a drop in bromide relative concentrations was observed between the two peaks in the intercepting trench whereas it is suspected that a high solute exchange rate between preferential and matrix flows would have produced a unique bromide peak.

#### The topography of the impeding layer controlled the matrix flow pathway

Matrix lateral flowpath has been spatially identified and was directly related to the impeding layer topography. Indeed, the plume moved from the injection trench to reach the halfway monitoring well transect close to Half-3 according to an almost axial direction as evidenced by the low bromide concentrations in Half-2 and Half-4 monitoring wells (more than 90% lower than in Half-3). In the same way, bromide concentrations were low in Down-1 and Down-2 monitoring wells (more than 90% lower than in the intercepting trench), which proves that the plume was still narrow and mainly driven by topography. Freer *et al.* (2002) have already identified such a control of the total lateral flow for a hydrologically isolated site in the Panola Mountain Research Watershed.

### What were the other flow pathways?

Considering the whole experiment from the injection date to the end of the monitoring, only 23% of injected bromide mass was recovered in the intercepting trench whereas low transversal dispersion of the flume was observed. Graham et McDonnell (2010) proved that the bedrock at Maimai experimental catchment was much more permeable than it was primarily assumed to be from previous studies. In the same way, the impeding layer on our site is not completely impervious so as it is likely that a part of the injected bromide has been transferred deeper in the impeding subsoil during our experiment. Since monitoring wells did not seem appropriate to measure preferential transfers in this site, it is also possible that a preferential pathway led a part of the injected bromide away from the intercepting trench without being highlighted by the monitoring network.

#### Transfer of pesticides via lateral flow

#### Short term analysis (0 to 18 days after injection)

As regards lateral flow pathways, pesticide and bromide concentrations followed a similar pattern. Two transfer components were observed in the intercepting trench, a fast one and a slower one, while only the slow one was observed in Half-3 monitoring well.

In Half-3 monitoring well, the pesticide breakthroughs were smoothed and delayed compared to bromide. Chlorpyrifos-methyl was almost unquantified, which can be related to both its high sorption capacity and fast degradation property. Flumioxazin surprisingly exhibited high mean and final concentrations during the 11 days of monitoring in Half-3 well despite its high theoretical hydrolysis capacity. This will be discussed later. Mean pesticides concentrations in Half-3 were significantly correlated to the sorption properties of the substances in all horizons

Matrix flow in the intercepting trench (from 2 to 18 days after injection) showed reduced pesticides mean concentrations compared to bromide. Alike the matrix flow component observed in Half-3, matrix-related mean concentrations in the trench were also significantly correlated to pesticide sorption properties in all horizons.

As identified previously with bromide, the early peaks of pesticide concentrations in the intercepting trench were related to a preferential lateral transfer. Delays between pesticide and bromide peaks were observed (8 to 18 hours lag), as well as lessened maximum pesticide relative concentrations compared to bromide. The lessening in the preferential-related component was clearly lower than the one in the matrix-related flow component in the trench. This observation confirms that during this experiment, the lateral preferential transfer of pesticides had less dissipation opportunities than the matrix-related transfer part, possibly due to fewer interactions with the soil. During the preferential-related transfer component, maximum relative concentrations of the pesticides were again significantly correlated

to their sorption properties in all soil horizons, but particularly to the ones in the topsoil ( $R^2 = 0.97$ ). It is hypothesized that this good correlation may reflect the preferential transfer of the pesticides in close relation with the numerous vine roots observed in the topsoil. Weaker but significant correlations with sorption properties in the other soil horizons highlight the complexity of the processes responsible for the preferential lateral transfer component.

## Full experiment duration analysis

Over the full experiment duration, three phases corresponding to different pesticide recovery behaviors in the interception trench have been observed and delimited. These phases are characterized by decreasing recovery rates which can be linked to the likely decrease of pesticide availability for transfer with time, as already observed and reviewed for runoff and drainage processes (Wallach et Shabtai, 1992; Brown et van Beinum, 2009).

As shown previously, the first phase, characterized by the highest recovery rates, corresponded to the recovery of the early preferential transport of pesticides. The higher availability of pesticides during this first phase can be explained by their high initial amounts as well as their predominant partition in the dissolved phase in the injection trench. During this phase, alike maximum relative concentrations, pesticide recovery rates were more correlated to pesticide properties in the topsoil ( $R^2 = 0.93$ ). This is consistent with the hypothesis of a preferential lateral pesticide driven by the vine roots observed in the topsoil.

The second phase extended from 2 to 27 days after injection and corresponded to the recovery of pesticides in the trench from the end of the preferential component to the drop in temperature. For such duration, degradation processes were no more negligible and recovery rates were significantly correlated to pesticide typical half-lives (Tableau 12). This relation is obvious when analyzing the recovery rate of chlorpyrifos-methyl with respect to its very high degradability and sorption properties. On the other hand, the relatively high recovery rate of flumioxazin is inconsistent with its theoretical high degradability (both typical and hydrolysis DT50 compared to those of azoxystrobin, chlortoluron and linuron). An explanation can be raised to explain the behavior of this substance: flumioxazin hydrolysis DT50 is longer at low pH (Kwon *et al.*, 2004) and the soil on the study site is acid (pH 5.2 - 6.5 from subsoil to soil surface). Excluding chlorpyrifos-methyl, pesticide recovery rates were significantly correlated with their sorption properties in the soil surface and the subsoil.

Compared to the second phase, the third one is characterized by lower recovery rates for all pesticides. This may be caused by their decreasing availability with time induced by the diminution of the stock of pesticides present in the soil (due to previous degradation and lateral migration), and to slower desorption processes, as it can be expected considering aging processes (Andreux *et al.*, 1995). Pesticide recovery rates were still correlated to their half-lives, but they were no more correlated to any of their sorption properties in the soil horizons. Moreover, chlortoluron showed a lower recovery rate than flumioxazin and linuron, while they were all similar during the previous phase. Degradation cannot explain this decrease as the typical DT50 of chlortoluron is close to that of linuron and higher than that of flumioxazin. On the other hand, chlortoluron was the most transferred and less retained substance during the two first phases with a total recovery of 11% against about 6.5% for azoxystrobin, flumioxazin and linuron, at the beginning of third phase. Consequently, its residual part in the soil may be lower at the beginning of the third phase. Alike the second phase, recovery rates of flumioxazin and linuron were very close despite contrasting degradation and sorption properties. To explain this observation, it can be hypothesized that their availability could be the result of a compensation phenomenon between the higher

degradability of flumioxazin and the higher sorption properties of linuron in the topsoil and in the subsoil. However, the lower recovery of azoxystrobin keeps being hard to relate to its degradation or to its sorption properties in a specific horizon. The modeling of the experiment could help to better explain the comparative behavior of these substances.

Finally, even if recovery rates were correlated to the degradation properties of the substances during both the second and third phases, results revealed complex interactions between the residual amounts of pesticides, their properties and transfer pathways, making it difficult to identify their specific influence on pesticide recoveries.

Due to the dry conditions in spring 2015, it was not possible to measure pesticide recoveries induced by lateral flow during this period. Hence, in the following, only partial recoveries corresponding to 200 days after injection (about 18 m<sup>3</sup> cumulated lateral flow intercepted, 500 mm cumulated rainfall) are discussed. Over all this duration, the low differences of final recovered masses between azoxystrobin, chlortoluron, flumioxazin and linuron contrast with their respective degradation and retention properties. A lowered degradation activity may have been caused by the low winter temperatures observed during the experiment (and the low pH of the soil, at least for flumioxazin). Final total recoveries were correlated to the half-lives of the pesticides and to their sorption properties in all horizons.

Considering bromide as a water tracer, 26% of the water present in the injection trench, at the date of the injection, flowed to the intercepting trench during the experiment. One can assume the difference has been infiltrated deeper in the soil profile. Possible preferential flows may also have deviated water out of the intercepting trench. Compared to bromide, which is supposed not to be adsorbed or degraded, pesticide additional dissipation between the two trenches ranged from 27% to 98.6%. When considering this pesticide dissipation between the two trenches, it represents a mean mass reduction per linear meter of 9% (all pesticides included) (Tableau 13). An operational consequence of these results in that farmed plots subject to lateral flow should not be settled too close to the river or ditches in order to avoid a too low dissipation of pesticides in lateral fluxes.

#### 1.2.6. Conclusion

A tracing experiment using bromide and pesticides with different physicochemical properties was performed on a vineyard located on a hillslope prone to subsurface lateral flow due to a shallow impeding layer, in the Beaujolais. An experimental network built with monitoring wells and two trenches (upslope injection trench and downslope lateral flow intercepting trench), was used to monitor substances during several days. Monitoring strategy combined a fine sampling resolution phase to assess pesticide dynamics and a long term monitoring to assess overall pesticide mass recovery in subsurface lateral flow. Results showed the occurrence of both a fast preferential flow component, likely triggered by vine roots and wormholes, and a slower matrix flow component. Both of them were significant regarding flow amounts and pesticide fluxes. The entire duration of the experiment was divided in three phases: the first one corresponded to the preferential flow component while the second and the third ones were dominated by a matrix-related flow component. A drop in temperature defined the transition between the second and the third phases. Monitoring wells were only able to measure the matrix-related flow component, controlled by the topography of the impeding layer, while the intercepting trench accounted for the two flow components. Exchanges between the preferential flow component and the surrounding matrix seemed low. During the preferential-related component of the flow, pesticide maximum relative concentrations and pesticide relative mass recovery rates were high and related to pesticides sorption coefficients in the topsoil. The matrix-related flow component led to lower but longer relative mass

recovery rates. However, this flow component showed a complex behavior that could be explained by various interactions between pesticides residual amounts, sorption and degradation properties, and environmental factors such as temperature. Only the most degradable pesticide (chlorpyrifos-methyl) was found to be actually well dissipated, while the other ones could still be quantified six months after their injection. It is likely that low winter temperatures contributed to lower degradation levels than expected. Further researches focusing on this point are clearly needed as the cold seasons in the Beaujolais area are also characterized by wet conditions prone to the transfer of pesticides applied during previous summer. Finally, we highlighted that overall pesticide mass reduction per linear meter of transfer in lateral flow depends on both retention and degradation properties, and ranged from 4.9% to 18%. Such a reduction could be considered as sufficient to limit pesticide transfer in situations where farmed plots are far from the river on the hillslope. However, in some agricultural areas, and especially in the Beaujolais context, the landscape is characterized by a high density of ditches collecting lateral flow near or even inside the vine fields and carrying it directly to the river. This issue could be worsened when practices to reduce pesticide transfer via surface runoff are implemented, since they tend to increase infiltration even if they seem to reduce global pesticide losses (Potter et al., 2015). In such situations, pesticides with high adsorption coefficient and/or low half-life should be preferred when possible. A two-dimensional numerical modelling of this experiment is ongoing to confirm most influencing processes in lateral transfer of pesticides and to try to generalize our findings.

# 1.2.7. Acknowledgments

The financial and technical support of the French Rhône Méditerranée & Corse Water Agency is acknowledged. A. Gimenez is especially acknowledged for her work with sorption coefficient. The authors also thank C. Leroux from the Chamber of Agriculture of Rhône, and M. Letey and C. Dutremble for their major contribution to the vine phytotoxicity tests; P. Bouland, vinegrower, for allowing our research on his farmed plot; M. Le Dréau, L. Gatel, B. Grandpierre, F. Lacroix, C. Malavaud, A. Martin from Irstea for their help during the experiment; G. Le Hénaff for the information on the historical use of pesticides in viticulture; G. Le Hénaff and C. Leroux for supplying several used pesticides.

## 1.2.8. References

Allaire, S.E., Roulier, S., Cessna, A.J., 2009. Quantifying preferential flow in soils: A review of different techniques. Journal of Hydrology 378, 179-204.

Anderson, A.E., Weiler, M., Alila, Y., Hudson, R.O., 2009a. Dye staining and excavation of a lateral preferential flow network. Hydrol Earth Syst Sc 13, 935-944.

Anderson, A.E., Weiler, M., Alila, Y., Hudson, R.O., 2009b. Subsurface flow velocities in a hillslope with lateral preferential flow. Water Resources Research 45.

Andreux, F., Schiavon, M., Munier-Lamy, C., Mansour, M., Scheunert, I., 1995. The factors affecting the movements, reactions and biotransformations of xenobiotics. In: P. M. Huang, J. Berthelin, Jean-Marc Bollag, McGill, W.B. (Eds.), Environmental Impacts of Soil Component Interactions: Land Quality, Natural and Anthropogenic Organics. CRC Press, pp. 383-408.

Beven, K., Germann, P., 2013. Macropores and water flow in soils revisited. Water Resources Research 49, 3071-3092.

Bosch, D.D., Hubbard, R.K., Leonard, R.A., Hicks, D.W., 1999. Tracer studies of subsurface flow patterns in a sandy loam profile. Transactions of the Asae 42, 337-349.

Bosch, D.D., Hubbard, R.K., West, L.T., Lowrance, R.R., 1994. Subsurface Flow Patterns in a Riparian Buffer System. Transactions of the Asae 37, 1783-1790.

Brown, C.D., Hodgkinson, R.A., Rose, D.A., Syers, J.K., Wilcockson, S.J., 1995. Movement of pesticides to surface waters from a heavy clay soil. Pesticide Science 43, 131-140.

Brown, C.D., van Beinum, W., 2009. Pesticide transport via sub-surface drains in Europe. Environmental pollution 157, 3314-3324.

European Commission, 2009. Regulation (EC) No. 1107/2009 of the European Parliament and of the Council of 21 October 2009 concerning the placing of plant protection products on the market and repealing Council Directives 79/117/EEC and 91/414/EEC. In: Commission, E. (Ed.). Official J. Eur. Union L.

Freer, J., McDonnell, J., Beven, K.J., Brammer, D., Burns, D., Hooper, R.P., Kendal, C., 1997. Topographic controls on subsurface storm flow at the hillslope scale for two hydrologically distinct small catchments. Hydrological Processes 11, 1347-1352.

Freer, J., McDonnell, J.J., Beven, K.J., Peters, N.E., Burns, D.A., Hooper, R.P., Aulenbach, B., Kendall, C., 2002. The role of bedrock topography on subsurface storm flow. Water Resources Research 38.

Graham, C.B., McDonnell, J.J., 2010. Hillslope threshold response to rainfall: (2) Development and use of a macroscale model. Journal of Hydrology 393, 77-93.

Graham, C.B., Woods, R.A., McDonnell, J.J., 2010. Hillslope threshold response to rainfall: (1) A field based forensic approach. Journal of Hydrology 393, 65-76.

Hardie, M.A., Doyle, R.B., Cotching, W.E., Lisson, S., 2012. Subsurface lateral flow in texturecontrast (duplex) soils and catchments with shallow bedrock. Applied and Environmental Soil Science 2012, 10.

Johnson, A.C., Haria, A.H., Bhardwaj, C.L., Williams, R.J., Walker, A., 1996. Preferential flow pathways and their capacity to transport isoproturon in a structured clay soil. Pesticide Science 48, 225-237.

Kahl, G., Ingwersen, J., Nutniyom, P., Totrakool, S., Pansombat, K., Thavornyutikarn, P., Streck, T., 2007. Micro-trench experiments on interflow and lateral pesticide transport in a sloped soil in northern Thailand. Journal of environmental quality 36, 1205-1216.

Kwon, J.W., Armbrust, K.L., Grey, T.L., 2004. Hydrolysis and photolysis of flumioxazin in aqueous buffer solutions. Pest Manag Sci 60, 939-943.

McDaniel, P.A., Regan, M.P., Brooks, E., Boll, J., Bamdt, S., Falen, A., Young, S.K., Hammel, J.E., 2008. Linking fragipans, perched water tables, and catchment-scale hydrological processes. Catena 73, 166-173.

Mcdonnell, J.J., 1990. A Rationale for Old Water Discharge through Macropores in a Steep, Humid Catchment. Water Resources Research 26, 2821-2832.

Mosley, M.P., 1979. Streamflow generation in a forested watershed, New Zealand. Water Resources Research 15, 795-806.

NF T90-210, 2009. Qualité de l'Eau - Protocole d'Évaluation Initiale des Performances d'Une Méthode dans un Laboratoire, 43.

Noguchi, S., Tsuboyama, Y., Sidle, R.C., Hosoda, I., 1999. Morphological characteristics of macropores and the distribution of preferential flow pathways in a forested slope segment. Soil Sci Soc Am J 63, 1413-1423.

OCDE 106, Test No. 106: Adsorption -- Desorption Using a Batch Equilibrium Method. Éditions OCDE.

Peyrard, X., Liger, L., Guillemain, C., Gouy, V., 2015. A trench study to assess transfer of pesticides in subsurface lateral flow for a soil with contrasting texture on a sloping vineyard in Beaujolais. Environmental science and pollution research international.

Phillips, J.D., 2004. Geogenesis, pedogenesis, and multiple causality in the formation of texturecontrast soils. Catena 58, 275-295.

Potter, T.L., Bosch, D.D., Strickland, T.C., 2015. Tillage impact on herbicide loss by surface runoff and lateral subsurface flow. Science of the Total Environment 530, 357-366.

PPDB, 2006. Pesticide Properties Database, Version 6. University of Hertfordshire, UK.

R Core Team, 2013. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.

Shaw, J.N., Bosch, D.D., West, L.T., Truman, C.C., Radcliffe, D.E., 2001. Lateral flow in loamy to sandy Kandiudults of the Upper Coastal Plain of Georgia (USA). Geoderma 99, 1-25.

Swarowsky, A., Dahlgren, R.A., O'Geen, A.T., 2012. Linking Subsurface Lateral Flowpath Activity with Streamflow Characteristics in a Semiarid Headwater Catchment. Soil Sci Soc Am J 76, 532-547.

Tang, J.L., Zhu, B., Wang, T., Cheng, X.Q., Gao, M.R., Lin, H.R., 2012a. Subsurface Flow Processes in Sloping Cropland of Purple Soil. J Mt Sci-Engl 9, 1-9.

Tang, X., Zhu, B., Katou, H., 2012b. A review of rapid transport of pesticides from sloping farmland to surface waters: processes and mitigation strategies. Journal of environmental sciences 24, 351-361.

Tromp-van Meerveld, H.J., McDonnell, J.J., 2006a. Threshold relations in subsurface stormflow: 1. A 147-storm analysis of the Panola hillslope. Water Resources Research 42.

Tromp-van Meerveld, H.J., McDonnell, J.J., 2006b. Threshold relations in subsurface stormflow: 2. The fill and spill hypothesis. Water Resources Research 42.

Truman, C.C., Leonard, R.A., Johnson, A.W., 1998. Fenamiphos transport, transformation, and degradation in a highly weathered soil. Transactions of the ASAE 41, 663-671.

Tsuboyama, Y., Sidle, R.C., Noguchi, S., Hosoda, I., 1994. Flow and Solute Transport through the Soil Matrix and Macropores of a Hillslope Segment. Water Resources Research 30, 879-890.

Wallach, R., Shabtai, R., 1992. Modeling Surface Runoff Contamination by Soil Chemicals under Transient Water Infiltration. Journal of Hydrology 132, 263-281.

# 2. Modélisation des écoulements et des transferts lors du traçage

# 2.1. Objectifs et démarche

Comme on l'a vu précédemment, les suivis de terrain ne permettent pas facilement de rendre compte des effets respectifs des processus physiques d'écoulement et des propriétés des pesticides sur leurs transferts latéraux, ni de rendre compte d'une gamme variée de situations, au-delà des conditions observées. Pourtant, ces informations seraient utiles pour mieux évaluer les situations les plus préjudiciables pour ces transferts. La modélisation peut être un outil intéressant pour avancer dans ce sens. Toutefois, avant de pouvoir répondre à de telles questions, il est indispensable d'évaluer, au préalable, dans quelle mesure la modélisation est capable de rendre compte des observations tout en préservant un minimum le sens physique pour permettre d'évaluer les facteurs d'influence et d'extrapoler à d'autres situations. Compte tenu des données fines acquises dans le cadre de cette thèse, à l'issu de l'expérimentation de traçage, il nous a semblé intéressant d'évaluer si les formalismes de représentation macroscopique de l'écoulement et du transfert utilisés communément aujourd'hui (équation de Richards et équation de convection-dispersion) étaient capables de simuler ces observations, et, sinon, d'identifier des pistes d'amélioration. L'atteinte de cet objectif permettrait donc de mieux comprendre 1) les rôles respectifs des processus d'adsorption et de dégradation des pesticides lors du traçage, 2) leurs interactions avec les composantes matricielles et préférentielles de l'écoulement. De plus, parvenir à simuler, de manière satisfaisante, les observations réalisées lors du traçage en ne faisant que peu appel à un calage des paramètres des modèles sur les observations constituerait 3) une première étape de validation du modèle utilisé pour sa capacité à représenter des transferts latéraux de pesticides. Cet aspect est important, dans le sens où il constitue un premier pas vers l'utilisation de l'outil de modélisation numérique pour transposer nos résultats à d'autres contextes agro-pédo-climatiques, et offre donc des perspectives intéressantes pour la prédiction des transferts latéraux de pesticides de manière générale.

Nous avons également choisi de nous concentrer sur les deux premières phases du traçage (environ trois semaines). Ce choix provient de la recherche d'un compromis. D'une part, à résolution temporelle identique, modéliser une durée courte est généralement plus simple que modéliser une durée longue. D'autre part, nous voulons pouvoir modéliser la composante préférentielle du transfert, qui s'est avérée non négligeable lors du traçage, mais aussi la composante matricielle, puisque cette dernière est a priori la cause de la majorité du transfert massique. Comme la première phase du traçage correspond à une expression marquée de la composante préférentielle et que la deuxième correspond plutôt à un transfert matriciel, la modélisation de ces deux premières phases nous a donc semblé offrir le compromis recherché.

Pour atteindre notre objectif, la démarche globale de modélisation est décomposée en plusieurs étapes et est inspirée de la démarche développée par Lacas (2005). Le principe est de commencer à modéliser le traçage selon un formalisme relativement simple, décrit par peu de paramètres, puis de le complexifier en faisant appel à des modèles de plus en plus riches, et ainsi dépasser les limites imposées par les formalismes initiaux. La paramétrisation croissante des modèles est faite sous forme de scénarios plus ou moins réalistes, dont les réponses sont évaluées par comparaison avec les observations, et nous permet in fine de s'approcher de plus en plus de la réponse observée lors du traçage.

Plus spécifiquement, nous avons commencé par sélectionner un logiciel permettant de résoudre numériquement les formalismes mathématiques de représentation à base physique des écoulements, du transfert de solutés non-réactifs, et du transfert de solutés réactifs. Afin de préserver le caractère déterministe de la modélisation, nous avons ensuite utilisé des données mesurées, représentatives des horizons modélisés, pour ajuster un modèle de conductivité et de rétention hydrique. Dans ce cadre, la variabilité des mesures de conductivité nous a poussés à définir différents scénarios. Dans un deuxième temps, ces scénarios hydrodynamiques ont été utilisés pour modéliser les deux premières phases du traçage en utilisant le formalisme classique décrit par l'équation de Richards. Parmi ces scénarios, seuls ceux d'entre eux les plus à même de simuler les observations hydrométriques ont été conservés. Dans un troisième temps, nous avons couplé ces scénarios sélectionnés à des scénarios de paramétrage du modèle de transfert en non-équilibre physique. Ces couples de scénarios ont ensuite été évalués selon leur capacité à rendre compte du transfert de bromure observé lors du traçage. À partir de là, un unique jeu de paramètres décrivant l'écoulement et le transfert non réactif a été conservé. Enfin, ce jeu de paramètres a été utilisé pour simuler le transfert des deux pesticides dont les comportements observés se sont avérés être les plus extrêmes lors du traçage (en termes de flux récupérés dans la tranchée d'interception) : le chlortoluron et le chlorpyriphos-méthyl. La Figure 70 illustre l'approche adoptée.



Figure 70 : diagramme de l'approche de modélisation à complexité croissante adoptée

La sous-partie suivante, de « Matériel et méthode », présente donc successivement :

- le choix du logiciel utilisé, ainsi que son fonctionnement général pour la résolution numérique des équations considérées ;
- le modèle de représentation des caractéristiques hydrodynamiques utilisé, puis l'ajustement des données d'infiltrométrie et de rétention hydrique des horizons modélisés, selon différentes variantes ;
- le modèle de non-équilibre physique, aussi appelé modèle MIM (« eau Mobile eau IMmobile »), ainsi que les scénarios correspondants. Ce modèle est une variante du modèle de convection-dispersion qui permet de mieux représenter le caractère préférentiel du transfert ;
- le formalisme de l'intégration du caractère réactif des solutés, qui nous permet la simulation des phénomènes d'adsorption et de dégradation des pesticides ;
- la représentation du domaine que nous avons choisi, sa géométrie, les conditions aux limites, les conditions initiales et le maillage ;
- les critères utilisés pour l'évaluation de la pertinence des résultats de simulation.

# 2.2. Matériel et méthode

# 2.2.1. Le logiciel Hydrus 2D/3D

# Pourquoi le logiciel Hydrus 2D/3D?

Généralement, lorsque l'on souhaite modéliser un phénomène, un critère important pour le choix d'un logiciel de résolution numérique est sa compatibilité du logiciel en question avec la dimension et le type de problème que l'on souhaite représenter. Spatialement, l'expérimentation de traçage que nous avons effectué peut, en soit, être modélisée en deux dimensions (moyennant une projection et certaines hypothèses liées, comme nous le verrons plus loin) ou en trois dimensions. En revanche, de par la nature des écoulements latéraux, une projection spatiale monodimensionnelle ne serait pas adaptée à la simulation du traçage. Temporellement parlant, le traçage a une nature dynamique intrinsèque que nous souhaitons pouvoir simuler de manière fine, notamment de par son intérêt pour :

- rendre compte des gammes de variation des concentrations en pesticides au cours d'un évènement, et de leur évolution sur la durée ;
- évaluer la possibilité de distinguer les apports matriciels et préférentiels ;
- minimiser les risques de compensation qui peuvent se produire en modélisation, quand elle est effectuée à des pas de temps élevés.

Un autre critère important est lié aux dimensions métriques du domaine sur lequel on souhaite modéliser le traçage. Dans notre cas, nous avons besoin de pouvoir représenter un site d'environ 5 m d'envergure, sur une durée d'au moins plusieurs jours. En plus de cela, le modèle choisi doit également pouvoir représenter les flux saturés et non saturés de l'eau dans le sol régis par l'équation de Richards, ainsi que le transport de soluté par l'équation de convection-dispersion. Comme nous avons pu constater l'occurrence d'un transfert préférentiel lors du traçage, nous avons également besoin que ce logiciel permette sa représentation. La simulation du transfert de pesticide, et donc la simulation des processus d'adsorption et de dégradation, est également une fonctionnalité indispensable que doit comporter le logiciel. Enfin, un critère important pour le choix d'un logiciel de modélisation réside souvent dans son degré de validation et de reconnaissance par la communauté scientifique. La facilité de manipulation et de paramétrisation du logiciel sont aussi des aspects non négligeables. Le logiciel Hydrus 2D/3D v2.04 (Šimůnek et van Genuchten, 2008; Radcliffe et Simunek, 2010), appelé « Hydrus » dans la suite, répond à l'ensemble de ces critères, et a donc été choisi pour simuler l'expérimentation de traçage. Enfin, ce logiciel est disponible et est déjà utilisé au sein de l'équipe Pollutions Agricoles Diffuses. Hydrus ne représente pas le ruissellement de surface, mais ceci ne constitue pas une contrainte problématique pour le système que l'on souhaite modéliser.

#### Fonctionnement du logiciel Hydrus

Hydrus permet de simuler en 2D et en 3D, entre autres :

- l'écoulement variablement saturé de l'eau, par résolution numérique de l'équation de Richards et de certaines de ses variantes ;
- le transfert de soluté, par résolution numérique de l'équation de convection-dispersion, ce qui permet la représentation des phénomènes de dispersion hydrodynamique et de diffusion moléculaire ;
- les interactions de solutés réactifs, par représentation des processus d'adsorption et de dégradation;
- le non-équilibre physique et chimique du transfert de solutés, permettant par exemple une approche du transfert préférentiel de solutés.

Les équations de l'écoulement et du transfert (partie 1.3 du Chapitre I), rappelées ci-dessous, sont résolues numériquement en utilisant des schémas numériques basés sur la méthode des éléments finis de Galerkin, à base de fonctions linéaires.

$$\frac{\partial\theta}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \left[ K \times \vec{\nabla} (h+z) \right]$$

$$\frac{\partial\theta c}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} \theta c = \vec{\nabla} \cdot (\lambda \vec{\nabla} \theta c)$$
(20)

Avec :

- $\theta$ , la teneur volumique en eau ;
- *h* [L], le potentiel de pression hydrique ;
- *K* [L.T<sup>-1</sup>], la conductivité hydraulique ;
- *z* [L], l'altitude ;
- *t* [T], le temps ;
- *c* [M.L<sup>-3</sup>], la concentration du soluté dans la phase liquide ;
- V [L.T<sup>-1</sup>], la vitesse darcéenne de l'écoulement ;
- λ [L<sup>2</sup>.T<sup>-1</sup>] est le tenseur de dispersion dans la phase liquide, et inclue donc le coefficient de dispersivité longitudinal, D<sub>L</sub> [L], transversal, D<sub>T</sub> [L], et le coefficient de diffusion moléculaire, D<sub>w</sub> [L<sup>2</sup>.T<sup>-1</sup>], en utilisant l'expression proposée par Bear (1972).

La discrétisation du domaine temporel est effectuée selon un schéma implicite aux différences finies. À chaque pas de temps, l'équation de l'écoulement est résolue selon un schéma numérique itératif qui se base sur la solution du pas de temps précédent. Lorsque la différence entre les solutions de deux itérations successives est plus faible que le seuil de tolérance choisi par l'utilisateur ( $h_{crit}$  et  $\theta_{crit}$ ), Hydrus considère que la solution a convergé, qu'elle est satisfaisante, et passe au pas de temps suivant. Dans les situations où la convergence n'est pas satisfaite après un certain nombre d'itérations (choisi par l'utilisateur), Hydrus diminue la durée séparant le pas de temps précédent et le pas de temps suivant à calculer. Dans les situations où Hydrus atteint la durée de pas de temps minimale (choisi par l'utilisateur) et ne parvient toujours pas à obtenir une solution convergente, la simulation est considérée comme non-convergente et est abandonnée.

Hydrus inclut une interface utilisateur très complète permettant, par exemple, la création graphique du domaine à simuler, son maillage en éléments finis, l'affectation des conditions aux limites et initiales, le contrôle des critères de convergence de la résolution numérique, la visualisation des résultats. Il offre également une diversité assez importante de modèles pour la description des caractéristiques hydrodynamiques des sols que l'on souhaite modéliser.

## 2.2.2. Caractérisation hydrodynamique des horizons

#### Formalisme des modèles de conductivité et de rétention hydrique utilisés

Hydrus permet la représentation des propriétés hydrodynamiques des sols à partir des équations de Van Genuchten (1980), couplées au modèle statistique de distribution des pores proposé par Mualem (1976). Ce couplage relie entre elles les variables d'état, c'est-à-dire la teneur en eau ( $\theta$ ), la pression hydrique (h), et la conductivité hydraulique (K), par les fonctions suivantes :

$$\theta(h) = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{(1 + |\alpha h|^n)^m}$$
(21)

$$K(h) = \begin{cases} K_s K_r(h) & \text{si } h < h_s \\ \text{si } h \ge h_s \\ K_s \end{cases}$$
(22)

Où

$$K_r(h) = S_e^{1/2} \left[ 1 - \left( 1 - S_e^{\frac{1}{m}} \right)^m \right]^2$$
(23)

$$S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \tag{24}$$

Avec :

$$m = 1 - \frac{1}{n}$$
 et  $n > 1$  (25)

 $O\hat{u}$  :

- $\theta_s$  [L<sup>3</sup>. L<sup>-3</sup>] est la teneur en eau à saturation ;
- $\theta_r$  [L<sup>3</sup>. L<sup>-3</sup>] est la teneur en eau résiduelle ;
- $\alpha$  [L-1] est un coefficient empirique représentant l'inverse d'une pression d'entrée d'air ;
- *n* est également un coefficient empirique qui représente, lui, un indice de la distribution des tailles porales ;
- $h_s$  [L] est la valeur d'entrée d'air, ou hauteur d'ascension capillaire ;
- $S_e$  est souvent appelé degré de saturation du sol.

Une variante intéressante de la description de van Genuchten – Mualem est implémentée dans Hydrus. Il s'agit des équations de Vogel et Cislerova (1988) :

$$\theta(h) = \begin{cases} \theta_a + \frac{\theta_s - \theta_a}{(1 + |\alpha h|^n)^m} & \text{si } h < h_s \\ \theta_s & \text{si } h \ge h_s \\ K_s K_r(h) & \text{si } h \le h_s \end{cases}$$

$$(26)$$

$$K(h) = \begin{cases} K_k + \frac{(h - h_k)(K_s - K_k)}{h_s - h_k} & \text{si } h_k < h < h_s \\ & \text{si } h \ge h_s \end{cases}$$
(27)

Avec

$$K_r = \frac{K_k}{K_s} \left(\frac{S_e}{S_{ek}}\right)^{1/2} \left[\frac{F(\theta_r) - F(\theta)}{F(\theta_r) - F(\theta_k)}\right]^2$$
(28)

$$F(\theta) = \left[1 - \left(\frac{\theta - \theta_A}{\theta_M - \theta_A}\right)^{1/m}\right]^m$$
(29)

$$S_{ek} = \frac{\theta_k - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \tag{30}$$

 $O\hat{u}$  :

- $\theta_M$  [L<sup>3</sup>.L<sup>-3</sup>] est un paramètre d'ajustement similaire à  $\theta_s$ ;
- $\theta_A$  [L<sup>3</sup>.L<sup>-3</sup>] est un paramètre d'ajustement similaire à  $\theta_r$ ;
- $h_k$  [L] est la pression hydrique à partir de laquelle, lorsque l'on s'approche de la saturation, la conductivité hydraulique est considérée comme linéaire ;
- $K_k$  [L.T<sup>-1</sup>], la conductivité hydraulique au potentiel  $h_k$ ;
- $S_{ek}$  décrit le degré de saturation à la pression  $h_k$

L'intérêt majeur du modèle de Vogel et Cislerova (1988) réside dans sa description linéaire de la conductivité à proximité de la saturation (Figure 71).



Figure 71 : différences entre le modèle de van Genuchten - Mualem et Vogel et Cislerova, inspiré de Radcliffe et Simunek (2010)

En effet, l'ajustement de mesures d'infiltrométrie à proximité de la saturation implique, pour certains types de milieux, d'avoir recours à des valeurs très faibles pour le paramètre n. Ceci génère alors une forte non-linéarité des équations de l'écoulement et peut poser des difficultés de convergence. Le recours à une description linéaire au voisinage de la saturation permet de fortement diminuer cette non-linéarité, et ainsi d'ajuster convenablement les courbes caractéristiques sur les mesures, tout en gardant une valeur du paramètre n suffisamment élevée. Un autre intérêt de ce formalisme est de pouvoir faire varier la perméabilité à saturation du sol sans pour autant impacter le reste de la courbe de conductivité. En revanche, ce modèle implique des paramètres supplémentaires à déterminer  $\theta_M$ ,  $\theta_A$ ,  $h_k$ ,

et  $K_k$ . Comme  $h_k$  et  $K_k$  sont les leviers de l'ajustement linéaire, et comme  $\theta_M$  et  $\theta_A$  sont généralement pris égaux à  $\theta_s$  et  $\theta_r$ , cette augmentation du nombre de paramètres n'est généralement pas trop problématique par rapport au gain qu'elle apporte. Enfin, on remarque que dans le cas particulier où le paramètre  $h_k$  est nul, et que les paramètres  $\theta_M$  et  $\theta_A$  sont pris égaux à, respectivement  $\theta_s$  et  $\theta_r$ , on retrouve le formalisme du modèle de van Genuchten – Mualem.

#### Choix des paramètres pour les modèles de conductivité et de rétention

Les courbes caractéristiques du modèle de Vogel et Cislerova (1988) ont été ajustées manuellement sur les données d'infiltrométrie évoquées dans la partie 2.3 du Chapitre II ainsi que sur les données de rétention issues de Van den Bogaert (2011), mesurées sur des horizons très similaires et spatialement proches de notre site. Deux horizons sont caractérisés ici : le premier est l'horizon de proche surface (environ 50 cm de profondeur), dont les caractéristiques hydrodynamiques sont considérées identiques à celles de l'horizon de surface (5 cm de profondeur), et le second est l'horizon argileux (modélisé sur 1 m de profondeur).

Afin de rendre compte de la variabilité des mesures de la conductivité hydraulique à saturation,  $K_s$ , nous avons choisi de distinguer trois scénarios de valeur de ce paramètre pour chaque horizon. La valeur de  $K_s$  de chaque scénario est déterminée de la manière suivante, en considérant une distribution log-normale :

- la borne inférieure de l'intervalle de confiance à 95 % pour le scénario appelé « cas min » ;
- l'espérance estimée pour le scénario appelé « cas moy » ;
- la borne supérieure de l'intervalle de confiance à 95 % pour le scénario appelé « cas max ».

#### Horizon de proche surface

Dans le cas de l'horizon de proche surface, nous avons pu constater une forte augmentation de la conductivité moyenne mesurée entre le potentiel -0,005 m et la saturation. Comme nous l'avons vu précédemment, ce genre de variation traduit souvent la présence d'écoulements préférentiels. L'ajustement du modèle de van Genuchten – Mualem, sur nos mesures, impliquerait l'utilisation d'une valeur très faible du paramètre n et donc des difficultés de convergence. Pour parer à cet inconvénient, nous avons donc utilisé le modèle de Vogel et Cislerova (1988) avec une conductivité commune à tous les scénarios sur la gamme de potentiels [- $\infty$ ; -0,005 m], étant donné la faible variabilité de la conductivité mesurée dans cette gamme, et une description linéaire sur la gamme [-0,005 m; 0 m]. La conductivité hydraulique au potentiel -0,005 m a été prise égale à l'espérance de nos mesures à ce potentiel, en considérant toujours une distribution log-normale. La Figure 72 présente les mesures de conductivité et les scénarios pour l'horizon de proche surface, et la Figure 73 illustre l'ajustement de la courbe de rétention hydrique pour ce même horizon.



Figure 72 : conductivité hydraulique de l'horizon de proche surface, mesures d'infiltrométrie et scénarios ajustés (Ks(SS) = max/moy/min)



Figure 73 : rétention hydrique de l'horizon de proche surface, mesures et scénario unique

Comme la conductivité à saturation est le seul paramètre qui varie entre les scénarios proposés, ils partagent donc tous une courbe de rétention hydrique unique. Les tests préliminaires ont montré que la réponse du système était avant tout sensible à la perméabilité à saturation. L'ajustement des coefficients empiriques  $\alpha$  et n, communs aux deux courbes, a été fait graphiquement, et de façon à privilégier les parties de ces courbes à proximité de la saturation. Ce choix se justifie par le fait que l'écoulement latéral se produit, de manière intrinsèque, en conditions saturées. Enfin, même si les courbes peuvent être ponctuellement éloignées des mesures, l'ajustement obtenu est visiblement plutôt satisfaisant, en particulier à proximité de la saturation. En ce qui concerne la courbe de rétention, l'utilisation d'un modèle à double porosité pourrait permettre d'améliorer le calage. Le Tableau 14 donne les valeurs des paramètres à l'origine des scénarios choisis.

	$\theta_r$	$\boldsymbol{\theta}_{s}$	α (m-1)	n	<i>K<sub>s</sub></i> (m.h <sup>-1</sup> )	$\theta_A$	$\boldsymbol{\theta}_{M}$	$h_k$ (m)	$K_k$ (m.h <sup>-1</sup> )
K <sub>S</sub> (SS)= min					0,0215				
$K_{S}(SS) = moy$	0,12	0,4	14	1,4	0,0340	0,12	0,4	0,005	0,00283
$K_{s}(SS) = max$					0,0537				

Tableau 14 : valeurs des paramètres du modèle de Vogel et Cislerova (1988) pour l'horizon de proche surface (40 à 60 cm de profondeur)

Ces valeurs de paramètres sont proches des valeurs utilisées par Lacas (2005) pour un horizon similaire situé sur le même bassin versant, ainsi que celles proposées dans le catalogue de sols de Hydrus pour un sol limono-sableux.

## Horizon argileux

Pour le cas de l'horizon argileux, il n'y a pas d'augmentation brutale de la conductivité hydraulique à proximité de la saturation. Nous avons donc choisi de ne pas utiliser l'approximation linéaire du modèle de Vogel et Cislerova (1988) : les courbes de conductivité sont donc complètement décrites par le formalisme de van Genuchten – Mualem. Comme l'illustre la Figure 74, les courbes des scénarios de l'horizon argileux sont donc distinctes sur l'ensemble des pressions hydriques. Cette distinction n'est, en soit, pas problématique, puisqu'elle reflète la variabilité des mesures de la conductivité. L'ajustement des deux courbes caractéristiques (Figure 74 et Figure 75) a, ici aussi, été effectué graphiquement.



Figure 74 : conductivité hydraulique de l'horizon argileux, mesures d'infiltrométrie et scénarios ajustés (K<sub>s</sub>(arg) = max/moy/min)



Figure 75 : rétention hydrique de l'horizon argileux, mesures et scénario unique

Les ajustements des courbes caractéristiques sur les mesures sont encore une fois satisfaisants, que ce soit pour la courbe de conductivité ou la courbe de rétention hydrique. Les paramètres hydrodynamiques liés sont présentés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : valeurs des paramètres du modèle de Vogel et Cislerova (1988), dans son cas particulier équivalent au modèle de van Genuchten – Mualem, pour l'horizon argileux (1 m d'épaisseur)

	$\theta_r$	$\theta_s$	α (m <sup>-1</sup> )	n	$K_s$ (m.h <sup>-1</sup> )	$\theta_A$	$\theta_M$	<i>h</i> <sub>k</sub> (m)	$K_k$ (m.h <sup>-1</sup> )
K <sub>s</sub> (arg)= min					0,000383				0,000383
$K_s(arg) = moy$	0,22	0,38	6	1,3	0,000734	0,22	0,38	0	0,000734
$K_s(arg) = max$					0,00140				0,00140

Ces valeurs de paramètres sont proches des valeurs proposées par le catalogue d'Hydrus pour un sol de texture similaire.

# Positionnement dans la démarche de modélisation

La combinaison des ajustements précédents a mené à la création de neuf scénarios différents (voir Figure 76), que nous testerons afin d'évaluer la réponse hydrique du modèle.



Figure 76 : diagramme des scénarios de propriétés hydrodynamiques

Les réponses du modèle à ces scénarios de paramétrage, évaluées par comparaison à nos mesures hydrométriques, nous mènera à la sélection de deux scénarios « d'encadrement » de la réponse (appelés ECL<sub>min</sub> et ECL<sub>max</sub>, pour « ECoulement Latéral ») et d'un scénario « moyen » (ECL<sub>moy</sub>).

# 2.2.3. Transfert non réactif classique et non-équilibre physique

La paramétrisation décrite dans la partie précédente permet de définir le comportement des écoulements hydriques se produisant dans le système. Nous abordons ici la paramétrisation des modèles permettant de définir le comportement du transfert.

# Choix des paramètres pour l'équation de convection-dispersion

Le transfert non réactif décrit par l'équation de convection-dispersion dépend de trois paramètres :

- le coefficient de dispersivité longitudinale,  $D_L$  [L], qui caractérise l'effet de la dispersivité mécanique dans le sens de l'écoulement. Ce paramètre est souvent déterminé par ajustement ou en utilisant une valeur « par défaut », correspondant au dixième de la longueur caractéristique de l'écoulement. Comme nous le verrons ultérieurement, dans notre cas, la longueur caractéristique du domaine que nous allons modéliser peut être approximée par la distance séparant les deux tranchées, à savoir 5,5 m ;
- le coefficient de dispersivité transversale, D<sub>T</sub> [L], qui est le pendant du coefficient de dispersivité longitudinale, mais dans le plan orthogonal à l'écoulement. Il est généralement pris égal au dixième du coefficient de dispersivité longitudinale, et c'est ce que nous considérons par la suite;

• le coefficient de diffusion moléculaire, généralement négligé. Nous considérons que dans notre situation d'écoulements plutôt rapides, l'effet de la diffusion moléculaire est négligeable devant celui de la dispersivité mécanique, et que ce coefficient est donc nul.

Pour les travaux de modélisation développés ici, le transfert non réactif, régi par l'équation classique de convection-dispersion, nécessite donc uniquement la définition de la valeur du coefficient de dispersivité longitudinale (ou transversale) de chaque horizon de sol. De plus, à défaut de mesures plus pertinentes, nous considérons dans cette étude une paramétrisation identique pour l'horizon de proche surface et pour l'horizon argileux. Deux scénarios ont été envisagés :

- l'un considère la longueur caractéristique du domaine, et correspond donc à  $D_L = 0,5$  m, et  $D_T = 0,05$  m ;
- comme une dispersivité longitudinale de 0,5 m est souvent considérée comme très élevée, nous avons également voulu tester une valeur plus faible. Ainsi, le second scénario correspond à  $D_L = 0,1$  m, et donc  $D_T = 0,01$  m.

Dans la suite, nous nous cantonnerons à donner la valeur de  $D_L$  pour désigner l'un ou l'autre de ces scénarios.

#### Formalisme du modèle de transfert en non-équilibre physique

Comme nous l'avons évoqué, le non-équilibre physique est utilisé pour simuler l'effet d'un transfert préférentiel, en considérant que la porosité est scindée en deux compartiments : l'un où l'eau est mobile, et l'autre où l'eau est immobile :

$$\theta = \theta_m + \theta_{im} \tag{31}$$

où  $\theta_m$  et  $\theta_{im}$  correspondent, respectivement, aux fractions mobiles et immobiles de l'eau. Nous noterons  $F_m$  le pourcentage qu'occupe l'eau mobile dans la teneur en eau à saturation.

La convection et la dispersion ne sont alors appliquées qu'à l'eau mobile :

$$\frac{\partial \theta_m c_m}{\partial t} + \frac{\partial \theta_{im} c_{im}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \theta_m c_m = div(\lambda \vec{\nabla} \theta_m c_m)$$
(32)

où  $c_m$  et  $c_{im}$  sont les concentrations du soluté dans, respectivement, les fractions mobiles et immobiles de l'eau. La variation de la part de soluté dans la fraction immobile de l'eau, représentée par le deuxième terme de l'équation précédente, est décrite par un transfert diffusif, selon une loi d'ordre 1, faisant intervenir la concentration du soluté dans chacune des fractions de la porosité et un coefficient de transfert  $\omega$  [T-1]:

$$\frac{\partial \theta_{im} c_{im}}{\partial t} = \omega (c_m - c_{im}) \tag{33}$$

On remarque que, lorsque l'eau mobile occupe 100 % de la porosité, ce modèle est équivalent au modèle de convection-dispersion classique.

#### Choix des paramètres du modèle de transfert en non-équilibre physique

Comme pour les coefficients de dispersivité, nous avons choisi une paramétrisation unique du modèle de non-équilibre physique pour l'horizon de proche surface et l'horizon argileux. Par rapport au modèle de transfert par convection-dispersion seul, ce modèle nous offre deux leviers supplémentaires pour définir les transferts :  $F_m$  et  $\omega$ , qui, on le rappelle, représentent respectivement, le pourcentage

qu'occupe l'eau mobile dans la teneur en eau totale et un coefficient de transfert entre les deux fractions de l'eau du sol. Comme ces deux paramètres sont difficiles à estimer, nous avons choisi de définir à nouveau des scénarios. Un premier jeu de scénarios a été utilisé, correspondant à l'absence d'échange de soluté entre les deux fractions de l'eau. Ce premier jeu est ensuite décliné en deux jeux supplémentaires pour lesquels des échanges de plus en plus importants sont simulés entre les fractions mobiles et immobiles de l'eau. Le Tableau 16 donne les valeurs considérées.

	Valeur de $F_m$				
$\boldsymbol{\omega} = 0  \mathrm{h}^{-1}$	70 %	40 %			
$\boldsymbol{\omega}=0,005\ \mathrm{h}^{\mathrm{-1}}$	70 %	40 %			
$\omega = 0,05$ h <sup>-1</sup>	70 %	40 %			

Tableau 16 : scénarios pour les paramètres du modèle de transfert en non-équilibre physique

Bien que certaines situations de valeurs extrêmes de paramètres représentent des conditions limites peu probable (fraction d'eau mobile de 40 %, absence d'échanges entre eau mobile et eau immobile), celles-ci restent intéressantes car elles permettent de mieux comprendre la réaction du modèle pour des situations bien tranchées et « extrêmes ». De plus, ces situations limites, même si elles s'avèrent peu probables, peuvent pousser le modèle à simuler certains effets qui nous intéressent. Par exemple, les valeurs faibles de fraction d'eau mobile couplées à de faibles échanges entre eau mobile et immobile permettent potentiellement de rendre compte de transferts très rapides, sans pour autant augmenter la perméabilité du milieu.

### Positionnement dans la démarche de modélisation

Les différents jeux de paramètres produits pour la dispersivité ainsi que pour le non-équilibre physique nous permettent d'explorer quatorze scénarios, lesquels seront testés sur les trois scénarios de paramétrage hydrodynamique ECL<sub>min</sub>, ECL<sub>moy</sub> et ECL<sub>max</sub>. La réponse des couplages « scénarios hydrodynamiques » et « scénarios de transfert non-réactif avec ou sans équilibre physique » (voir Figure 77) sera évaluée par rapport à la réponse du bromure que nous avons observée lors du traçage.



Figure 77 : diagramme des scénarios modélisés issus des couplages entre les scénarios de propriétés hydrodynamiques et des modèles de transfert non réactif avec ou sans équilibre physique

À l'issue de cette évaluation, un scénario unique de couplage, celui qui nous semblera le plus pertinent, sera conservé pour la modélisation du transfert réactif.

## 2.2.4. Transfert de solutés réactifs

La simulation du transfert des pesticides demande la prise en compte des deux réactions les plus significatives pour le devenir de ces substances : l'adsorption et la dégradation.

#### Formalisme du modèle d'adsorption

Hydrus permet de décrire les processus d'adsorption selon un formalisme très souple, dont le formalisme linéaire (partie 1.1.2 du Chapitre I) sur lequel ont été ajustés les résultats des essais d'adsorption au laboratoire (partie 2.4 du Chapitre II). L'équation ci-dessous montre l'équation rendant compte de ce formalisme d'adsorption, en l'absence de non-équilibre physique :

$$s = k \times c \tag{34}$$

où s [M.M<sup>-1</sup>] est la concentration dans la phase solide, et k [L<sup>3</sup>.M<sup>-1</sup>] est le coefficient de partage sol/eau, correspondant au  $K_D$  de la substance considérée, et où c [M.L<sup>-3</sup>], on le rappelle, est la concentration dans la phase liquide. La variation temporelle de masse de substance en phase solide intervient alors dans l'équation de convection-dispersion :

$$\frac{\partial\theta c}{\partial t} + \frac{\partial\rho s}{\partial t} + \vec{\mathbf{V}}.\vec{\nabla}\theta c = div\left(\lambda\vec{\nabla}\theta c\right)$$
(35)

où  $\rho$  [M.L-3] est la densité apparente du sol. Dans le cas où l'on considère le non-équilibre physique, la phase solide est également fractionnée : la première fraction,  $s_m$  [M.M-1], est considérée comme étant en contact avec l'eau mobile, tandis que la seconde,  $s_{im}$  [M.M-1], avec l'eau immobile. Selon le formalisme de ce modèle, l'équation de convection-dispersion devient la suivante :

$$\frac{\partial \theta_m c_m}{\partial t} + \frac{\partial \theta_{im} c_{im}}{\partial t} + \frac{\partial \rho s_m}{\partial t} + \frac{\partial \rho s_{im}}{\partial t} + \rho \vec{\mathsf{V}}. \vec{\nabla} \theta_m c_m = div(\lambda \vec{\nabla} \theta_m c_m)$$
(36)

Notons que les sites d'adsorption sont alors également divisés entre ceux présents dans la fraction mobile et immobile de l'eau. On rappelle que la concentration du soluté dans la fraction immobile ne dépend que du transfert diffusif entre l'eau mobile et l'eau immobile : la part de soluté adsorbé  $s_{im}$  dans cette phase immobile est donc entièrement définie à partir de la concentration du soluté dans cette phase :

$$s_m = k \times Sites_{F_m} \times c_m \tag{37}$$

$$s_{im} = k \times (1 - Sites_{F_m}) \times c_{im} \tag{38}$$

où  $Sites_{F_m}$  est la proportion de sites en contact avec l'eau mobile.

#### Formalisme du modèle de dégradation

Hydrus offre la possibilité de décrire la dégradation par une cinétique d'ordre 1, identique au formalisme mathématique proposé en partie 1.1.3 du Chapitre I. Il est possible de choisir d'appliquer ce modèle de dégradation de premier ordre à la substance en phase liquide et/ou solide. Dans le cas des pesticides, comme la dégradation a essentiellement lieu en phase liquide, nous ne considérons que cette situation. Ce processus se traduit par l'ajout d'un terme « puits » dans l'équation de convection-dispersion :

$$\frac{\partial \theta_m c_m}{\partial t} + \frac{\partial \theta_{im} c_{im}}{\partial t} + \frac{\partial \rho s_m}{\partial t} + \frac{\partial \rho s_{im}}{\partial t} + \rho \vec{\mathbf{V}} \cdot \vec{\nabla} \theta_m c_m = div \left(\lambda \vec{\nabla} \theta_m c_m\right) - \mu_w c\theta \tag{39}$$

où  $\mu_w$  [T<sup>-1</sup>] est la constante de premier ordre de dégradation en phase aqueuse.

#### Choix des paramètres utilisés pour les modèles de transfert réactif

Nous avons vu que les modèles d'adsorption et de dégradation sont décrits par deux coefficients : le coefficient linéaire d'adsorption,  $K_D$ , et la constante de dégradation dans la phase liquide,  $\mu_w$ . Nous avons choisi de simuler les deux cas extrêmes de comportement que nous avons observés lors de l'expérimentation in-situ, c'est-à-dire ceux du chlortoluron et du chlorpyriphos-méthyl. Le chlortoluron s'avère peu adsorbé dans les horizons du sol du site, et est a priori moins dégradable que le chlorpyriphos-méthyl, étant donné sa demi-vie typique plus élevée (DT50 de 45 j contre 2,5 j). Inversement, le chlorpyriphos-méthyl est très adsorbé dans les premiers horizons du sol et est a priori vite dégradé. Les résultats du traçage ont montré que le comportement observé de ces substances était en accord avec ces propriétés d'adsorption et de dégradation.

En ce qui concerne la paramétrisation de l'adsorption, nous disposons des coefficients linéaires d'adsorption mesurées à partir du sol du site d'étude pour les horizons de surface, proche surface et argileux (Tableau 5, ces paramètres sont rappelés ultérieurement dans la partie résultats) et nous les avons donc utilisés directement pour les simulations. Comme expliqué précédemment, les coefficients d'adsorption des pesticides dans l'horizon de surface ont des valeurs très différentes des autres horizons pour les molécules modélisées. De ce fait, les cinq premiers centimètres du domaine, à partir de la surface, précédemment occupés par l'horizon de proche surface, sont, dans la suite, remplacés par l'horizon de surface. Pour ce qui est de la description de l'écoulement et du transfert non-réactif, nous avons paramétré cet horizon de surface de la même manière que l'horizon de proche surface : entre les représentations de ces deux horizons, seuls les coefficients d'adsorption des molécules sont différents.

Pour la paramétrisation de la dégradation, nous ne disposons pas de mesures liées au site d'étude, ni, a fortiori, pour les différents horizons du sol. Nous avons donc utilisé les mesures de dégradation en conditions de laboratoire (20°C), proposées par le site PPDB (2006), pour calculer le coefficient de dégradation de premier ordre des deux pesticides modélisés. Le Tableau 17 résume les valeurs des paramètres pour chaque pesticide.

Tableau 17 : valeur des paramètres pour la simulation du transfert réactif du chlortoluron et du chlorpyriphos-méthyl

		$K_D$ (mL.g <sup>-1</sup> )			
	Horizon de surface	Horizon de proche surface	Horizon argileux	DT50 <sub>1ab</sub> (j)	μ <sub>w</sub> (j-1)
Chlortoluron	1,8	0,6	0,7	45	0,0154
Chlorpyriphos-méthyl	51	7	2,6	2,5	0,277

Lorsque le modèle de non-équilibre physique est utilisé pour décrire le transfert réactif, il est nécessaire de spécifier la distribution des sites d'adsorption,  $Sites_{F_m}$ , entre les fractions de la porosité. Comme nous n'avons pas d'information concernant cette répartition, nous avons considéré une répartition homogène de ces sites au sein de la porosité : la part des sites d'adsorption dans l'eau mobile a donc été prise égale à  $F_m$ , part occupée par l'eau mobile dans la teneur en eau totale.

# 2.2.5. Résumé des scénarios de modélisation

La Figure 78 donne un aperçu de l'ensemble des scénarios et des sélections de sous-scénarios que nous avons effectués lors des simulations.



Figure 78 : diagramme de l'ensemble des scénarios modélisés (surf/SS/arg désignent les horizons de surface, proche surface et argileux)

Ainsi, nous avons fait le choix, dans cette étude, de ne pas caler les paramètres sur le traçage, mais de confronter le modèle aux données à travers des scénarios explorant des gammes de variation des principaux paramètres.

#### 2.2.6. Représentation du domaine

#### Projection bidimensionnelle

L'expérimentation in-situ de traçage est spatialement tridimensionnelle. Cependant, pour simplifier sa modélisation, nous avons choisi de projeter sa géométrie initiale réelle en une représentation équivalente en deux dimensions : les directions que nous représentons sont la direction latérale (sens de l'écoulement majoritaire) et la direction verticale. Dans ce cadre, il a été nécessaire de déterminer le problème 2D équivalent au problème 3D. D'une part, la tranchée d'interception utilisée intègre la mesure de l'écoulement latéral sur une longueur de 3 m, de manière indivisible. D'autre part, la tranchée d'injection introduit les substances dans le sol sur une longueur de 1 m. Les mesures de bromure dans le réseau piézométrique nous permettent de savoir que la très grande majorité du panache est captée par la tranchée d'interception, et que la grande majorité du panache est donc inclue dans une bande d'une largeur de 3 m et d'une longueur de 5,5 m (Figure 79). Pour la projection du problème, il nous est donc apparu plutôt pertinent d'intégrer sur ces 3 m la dimension correspondant à la direction horizontale, perpendiculaire à l'écoulement, afin de créer une situation bidimensionnelle équivalente.



# Figure 79 : représentation schématique de la vue du dessus de l'expérimentation de traçage. La surface transparente rouge correspond à l'extension approximative du panache estimée par les observations, et le parallélogramme en tirets représente le domaine projeté pour la représentation 2D

Comme nous considérons que nous modélisons un mètre linéaire du problème latéral équivalent, le débit modélisé doit être dérivé sur 3 m, et donc multiplié par trois, pour être comparé à la situation réelle. Pour ce qui est de la tranchée d'injection, la condition à la limite (qui sera explicité par la suite) permettant l'introduction des substances doit également subir une intégration pour être équivalente à la situation réelle. Ceci implique de prendre en compte l'effet de la dilution causée par les écoulements latéraux provenant des deux mètres situés de part et d'autre de la tranchée d'injection, puisqu'ils appartiennent au domaine projeté. Pour ce faire, nous avons fait l'hypothèse que le sol de ces deux mètres voisins se comporte hydrauliquement de la même manière que le sol en contact avec la tranchée d'injection. Sous cette hypothèse, les flux hydriques sortant de chacun de ces mètres voisins peuvent être considérés comme identiques à celui sortant de la tranchée d'injection. Les concentrations auxquelles entrent alors les substances, à l'amont du système modélisé, correspondent donc au tiers des concentrations mesurées dans la tranchée d'injection.

# Géométrie et positionnement des horizons

En ce qui concerne la géométrie du problème modélisé, ainsi que la répartition des horizons, nous avons utilisé les données issues des sondages effectués sur la zone considérée, dont les coordonnées précises ont été mesurées au tachéomètre. La Figure 80 en donne un aperçu avec ou sans représentation d'horizon de surface, laquelle n'a été utilisée que dans le cas des simulations de transfert réactif.





# Conditions aux limites et chroniques de mesures utilisées

Des conditions aux limites constantes et variables dans le temps ont été utilisées. La Figure 81 permet la visualisation du positionnement des conditions aux limites hydriques.



Figure 81 : conditions aux limites hydriques utilisées pour la modélisation

Étant donné l'échelle temporelle modélisée et la dynamique hydrochimique observée lors du traçage, nous avons choisi un pas de temps de spécification des conditions aux limites variables de quinze minutes. Les valeurs et les spécificités des conditions aux limites utilisées pour les chroniques sont explicitées plus loin.

### Condition hydrique de surface

La condition hydrique à la limite en surface est une condition atmosphérique qui correspond à la pluviométrie mesurée pendant l'expérimentation. L'intensité pluviométrique horaire au pas de temps quinze minutes a été utilisée pour cette condition. Étant données les conditions climatiques très humides rencontrées lors de la période temporelle modélisée, nous considérons que l'effet de l'évapotranspiration est négligeable. Afin de laisser le système atteindre l'équilibre avant l'arrivée des pluies correspondant au début du traçage, nous avons considéré la pluviométrie comme nulle pendant les deux premiers jours de la période simulée. Nous verrons ultérieurement, lors de la description des conditions initiales d'humidité, que ceci permet d'obtenir des conditions d'humidité réalistes lors des pluies importantes du début du traçage.

#### Conditions hydriques aval

La tranchée d'interception (depuis la surface jusqu'à 60 cm de profondeur) est représentée par une surface de suintement, ce qui correspond physiquement au rôle réel de cette tranchée. Formellement, une telle condition implique la sortie de l'eau sur les parties saturées de cette limite, par application d'une pression nulle sur les parties correspondantes. Pour les parties non-saturées, le flux hydrique sortant est considéré comme nul. La part de la limite aval correspondant à l'horizon argileux (de 60 cm de profondeur à 1,6 m de profondeur) a une condition de flux nul. Comme nous le verrons plus loin, nous supposons ainsi que l'écoulement, dans cet horizon, est essentiellement vertical.

#### Conditions hydriques amont

La condition hydrique à la limite amont du domaine est une condition de charge variable, pour la gamme de profondeur correspondant à la tranchée d'injection (de la surface jusqu'à 40 cm sous la surface). Elle permet de simuler la hauteur saturée variable mesurée pendant l'expérimentation par le piézomètre Up-1 (Figure 79), en affectant un profil de pression à l'équilibre hydrostatique avec la valeur de la pression au point bas de cette limite (celle mesurée dans Up-1). Le pas de temps utilisé est de quinze minutes. Pour les périodes où aucune hauteur d'eau n'a été mesurée (niveau d'eau plus bas que la membrane de la sonde), la pression a été estimée de manière itérative de sorte à ce qu'elle soit égale à la pression moyenne modélisée au voisinage de la limite lors de ces périodes, c'est-à-dire -0,04 m. Cette pression permet de respecter la mise en équilibre naturelle de l'humidité du sol lorsque l'amont du système ne présente pas de

saturation. Le reste de la profondeur (de 40 cm sous la surface jusqu'à 140 cm sous la surface) de la limite amont, qui correspond à l'horizon argileux, est affectée d'un flux nul.

# Condition hydrique à la limite de fond de profil

Compte tenu des observations de terrain (récupération de seulement 30 % du bromure injecté et faible dispersion transversale du panache), on fait l'hypothèse que l'horizon argileux présente une certaine perméabilité. Cette perméabilité rend compte du comportement de type « puits » à l'interface des deux horizons, lequel permet la perte du bromure injecté non collecté par le dispositif. Ainsi, nous considérons que l'écoulement dans l'horizon argileux est vertical (la diffusion moléculaire seule ne pourrait expliquer une telle perte), et qu'il n'y a pas de limitation volumique à la sortie de l'eau au fond de cet horizon. De la même manière que pour la modélisation du site de Panola Mountain (Hopp et McDonnell, 2009, 2011) nous considérons que si une nappe profonde existe, elle est suffisamment éloignée pour qu'un drainage libre permette de représenter le comportement de sortie de l'écoulement en fond de profil. Cependant, après tests préliminaires, il s'avère qu'une condition de drainage libre pose des difficultés numériques ne permettant pas la convergence des simulations. Il semblerait que ceci soit un problème récurrent dans les applications d'Hydrus. Nous avons donc choisi d'appliquer une condition de charge constante et positive de 0,3 m. Comme nous avons pu le tester, une telle condition permet d'obtenir un comportement de l'écoulement latéral simulé, au final, très proche d'une condition de drainage libre (partie 1 de l'Annexe E). Notre objectif étant de simuler le transfert latéral des pesticides au-dessus de la couche d'argile, il n'est pas indispensable de simuler de façon mécaniste ce qu'il advient des flux d'eau et de substances en-dessous de son interface avec l'horizon de proche surface. Nous avons donc considéré que la prise en compte d'une surface « puits » était donc suffisante. Ainsi, même si la condition de charge constante ne représente pas tout à fait les conditions réelles, en matière de dynamique de charge hydrique en particulier, on peut supposer qu'elle est suffisante pour remplir le rôle que l'on attend d'elle.

### Conditions aux limites pour le transfert des solutés



La Figure 82 illustre les conditions aux limites utilisées pour le transfert de solutés.

Figure 82 : conditions aux limites utilisées pour le transfert de solutés

Hydrus permet d'utiliser deux formalismes pour ces conditions aux limites : une condition de Cauchy, qui permet de décrire la concentration des flux hydriques entrant, ou une condition de Dirichlet, qui impose une concentration aux nœuds de la limite. Nous avons utilisé une condition à la limite de Cauchy pour la tranchée d'injection. Pour la condition à la limite amont, qui représente l'entrée du bromure, du chlorpyriphos-méthyl ou du chlortoluron par la tranchée d'injection, nous utilisons les
concentrations mesurées interpolées au pas de temps quinze minutes, et divisées par un facteur 3 (prise en compte de la dilution due à la représentation spatiale adoptée).

#### Chroniques des conditions aux limites variables

Comme expliqué dans les paragraphes précédents, les chroniques utilisées pour les conditions aux limites variables sont celles ayant été mesurées lors de l'expérimentation. Elles sont rappelées par la Figure 83 ci-dessous.



Figure 83 : valeurs des conditions aux limites variables utilisées lors des modélisations. C.L. signifie « Condition à la Limite »

La pression de 0,4 m pour la condition à la limite hydrique amont correspond à la saturation du sol sur toute la hauteur de l'horizon de proche surface.

#### **Conditions initiales**

Les conditions hydriques initiales sont spécifiées en pression. La condition hydrique initiale est prise de sorte que le champ des pressions corresponde à l'équilibre hydrique défini par une pression de 1 m au fond de l'horizon argileux, et nous laissons au système un temps d'équilibrage sur les deux premiers jours simulés. Ceci permet, premièrement, d'éviter de générer des discontinuités du champ des pressions à l'interface entre les deux horizons, ce qui peut impliquer des difficultés de convergence sur les premiers pas de temps de simulation. Deuxièmement, un tel champ des pressions correspond à la situation limite où l'horizon de surface n'est plus dans un état produisant un suintement mais est encore assez humide, ce qui correspond aux observations.

Le champ initial des concentrations en soluté est pris égal à zéro sur tout le domaine.

### Maillage du domaine

L'étape de maillage a été faite de manière itérative. Un maillage « naïf » a tout d'abord été adopté, correspondant aux paramètres par défaut d'Hydrus. Comme les simulations faites avec le premier maillage ne permettaient pas toujours d'atteindre la convergence de la solution numérique, il a été affiné au niveau des secteurs montrant des gradients hydriques importants (tranchée d'interception et interface entre les deux horizons). Le maillage final utilisé, issu d'un compromis entre vitesse de résolution, résolution spatiale, et convergence, comporte 1431 nœuds et 2734 mailles. Le maillage utilisé pour la modélisation des pesticides, qui inclue donc l'horizon de surface sur 5 cm, est illustré par la Figure 84.



Figure 84 : maillage final utilisé pour les simulations de transfert de pesticides

Le maillage utilisé dans les autres cas est quasiment identique.

# 2.2.7. Évaluation des résultats de simulation

L'évaluation de la réponse de l'hydrodynamique du modèle est faite selon deux variables : le débit simulé dans la tranchée et la hauteur d'eau simulée au niveau du piézomètre Half-3 (Figure 79). Cette hauteur d'eau est récupérée dans le modèle en utilisant un point d'observation, situé à la même position que le fond du piézomètre en conditions réelles. Le débit simulé dans la tranchée est multiplié par trois, afin de prendre en compte l'effet de la projection bidimensionnelle, et est comparé au débit effectivement mesuré lors de l'expérimentation. Les hauteurs d'eau et le débit simulés et mesurés sont comparés directement. Les comparaisons sont faites graphiquement, en évaluant qualitativement les différences observées. Une comparaison entre le volume total d'écoulement latéral mesuré, et les volumes simulés, est également effectuée.

Pour les simulations de transfert de soluté, le système de représentation mis en place ne nous autorise pas à utiliser convenablement les mesures effectuées dans le piézomètre Half-3. En effet, nos mesures in-situ ne couvrent pas suffisamment l'espace orthogonal à l'écoulement pour permettre une intégration spatiale suffisamment fine. De ce fait, malgré le très faible espacement (1 m) des piézomètres voisins de Half-3 (Half-2 et Half-4, voir Figure 79), le champ des concentrations observé ne nous semble pas suffisamment bien décrit pour effectuer une interpolation satisfaisante des concentrations (voir Figure 67 dans l'article correspondant à la partie précédente). Nous utilisons donc deux variables pour comparer les simulations et les observations : le flux de substances sortant par la tranchée d'interception, et les masses totales de substances émises par la tranchée d'injection. En effet, la condition à la limite qui modélise l'entrée des pesticides implique que la masse totale entrant dans le système est dépendante des propriétés hydrodynamiques des horizons. Enfin, notons qu'un risque de compensation existe si l'on ne considère que le flux de substance sortant par la tranchée d'interception : un débit simulé élevé dans la tranchée d'interception (par rapport aux mesures) couplé à des concentrations simulées faibles (par rapport aux mesures) peut induire un flux simulé fidèle aux mesures. Inversement, une situation de débit simulé faible couplé à des concentrations simulées élevées peut générer également une compensation. On veillera donc à utiliser des scénarios hydrodynamiques donnant des débits interceptés proches de ceux mesurés afin d'éviter de tels effets.

## 2.3. Résultats de modélisation

Étant donné le grand nombre de scénarios envisagés, nous ne montrerons ici que les résultats que nous avons jugés comme étant les plus intéressants. Les figures illustrant les autres résultats sont présentées en Annexe E. Les paramètres de résolution numérique utilisés de manière générale (discrétisation temporelle, critères de convergence, etc.) sont également regroupés dans l'annexe en question. Dans les situations où les modèles ont des difficultés à converger, nous expliciterons les valeurs des critères alternatifs de convergence utilisés et les conséquences sur les résultats.

#### 2.3.1. L'hydrodynamique

L'erreur numérique de bilan de masse en eau s'est avérée faible, inférieure à 1 %, dans la majorité des cas. Cependant, pour les scénarios avec « K<sub>s</sub>(arg)=max », la résolution numérique a demandé l'utilisation de critères de convergence moins restrictifs ( $h_{crit}$  à 0,01 m et  $\theta_{crit}$  à 0,01) que les critères initiaux, afin d'assurer sa convergence. L'erreur numérique de bilan de masse en eau, pour ces simulations, a alors pu atteindre 3 %, ce qui reste acceptable. Enfin, même si la réponse de ces scénarios modélisés à l'aide de critères moins restrictifs s'est avérée assez éloignée de celle avec des critères classiques, les scénarios concernés, comme nous allons le voir, ne présentent pas un comportement intéressant. La Figure 85 présente les résultats des simulations des neuf scénarios de propriétés hydrodynamiques.



Figure 85 : débit dans la tranchée et hauteur d'eau dans le piézomètre Half-3, pour les scénarios portant sur les propriétés hydrodynamiques des horizons. Dans la légende, « SS » fait référence à l'horizon de proche surface, et « arg » à l'horizon argileux

#### Comparaison des réponses des scénarios

Les dynamiques des débits et des hauteurs d'eau sont très variables selon les scénarios modélisés : l'écoulement latéral se révèle être très sensible à la perméabilité de l'horizon de proche surface ainsi qu'à la perméabilité de l'horizon argileux. Il en résulte (Tableau 18) une forte variabilité des volumes cumulés captés. L'analyse de ces volumes et de la Figure 85 montre clairement que les scénarios pour lesquels la perméabilité de l'argile est prise à sa valeur maximale produisent les écoulements latéraux et les hauteurs d'eau les plus faibles. Dans ces scénarios, la rupture de perméabilité est peu marquée, et la perméabilité de l'horizon argileux peut être considérée comme élevée, même par rapport à la pluviométrie. Ceci implique que seules les périodes de fortes intensités pluvieuses parviennent à dépasser cette perméabilité, et donc à produire des écoulements latéraux. Ces périodes sont très ponctuelles et les écoulements latéraux engendrés pour ces scénarios sont sous forme de pics rapides, éphémères et souvent peu intenses. Le reste du temps, le flux hydrique parvenant à la rupture est simplement infiltré dans l'horizon argileux.

K <sub>S</sub> (SS)	max	max	max	moy	moy	moy	min	min	min	Maguro
K <sub>s</sub> (arg)	max	moy	min	max	moy	min	max	moy	min	Mesure
Volume (m <sup>3</sup> )	0,27	2,9	4,7	0,028	0,75	2,2	0,016	0,26	1,2	3,9

Tableau 18 : volumes totaux d'écoulement latéral ca	apté pour les différents scénarios et en conditions réelles
---	---

Inversement, les scénarios où l'horizon argileux a une perméabilité minimale conduisent aux débits, volumes d'écoulement et hauteurs d'eau, les plus élevés. On remarque également que ces situations sont celles pour lesquelles le débit d'écoulement latéral ne tarit pratiquement jamais, et que sa propension à tarir augmente avec la perméabilité de l'horizon de proche surface. Ce constat est plutôt logique dans le sens où plus l'horizon de proche surface est perméable, plus il est capable d'évacuer vers la tranchée d'interception, par écoulement latéral, l'eau qu'il reçoit de la pluie et qui s'accumule au-dessus de la rupture de perméabilité. Les hauteurs d'eau importantes de ces scénarios s'expliquent par la présence d'une saturation plus développée. Le fait que ces hauteurs restent plus longtemps élevées, lorsque la perméabilité de l'horizon de proche surface est plus faible, s'explique par leur évacuation plus lente. Enfin, les scénarios de perméabilité moyenne des deux horizons présentent un panel de situations intermédiaires entre les extrêmes que nous avons décrits. À titre illustratif, le champ des pressions du scénario  $K_s(SS) = max$  et  $K_s(arg) = min à l'instant t = 84 h est illustré par la Figure 86.$ 



Figure 86 : champ des pressions du scénario « K<sub>s</sub>(SS) = max » et « K<sub>s</sub>(arg) = min », à l'instant t = 84 h

#### Comparaison avec le débit mesuré

On exclut de la suite de notre analyse les scénarios de perméabilité maximale de l'horizon argileux, en raison de leur sous-estimation trop importante du volume total d'écoulement latéral (courbes jaune, vert clair et bleu clair de la Figure 85). Les volumes d'écoulements latéraux des scénarios restants sont parfois très proches de ceux mesurés lors de l'expérimentation. En revanche, la dynamique de l'écoulement simulé peut s'avérer très éloignée de la dynamique observée : en dehors des scénarios à forte perméabilité de l'horizon de proche surface (courbes rouge, orange et jaune de la Figure 85), le débit d'écoulement latéral est presque toujours sous-estimé. Par ailleurs, si on se focalise sur ces scénarios à forte perméabilité de l'horizon de proche surface, on observe que les débits, lors des pics, sont largement surestimés. De plus, leurs vitesses de décrue sont trop élevées et engendrent un tarissement trop rapide de l'écoulement latéral. La dynamique hydrique d'aucun des scénarios n'est parfaitement satisfaisante. En revanche, en dehors des périodes correspondant aux fins de décrue, il nous est possible d'encadrer cette dynamique par des dynamiques inférieure et supérieure, et de proposer une situation intermédiaire. Ainsi, pour la suite, nous avons choisi de conserver les trois scénarios suivants de propriétés hydrodynamiques :

- « K<sub>s</sub>(SS)=max/ K<sub>s</sub>(arg)=min »: malgré sa très large surestimation du débit d'écoulement lors des pics, cette situation constitue un bon encadrement par le haut du débit d'écoulement latéral et présente un volume total peu éloigné des observations. Ce scénario sera appelé ECL<sub>max</sub>;
- « K<sub>S</sub>(SS)=max/ K<sub>S</sub>(arg)=moy »: ce cas offre des débits de pointe moins surestimés que le scénario précédent, des décrues assez proches des observations et un volume total d'écoulement latéral assez proche du volume réel. Il s'agit du scenario intermédiaire. Ce scénario sera appelé ECL<sub>moy</sub>;
- « K<sub>S</sub>(SS)=moy/ K<sub>S</sub>(arg)=min »: l'encadrement des observations de débit par le bas par ce scénario est tout à fait correct. De plus, il correspond à un des rares cas de débit d'écoulement latéral temporellement soutenu. Ce scénario sera appelé ECL<sub>min</sub>.

Il est assez intéressant d'observer qu'au final, les scénarios hydrodynamiques qui semblent les plus pertinents sont les trois qui présentent les ruptures de perméabilité les plus importantes.

# 2.3.2. Transfert non réactif avec ou sans équilibre physique

## Hypothèse d'un transport homogène

Dans cette première étape, nous considérons que la porosité n'est pas fractionnée, c'est-à-dire que  $F_m$  est égal à 100 %. La Figure 87 illustre les résultats des deux hypothèses de valeur de la dispersivité pour les scénarios de propriétés hydrodynamiques retenus.



Figure 87 : flux de bromure mesurés et simulés dans la tranchée, pour les trois scénarios de propriétés hydrodynamiques retenus et les deux hypothèses de dispersivité testées. La flèche indique l'instant de l'injection

Que ce soit pour l'une ou l'autre des hypothèses de dispersivité, aucun des scénarios ne parvient à rendre compte de la composante préférentielle du transfert mesurée sur les premiers temps du traçage. Les arrivées simulées du traceur sont très largement en retard par rapport aux observations, et sous-estiment très largement le flux mesuré jusqu'à l'instant t = 210 h. À partir de cet instant, le scénario ECL<sub>max</sub> surestime le flux quelle que soit l'hypothèse de dispersivité. Le scénario ECL<sub>moy</sub> sous-estime le flux jusqu'à l'instant t = 310 h, puis le surestime, pour les deux hypothèses de dispersivité. Le scénario ECL<sub>min</sub>, quant à lui, sous-estime très largement le flux pour chaque hypothèse.

Pour chaque scénario hydrodynamique, l'hypothèse de dispersivité élevée permet, dans un premier temps, une arrivée anticipée du soluté, par rapport à l'hypothèse de dispersivité faible. Dans un second temps, l'hypothèse de dispersivité élevée implique un panache spatialement plus étalé, et donc une plus faible amplitude du flux que dans le cas de l'hypothèse de dispersivité faible, qui implique un plus faible étalement et donc de plus fortes concentrations.

De manière globale, on peut dire que les résultats de ces simulations sont peu satisfaisants : le modèle utilisé ne permet pas de représenter le transfert rapide de début d'expérimentation (*t* allant de 87 à 200 h) et les flux élevés qui s'y produisent. Les scénarios produisent ainsi un transfert largement déphasé par rapport aux observations. Même la valeur de dispersivité de l'hypothèse élevée, qui peut être considérée comme trop élevée, ne permet pas une arrivée beaucoup plus rapide du soluté. Cette conclusion n'a, en soit, rien d'étonnant, puisque le modèle de transfert utilisé ici considère le milieu comme homogène alors que nous avons montré au cours des expérimentations précédentes l'existence d'une composante préférentielle très rapide.

#### Hypothèse d'un transport hétérogène

Nous utilisons ici le modèle de transfert en non-équilibre physique divisant la porosité en une fraction contenant de l'eau immobile, non soumise au transfert, et une fraction contenant l'eau mobile, soumise au transfert. La nature de ce modèle implique un risque de compensation avec les effets de dispersivité du modèle de convection-dispersion classique : nous avons donc choisi de conserver les deux hypothèses de valeur de la dispersivité. Les six scénarios de transport hétérogène ( $F_m$  à 40/70 %,  $\omega$  à 0/0,005/0,05 h<sup>-1</sup>), couplés aux deux hypothèses de dispersivité (D<sub>L</sub> à 0,1/0,5 m), et aux trois scénarios de propriétés hydrodynamiques (ECL<sub>min/moy/max</sub>), impliquent 36 scénarios différents. Seuls les cas montrant des résultats satisfaisants, ainsi que les cas permettant d'illustrer des comportements intéressants, sont rapportés ici. Les autres cas sont consultables en Annexe E.

#### Influence du coefficient de transfert $\omega$

Pour chaque valeur de dispersivité, la Figure 88 illustre les résultats 1) des six scénarios correspondant aux propriétés hydrodynamiques de  $ECL_{max}$ , couplées à une fraction d'eau mobile de 40 %, ainsi que 2) les deux scénarios avec les mêmes propriétés hydrodynamiques, mais une fraction d'eau mobile de 100 %.



Figure 88 : flux mesuré et flux simulés, cumulés et instantanés, de soluté dans la tranchée pour 1) les scénarios  $\text{ECL}_{\text{max}}$  avec  $F_m = 40$  %, pour l'ensemble des variantes sur  $\omega$  et sur la dispersivité, et 2) les scénarios  $\text{ECL}_{\text{max}}$  et  $F_m = 100$  % (en bleu)

À valeur de dispersivité identique, on remarque que lorsque le coefficient d'échange augmente, le flux simulé dans la tranchée en transfert hétérogène tend vers le flux correspondant à une situation de transfert homogène. Ceci s'explique par le fait que si l'on impose un équilibre permanent entre les concentrations en eau mobile et en eau immobile, alors les équations décrivant le transfert en non-équilibre physique (équations (31), (32) et (33)) deviennent identiques à l'équation de convection-dispersion classique. Dans les cas où le coefficient de transfert est nul, on remarque que l'arrivée du panache est bien plus concentrée que dans les situations avec échanges : le fractionnement de la porosité, sans échange, permet donc de diminuer la dilution du traceur avec l'eau du sol, et permet de conserver un panache moins dispersé lors de son transfert. Ainsi, dans ces situations sans échange, l'amplitude du transfert est très élevée dans les premiers temps des simulations (t = 83 à 200 h), puis diminue progressivement. Pour le cas de la valeur intermédiaire du coefficient d'échange, le panache se comporte logiquement de manière intermédiaire entre les deux cas extrêmes précédents. La dispersivité garde une influence similaire à celle exposée précédenment. Notons que le non-équilibre physique augmente relativement peu la vitesse de déplacement du traceur. En effet, ce modèle ne génère pas un flux convectif plus rapide puisque la perméabilité et les gradients hydriques restent inchangés : l'accélération du déplacement du panache est uniquement due à une augmentation de la dispersion, elle-même causée par une concentration plus importante du front du panache. L'ensemble des observations de ce paragraphe sont similaires pour les autres cas.

#### Influence du taux d'eau mobile $F_m$

Si l'on se réfère au raisonnement du paragraphe précédent, la quantité d'eau immobile devrait a priori, à coefficient d'échange donné, déterminer la propension à la dilution du panache. La Figure 89 illustre les résultats de plusieurs scénarios permettant de comparer les réponses simulées selon la fraction d'eau mobile considérée.



Figure 89 : comparaison des réponses selon le taux d'eau mobile, pour un coefficient d'échange nul, et une dispersivité élevée

On constate bien une plus forte concentration du panache lorsque la part d'eau mobile est faible, dans les premiers temps du transfert. De plus, dans ces situations, comme les premiers temps de l'arrivée du panache correspondent au transfert d'une grande quantité de soluté, ce dernier est alors moins disponible par la suite. Ainsi, la quantité mobilisée après les premiers temps est plus faible : on observe, grâce à ce modèle de transfert hétérogène, un rattrapage notable du retard du flux simulé par rapport au flux réel, comparativement aux autres scénarios. Ce constat est identique lorsque l'on considère un coefficient d'échange faible (voir Annexe E). En toute logique, il est très peu visible pour les cas où le coefficient d'échange est élevé : comme le transfert s'effectue en conditions proches de l'équilibre, l'influence de la fraction d'eau mobile est alors beaucoup plus faible.

#### Fidélité des simulations aux mesures

Aucun des scénarios ne parvient à rendre compte du transfert très rapide et très important mesuré peu de temps après injection. Comme évoqué précédemment, les cas où  $\omega$  vaut 0,05 h<sup>-1</sup> se caractérisent par les mêmes limites de rapidité du transfert qu'en absence de non-équilibre physique, et ne sont donc pas intéressants. Par ailleurs, l'ensemble des scénarios correspondant aux propriétés hydrodynamiques du cas ECL<sub>min</sub> présentent des flux beaucoup trop faibles et trop éloignés de la dynamique des flux observés. Par ailleurs, les scénarios pour lesquels le fractionnement  $F_m$  est de 70 % ne parviennent pas suffisamment à rendre compte de la rapidité et de l'amplitude du transfert, en particulier sur les premiers temps, et sont donc trop déphasés pour être vraiment intéressants. Notons cependant que ces scénarios considérant 70 % d'eau mobile sont physiquement bien plus réalistes que ceux considérant 40 % d'eau mobile. Il est en effet assez peu probable que seulement 40 % de la porosité participe au transfert global, et a fortiori au transfert matriciel. En revanche, comme l'horizon de proche surface est caractérisé par la présence de voies préférentielles d'écoulement, on peut considérer que cette valeur de 40 % d'eau mobile permet de rendre compte en partie de leur effet, tout en permettant de représenter la composante matricielle. Les flux de la sous-sélection des scénarios restants sont illustrés sur la Figure 90.



Figure 90 : flux de soluté mesuré et simulés pour la sous-sélection des scénarios induisant les réponses les plus proches des observations

Le Tableau 19 permet la comparaison des données mesurées et simulées pour chaque scénario selon les masses de soluté récupérées dans la tranchée et les masses simulées émises (considérées comme « injectées » lors des simulations) par la tranchée d'injection.

$F_m = 40 \%$									
		ECL <sub>moy</sub> ECL <sub>max</sub>							
ω (h-1)	(	)	0,005		0		0,005		Mesures
<b>D</b> <sub>L</sub> (m)	0,1	0,5	0,1	0,5	0,1	0,5	0,1	0,5	in-situ
Masses récupérées (g)	273	225	169	114	495	446	363	285	341
Masses injectées (g)	608	608	608	608	578	578	578	578	1850
Ratio récup./inject.	0,45	0,37	0,28	0,19	0,85	0,77	0,63	0,49	0,18

Tableau 19 : bilans des masses « injectées » et récupérées mesurées et simulées pour les scénarios sélectionnés. Pour les simulations, la masse « injectée » correspond à la masse de soluté entrée dans le système. Pour les mesures, il s'agit de la masse réellement injectée

Pour tous les scénarios, les quantités de soluté entrées dans le système lors des simulations sont plus faibles que celles réellement injectées, d'un facteur 3. Plusieurs raisons peuvent expliquer cet écart. La première provient du fait que nous ne simulons pas l'infiltration, dans l'horizon argileux, à l'intérieur de la tranchée d'injection (le fond de la tranchée d'injection n'a pas été imperméabilisé) : cette infiltration a nécessairement impliqué un transfert de soluté en profondeur. Il est cependant difficile d'imaginer que ce seul terme « puits » puisse suffire à expliquer la totalité de l'écart entre observation et simulation. Une seconde explication provient de l'échec des simulations à rendre compte de la composante préférentielle observée en début de traçage. Le modèle de non-équilibre physique, même s'il permet d'accélérer de manière artificielle le transfert de solutés, n'a aucun impact sur la vitesse de l'écoulement. Or, il est très probable que la composante préférentielle initiale ait eu un rôle important dans le départ des substances depuis de la tranchée d'injection. Comme nous ne pouvons pas représenter cet effet avec les modèles adoptés, il est cohérent que les masses «injectées » simulées soient inférieures à celles mesurées. Le forcage du flux de substance sortant de la tranchée d'injection, en faisant varier les paramètres hydrodynamiques de l'horizon de proche surface, aurait constitué une approche alternative intéressante. Cependant, comme notre représentation de l'écoulement préférentiel n'est pas satisfaisante, il semble peu probable que cette approche alternative aurait permis d'aboutir à une situation permettant une bonne représentation des flux entrant par la tranchée d'injection et des flux captés par la tranchée d'interception. L'usage d'un modèle à double perméabilité (e.g. Gerke et van Genuchten, 1993b, 1996) pourrait peut-être permettre de résoudre cet aspect.

Puisque les masses « injectées » simulées sont sous-estimées, il serait biaisé d'utiliser les ratios des masses récupérées et injectées simulées et de les comparer aux mesures. De même, se baser sur les masses récupérées simulées, alors que la composante préférentielle du transfert n'est pas bien représentée, ne nous semble pas intéressant, d'autant que les phénomènes de compensation à l'échelle des bilans sont nombreux. Au final, les bilans de masses ne semblent donc pas pertinents pour aider à sélectionner un scénario plus intéressant à utiliser pour les simulations du transfert des pesticides. Nous nous sommes donc essentiellement basés sur des critères graphiques pour le choix du scénario à utiliser pour les simulations du transfert des pesticides. Étant donné la l'impossibilité de représenter correctement la composante préférentielle avec le formalisme adopté, nous avons choisi de ne pas trop nous focaliser sur cette composante initiale du transfert, correspondant au premier pic du flux mesuré visible sur la Figure 90, jusqu'à l'atteinte du premier minimum local situé à (t = 115 h; flux = 1,7 g.h<sup>-1</sup>). En revanche, nous avons choisi de porter plus d'importance sur la capacité des scénarios à simuler la dynamique générale du flux sur le reste du domaine temporel (t > 115 h).

Les scénarios correspondant aux caractéristiques hydrodynamiques  $ECL_{max}$  et à un coefficient d'échange nul (courbes bleues sur la Figure 90) nous semblent largement trop surestimer le flux en début de simulation, tandis que celles pour lesquelles le coefficient d'échange est de 0,005 h<sup>-1</sup> (courbes rouges) surestiment le flux en fin de simulation. La réponse du scénario  $ECL_{moy}$ , à dispersivité de 0,1 m et à coefficient d'échange nul (courbe bleue à trait continu) présente une trop forte surestimation du flux en début et en fin de simulation. Le scénario  $ECL_{moy}$ , à dispersivité de 0,5 m et à coefficient d'échange de 0,005 h<sup>-1</sup> (courbe verte à trait discontinu) sous-estime trop le flux sur la majorité de la simulation. Malgré le fait qu'ils sous-estiment globalement le flux, les deux scénarios restants (courbe bleue à trait discontinu et courbe verte à trait continu) nous semblent tous deux assez pertinents. Nous avons finalement opté pour le scénario correspondant aux propriétés hydrodynamiques  $ECL_{moy}$ , un coefficient de dispersivité D<sub>L</sub> de 0,1 m, une fraction mobile de 40 % et un coefficient d'échange de 0,005 h<sup>-1</sup> (courbe verte à trait continu) mobile de 20 % et un coefficient d'échange de 0,005 h<sup>-1</sup> (courbe verte à trait continu) nous semblent tous deux assez pertinents. Nous avons finalement opté pour le scénario correspondant aux propriétés hydrodynamiques  $ECL_{moy}$ , un coefficient de dispersivité D<sub>L</sub> de 0,1 m, une fraction mobile de 40 % et un coefficient d'échange de 0,005 h<sup>-1</sup> (courbe verte à trait continu).

Tableau 20 : tableaux récapitulatifs des paramètres des propriétés hydrodynamiques et des propriétés d	le
transfert du scénario utilisé pour la modélisation du transfert des pesticides	

Propriétés hydrodynamiques, (Vogel et Cislerova, 1988)									
	$ heta_r$	$\theta_s$	α (m <sup>-1</sup> )	n	<b>K</b> <sub>s</sub> (m.h <sup>-1</sup> )	$\boldsymbol{ heta}_A$	$\theta_M$	<b>h</b> <sub>k</sub> (m)	<b>K</b> <sub>k</sub> (m.h <sup>-1</sup> )
Horizon de surface Horizon de proche surface	0,12	0,4	14	1,4	0,0340	0,12	0,4	0,005	0,00283
Horizon argileux	0,22	0,38	6	1,3	0,000383	0,22	0,38	0	0,000383

	Propriétés de transfert, non-équilibre physique								
	D <sub>L</sub> (m)	D <sub>T</sub> (m)	<b>λ</b> (m <sup>2</sup> .h <sup>-1</sup> )	<b>F</b> <sub>m</sub> (%)	<b>w</b> (h-1)				
Horizon de surface Horizon de proche surface	0,1	0,01	0	40	0,005				
Horizon argileux									

Ce choix s'est appuyé sur le plus grand réalisme des caractéristiques de ce scénario : d'une part, une dispersivité longitudinale proche de 0,5 m est souvent considérée comme trop élevée ; d'autre part, il aurait semblé peu réaliste qu'aucun échange de soluté ne se produise entre la fraction mobile et la fraction immobile de l'eau du sol (courbe bleue à trait discontinu de la Figure 90).

# 2.3.3. Modélisation du transfert de pesticides sur le sous-scénario sélectionné

Le Tableau 21 rappelle les valeurs des paramètres utilisés pour la modélisation du transfert du chlortoluron, substance particulièrement mobile, et du chlorpyriphos-méthyl, assez peu mobile.

Propriétés du transfert réactif : adsorption et dégradation									
			Chlort	oluron	Chlorpyriphos-méthyl				
	ρ	$Sites_{F_m}$	K <sub>d</sub>	DT50	K <sub>d</sub>	DT50			
	(g.cm <sup>-3</sup> )	(%)	(mL.g <sup>-1</sup> )	(j)	(mL.g <sup>-1</sup> )	(j)			
Horizon de surface	1,62	40	1,8		51	2,5			
Horizon de proche surface			0,6	45	7				
Horizon argileux	1,59		0,7		2,6				

Tableau 21 : tableau récapitulatif des paramètres décrivant les propriétés d'adsorption et de dégradation utilisés pour les simulations de transfert du chlortoluron et du chlorpyriphos-méthyl

Pour le chlortoluron comme pour le chlorpyriphos-méthyl, nous avons effectué quatre modélisations tests plus ou moins simplifiées et réalistes de façon à mieux cerner l'influence des propriétés des substances sur le flux récupéré : la première n'a considéré ni l'adsorption, ni la dégradation ; la deuxième a considéré l'adsorption seule ; la troisième a considéré la dégradation seule ; et la dernière a considéré les deux processus.

#### Transfert du chlortoluron



La Figure 91 présente les résultats obtenus pour le chlortoluron.

Figure 91 : flux mesurés et simulés pour le chlortoluron, selon les processus pris en compte. Les courbes bleue et orange sont quasiment identiques

Le modèle ne parvient pas à rendre compte de la dynamique de transfert mesurée, et en particulier de la composante la plus précoce : comme ceci était déjà le cas pour le transfert du bromure, ce comportement était attendu. L'ordre de grandeur du flux est plutôt bien respecté sur le dernier temps de la simulation (*t* = 340 à 415 h). Si l'on compare les écarts de flux selon les processus pris en compte, on voit que, sur la durée de la simulation, l'adsorption a un effet bien plus important que la dégradation sur la période de trois semaines modélisée. Si l'on se base sur les valeurs des coefficients décrivant chacun de ces processus, une telle prédiction n'avait rien d'évident a priori : le chlortoluron est peu adsorbé et peu dégradé. L'analyse du champ des concentrations final simulé (Figure 92 pour l'eau mobile, l'allure du champ des concentrations pour l'eau immobile est similaire) montre que l'adsorption provoque un effet retard important : le gros du panache est encore présent dans l'horizon de proche surface, environ à mi-chemin de son parcours jusqu'à la tranchée d'interception.



Figure 92 : champ des concentrations final (après 23 j) en chlortoluron dans l'eau mobile

Ce résultat suggère qu'une part importante du chlortoluron est encore présente dans le sol en fin de modélisation et reste donc disponible pour un transfert ultérieur. Cette observation peut être considérée comme cohérente avec les résultats expérimentaux qui montrent une restitution à plus long terme de cette molécule. Une modélisation sur une période temporelle plus grande, prenant en compte l'augmentation de la demi-vie avec la diminution de la température, permettrait de tester cette hypothèse.

#### Transfert du chlorpyriphos-méthyl

Les flux concernant le chlorpyriphos-méthyl sont représentés dans la Figure 93.



Figure 93 : flux mesuré et simulés pour le chlorpyriphos-méthyl, selon les processus pris en compte. Les flux simulés prenant en compte l'adsorption (courbes orange et bleue) sont nuls

On rappelle que pour cette substance, seule la composante préférentielle du transfert a permis une quantification lors de l'expérimentation. Les modèles utilisés ne permettent pas une représentation satisfaisante de cette composante : on peut donc considérer que l'absence de récupération est cohérente pour les simulations incluant l'adsorption et la dégradation, sur la période temporelle qui concerne cette composante (t = 87 à 135 h). L'absence de récupération sur le reste de la période modélisée est également cohérente avec les résultats expérimentaux.

Les effets de l'adsorption et de la dégradation sont bien plus marqués pour le chlorpyriphos-méthyl que pour le chlortoluron, ce qui est cohérent avec les coefficients décrivant ces processus pour ces deux substances. Comme pour le chlortoluron, les écarts entre les flux simulés semblent indiquer que l'effet de l'adsorption, sur ces flux, est plus important que celui de la dégradation, à l'échelle temporelle modélisée. L'observation du champ des concentrations final simulé (Figure 94) confirme cette hypothèse puisqu'elle montre que le panache du chlorpyriphos-méthyl a été transféré sur à peine deux mètres de distance. Notons que comme pour le chlortoluron, l'allure du champ des concentrations de chlorpyriphos-méthyl dans la fraction immobile est similaire à celle de la fraction mobile.



Figure 94 : champ des concentrations finales en chlorpyriphos-méthyl dans l'eau mobile

Ici aussi, une modélisation sur une plus grande période temporelle serait très intéressante à confronter aux résultats expérimentaux : ces derniers montrent que le chlorpyriphos-méthyl n'est pas récupéré à long terme (après six mois de suivi). Les résultats préliminaires des simulations ne sont pas incompatibles avec ces observations : si l'adsorption permet au panache d'être suffisamment lent et que sa dégradation est suffisamment rapide, il est plausible que celui-ci n'atteigne jamais la tranchée d'interception, même à plus long terme.

# 2.4. Conclusion sur la modélisation du traçage

On rappelle que dans cette démarche de modélisation, nous avons souhaité évaluer si les formalismes de représentation macroscopiques de l'écoulement, et du transfert, utilisés communément aujourd'hui, permettent de simuler les observations de transferts latéraux de pesticides obtenus au cours du traçage mis en œuvre dans cette thèse. Pour cela, nous avons mis en œuvre une paramétrisation progressive des équations décrivant les processus hydriques, puis de transfert de soluté non réactif, pour finir avec ceux décrivant le transfert des solutés réactifs, en sélectionnant, au fur et à mesure, les scénarios les plus intéressants. Nous avons également été attentifs à privilégier les jeux de paramètres les plus réalistes.

Dans ce sens, nous avons utilisé des données issues de tests d'infiltrométrie, réalisés sur le site d'étude, pour caractériser la courbe de conductivité hydraulique de l'horizon de proche surface et de l'horizon argileux. La courbe de rétention hydrique a été caractérisée à l'aide de données issues de tests de laboratoire sur des échantillons de sol issus de fosses présentant des horizons similaires à ceux présents sur le site d'étude. Nous avons ensuite défini neuf scénarios combinant différents couples de perméabilités à saturation pour chacun de ces horizons, afin de rendre compte de la variabilité observée de ce paramètre. Les résultats ont montré qu'aucun de ces scénarios ne permettait de représenter de manière fidèle la dynamique hydrométrique mesurée lors de l'expérimentation. Cependant, trois de ces scénarios ont permis de s'en approcher, et d'encadrer grossièrement les observations.

Dans un deuxième temps, nous avons utilisé ces scénarios de propriétés hydrodynamiques afin de simuler le transfert du bromure observé lors de l'expérimentation. Des simulations représentant un transfert homogène ont été effectuées pour différentes valeurs du coefficient de dispersivité. Les résultats ont montré un retard très important du panache simulé par rapport aux mesures, traduisant les difficultés de ce formalisme à simuler le transfert préférentiel du soluté. Afin de pallier à cette lacune, nous avons testé un modèle de transfert en non-équilibre physique considérant un fractionnement de la porosité entre une part contenant l'eau mobile, participant au transfert, une part d'eau immobile n'y participant pas, et un transfert diffusif entre ces deux fractions. Les résultats ont montré que le retard des flux simulés dans la tranchée d'interception était largement diminué. Même si la composante préférentielle la plus rapide du transfert n'a pas pu être convenablement approchée par l'utilisation de ce modèle, la dynamique plus tardive s'est avérée être simulée de manière satisfaisante.

Dans un dernier temps, nous avons simulé le transfert réactif du chlortoluron et du chlorpyriphos-méthyl, incluant les processus d'adsorption et de dégradation de ces substances. Pour ce faire, nous avons utilisé le sous-scénario de transfert en non-équilibre physique offrant un bon compromis entre la qualité de la représentation des flux observés, et le réalisme de la valeur des paramètres. Malgré le fait que le modèle utilisé ne permette pas de représenter la composante préférentielle du transfert, l'ordre de grandeur des flux de chlortoluron, lors de la composante plus lente du transfert, s'est révélé assez proche des observations. Pour le chlorpyriphos-méthyl, les simulations ont respecté l'absence de flux mesurée lors de l'expérimentation. Globalement, pour ces deux molécules et pour l'échelle temporelle simulée, l'adsorption nous a semblé être le processus le plus influent sur les flux récupérés.

Nous considérons qu'au final, les simulations effectuées ne permettent que d'approcher grossièrement les résultats observés, mais ne permettent pas de rendre compte de la composante la plus rapide du transfert. Cependant, ce travail de modélisation a mis en avant la possibilité d'approcher le comportement global observé à partir d'une paramétrisation s'appuyant sur les caractérisations hydrodynamiques de terrain et de laboratoire, et donc sans calage numérique. De plus, les simulations ont permis de rendre compte des comportements extrêmes du transfert latéral de pesticides observés lors du traçage. Ce travail a également permis d'identifier de nombreuses améliorations possibles n'ayant pas pu être suffisamment explorées pour être intégrées dans ce manuscrit. En particulier, les points suivants semblent offrir les perspectives les plus intéressantes :

- un calage des paramètres hydrodynamiques et hydrodispersifs, tout en restant attentif au réalisme de leurs valeurs, permettrait sans doute une nette amélioration de la réponse hydrodynamique et hydrochimique du modèle ;
- le recours à un modèle mettant en jeu deux composantes dans l'écoulement, l'une rapide et l'autre plus lente, comme le modèle à double perméabilité (Gerke et van Genuchten, 1993b,

1996) implémenté dans Hydrus, pourrait très probablement apporter un gain non-négligeable pour la représentation du transfert préférentiel observé lors du traçage ;

- la modélisation tridimensionnelle de l'expérimentation permettrait de tester la validité de la projection bidimensionnelle effectuée ici, et d'évaluer l'erreur engendrée par cette simplification géométrique ;
- nous avons émis des hypothèses portant sur la restitution sur le long terme des pesticides dont nous avons modélisé le transfert. Des simulations mettant en jeu une période temporelle plus longue permettraient d'infirmer ou de confirmer ces hypothèses. Elles nous permettraient également de mieux comprendre les interactions, à plus long terme, entre les processus d'adsorption et de dégradation ;
- l'élargissement de la modélisation du transfert aux autres pesticides utilisés lors de l'expérimentation serait également intéressant pour rendre compte d'une plus large gamme de propriétés.

# Chapitre V : Discussion générale et conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous rappelons le contexte, les objectifs de la thèse et la démarche mise en œuvre pour y répondre. Dans la deuxième partie, nous présentons une synthèse des principaux résultats obtenus, en mettant un accent particulier sur la complémentarité des approches développées lors de ce travail de thèse. Ainsi, nous montrons en quelle mesure cette complémentarité permet de mieux comprendre, d'une part, les mécanismes en jeu dans le transfert latéral des pesticides en proche surface, et d'autre part, leur rôle dans la contamination des cours d'eau, dans le contexte étudié. Cette deuxième partie se termine par un retour critique sur l'instrumentation et les caractérisations mises en œuvre lors de ces travaux afin de proposer des pistes d'amélioration. La troisième partie de ce chapitre expose les retombées opérationnelles de nos résultats. Enfin, la quatrième partie constitue la conclusion générale de ce manuscrit de thèse : nous y rappelons brièvement les apports les plus importants de nos travaux, puis nous proposons des perspectives de recherche qu'il nous semble important à d'aborder dans le futur pour mieux cerner les enjeux liés aux transferts latéraux de pesticides en proche surface.

# 1. Objectifs de la thèse, démarche et résultats

# 1.1. Rappel des objectifs et de la démarche adoptée

Dans le cadre de la gestion du risque de contamination des cours d'eau par les pesticides, il est nécessaire d'évaluer les voies par lesquelles ces substances peuvent être transférées depuis les parcelles. Dans ce sens, nous avons fait le constat que les transferts latéraux de pesticides en proche surface ont été peu étudiés alors qu'ils pourraient s'avérer significatifs dans certains contextes agro-pédo-climatiques. Dans ce cadre, l'objectif global de ce travail de thèse a été de contribuer à améliorer la compréhension et la quantification de la dynamique et des masses de pesticides pouvant être transférés latéralement en proche surface en milieu agricole. L'analyse de la bibliographie présentée dans le Chapitre I a permis de relever les acquis, mais également leurs limites et besoins de recherche pour divers contextes agro-pédo-climatiques, et a ainsi contribué à la définition des objectifs spécifiques de cette thèse :

- Acquérir des données d'observation sur les flux latéraux de pesticides en proche surface, se produisant dans un contexte agro-pédo-climatique pertinent, dans des conditions d'exploitation agricoles réelles ;
- Déterminer les parts respectives des flux transférés par ruissellement et en proche surface. Le ruissellement a été choisi comme point de comparaison en raison de son importance majeure dans les contextes de versants agricoles pentus ;
- Identifier les facteurs exerçant une influence forte sur le transfert, comme les propriétés physico-chimiques des molécules ou les caractéristiques hydriques propices au transfert latéral (pluviométrie, humidité du sol, type de cheminement latéral préférentiel ou matriciel);

La démarche que nous avons développée pour répondre à ces objectifs, essentiellement expérimentale, a comporté trois étapes majeures. La première étape a consisté en le choix d'un site, dans le Beaujolais viticole, répondant aux critères que nous avions identifiés comme pertinents (e.g. présence d'une rupture de perméabilité à faible profondeur, exploitation conventionnelle d'une culture pérenne : la vigne). Nous avons conçu et installé une instrumentation permettant, d'une part, de caractériser le transfert latéral de pesticides en proche surface, avec un suivi en parallèle du transfert par ruissellement, et, d'autre part, de mesurer des variables ou paramètres explicatifs possibles, tels que la pluie ou le degré de connectivité latérale du versant. Dans la deuxième étape de ce travail, nous nous sommes appuyés sur cette instrumentation pour mettre en œuvre un suivi des transferts latéraux de pesticides en proche surface en conditions agricoles réelles d'exploitation, à une résolution de caractérisation temporelle fine, évènementielle, sur deux saisons culturales. Dans un troisième temps, nous avons fait appel à une expérimentation de traçage in-situ, en conditions partiellement contrôlées, afin de mieux isoler les caractéristiques et le rôle spécifique du transfert latéral vis-à-vis du transfert global des pesticides dans le sol. Cette expérimentation a été modélisée numériquement à l'aide d'un formalisme mécaniste avec le logiciel Hydrus 2D/3D.

# 1.2. Apports à la compréhension des mécanismes macroscopiques impliqués dans le transfert latéral de pesticides

Nous relevons ici les résultats de la thèse qui permettent de mieux cerner les mécanismes du fonctionnement du transfert des pesticides, et qui viennent compléter la base de connaissance que constitue la bibliographie, à l'échelle macroscopique.

#### 1.2.1. Constat d'un transfert de pesticides dans l'écoulement latéral

L'instrumentation mise en place a permis de caractériser les concentrations en pesticides dans l'écoulement à un pas de temps fin, ce qui constitue un jeu de données unique, à notre connaissance, sur les transferts latéraux de pesticides se produisant sur un site d'étude exploité en conditions agricoles réelles. L'instrumentation, partiellement automatisée, s'est révélée très efficace pour capturer les évènements d'écoulements latéraux, particulièrement fugaces et dynamiques. Les résultats de ce suivi ont tout d'abord mis en évidence l'existence d'un transfert latéral pour les cinq pesticides suivis, choisis du fait de leurs caractéristiques de mobilité variées. Ces observations rejoignent celles de plusieurs auteurs ayant travaillé sur les transferts latéraux (Brown *et al.*, 1995; Johnson *et al.*, 1996; Truman *et al.*, 1998; Kahl *et al.*, 2007; Potter *et al.*, 2015), et les complètent en offrant une caractérisation plus fine et continue de leur dynamique sur une période de deux ans. Nous avons montré que les concentrations en pesticides pouvaient atteindre l'ordre de grandeur du microgramme par litre pour les substances les plus mobiles tels que le tébuconazole (K<sub>d</sub> = 4,7 à 17) ou le diméthomorphe (K<sub>d</sub> = 0,35 à 3,2), pour des évènements pluvieux survenant peu après application, et qu'elles restaient relativement faibles, de l'ordre de 0,1 à 0,01  $\mu$ g.L<sup>-1</sup>, pour les molécules très peu mobiles telles que le chlorpyriphos-méthyl (K<sub>d</sub> = 2,6 à 51) ou la spiroxamine (K<sub>d</sub> = 10 à 160).

#### 1.2.2. Identification de deux composantes du transfert latéral

Lors du suivi en conditions réelles, nous avons pu montrer l'occurrence d'un transfert matriciel de pesticides, et suspecter l'existence d'une composante préférentielle du transfert se produisant lors de la phase d'initiation de l'écoulement latéral. Cette suspicion a été confirmée par l'observation de deux composantes distinctes du transfert de bromure et de pesticides lors du traçage. La première est caractérisée par une vitesse de transfert très rapide, supérieure à 1,6 m.h<sup>-1</sup>, et par une plus faible atténuation des concentrations en pesticides que lors de la seconde composante. Pour cette seconde composante, la vitesse de transfert est plus lente, de l'ordre de 0,08 m.h<sup>-1</sup>, et en accord avec la vitesse darcéenne calculable à partir des mesures d'infiltrométrie effectuées sur site, et les concentrations de pesticides sont plus atténuées, d'un facteur 4 environ. Alors que certains auteurs ont pu observer des transferts latéraux de pesticides identifiés comme uniquement matriciels (Brown *et al.*, 1995; Johnson *et al.*, 1996; Truman *et al.*, 1998; Potter *et al.*, 2015) ou préférentiels (Kahl *et al.*, 2007), aucune étude n'avait

encore montré une occurrence conjointe significative de ces deux composantes du transfert. Deux raisons peuvent expliquer ceci : soit la finesse de caractérisation des transferts utilisée par ces auteurs n'était pas suffisante pour déceler des transferts latéraux préférentiels, soit les sols des sites étudiés n'étaient pas favorables à la coexistence de composantes préférentielles et matricielles significatives.

#### 1.2.3. Éléments de contrôle du cheminement latéral

Même si nous ne l'avons pas prouvé, des fosses pédologiques ouvertes en sol saturé ont permis d'observer que la macroporosité provoquée par les racines de vigne constitue probablement une part significative du mode de transport de l'écoulement préférentiel observé. Pour rappel, nous avons pu observer des racines de 0,1 à 1 cm de diamètre, et celles dont le diamètre est supérieur à 0,5 cm peuvent s'étendre latéralement sur des longueurs de plus de 60 cm. De plus, sur le site, la densité des ceps est de un ceps par mètre carré. Le constat de l'effet des racines sur les écoulements latéraux préférentiels a déjà pu être observé lors de nombreux traçages en hydrologie des versants (e.g. Mcdonnell, 1990; Tsuboyama et al., 1994; Terajima et al., 2000). Cet écoulement préférentiel est donc sans doute très dépendant de l'existence d'une macroporosité d'origine racinaire, d'autant que, dans notre cas, les racines de vigne ont tendance à se développer au niveau de la rupture de perméabilité observée sur le site, favorisant ainsi potentiellement l'écoulement latéral. L'hypothèse de l'existence d'une telle macroporosité, de géométrie longiligne, permettrait d'expliquer l'absence d'observation de la composante préférentielle du transfert, dans le transect piézométrique intermédiaire (Half-1 à Half-5), lors du traçage. Il est très probable, en effet, qu'en raison de la nature ponctuelle des racines et des piézomètres, les lieux d'implantation de ces derniers ne correspondent pas aux lieux de passage du réseau racinaire conducteur. Cette hypothèse aurait pu être vérifiée après traçage par excavation complète ou partielle du sol allant de la tranchée d'injection jusqu'à la tranchée d'interception, comme ont pu le faire Graham et al. (2010) par exemple. Cependant, ceci aurait rendu impossible tout suivi ultérieur en conditions agricoles réelles au niveau de la tranchée et n'a donc pas été réalisé.

En ce qui concerne la composante matricielle du transfert, l'utilisation du réseau de piézomètres spécifique au traçage a permis de caractériser finement, à la fois dans le temps et dans l'espace, le passage du panache de bromure transféré par l'écoulement latéral. La distribution spatiale observée, mise en relation avec les caractéristiques précises de la topographie de la rupture de perméabilité sur le lieu du traçage, a montré que le cheminement de l'écoulement matriciel était contrôlé par la pente de la rupture. Cette observation rejoint directement celles de nombreuses autres études d'hydrologie des versants (e.g. Freer *et al.*, 1997; Freer *et al.*, 2002; McGlynn *et al.*, 2002; Tromp-van Meerveld et McDonnell, 2006c).

#### 1.2.4. Parts respectives des composantes dans le transfert

La composante initiale préférentielle du transfert des pesticides, importante en termes de concentrations et non négligeable en termes de flux (7 % de la masse de bromure injectée), ne semble pas, cependant, constituer le mode de transfert le plus significatif par rapport au flux total mesuré pendant le traçage. En effet, les masses totales de bromure et de pesticides transférées, sur les six mois qui ont suivi le premier pic attribué au transfert préférentiel, ont été récupérées de manière continue et progressive, ce qui est plutôt caractéristique du transfert matriciel comme également interprété par Brown *et al.* (1995), qui aurait ainsi participé au transfert d'environ 20 % du bromure injecté. Toutefois, cela n'exclut pas pour autant un rôle combiné, mais difficile à différencier, du transfert préférentiel, lors de cette période. Dans le même sens, l'observation de concentrations très élevées, parfois supérieures au microgramme par litre, lors du suivi en conditions naturelles, a avant tout semblé concerner les phases d'initiation de l'écoulement latéral au sein des évènements et en particulier les premiers évènements pluvieux conséquents (cumul

supérieur à 20 mm de pluie) et/ou peu éloignés de l'application. Ces phases initiales se sont généralement avérées courtes, pendant les premières heures des évènements, et ne semblent pas représenter une part élevée du flux total en raison de cette faible durée. Ce constat pourrait signifier que la composante préférentielle du transfert latéral joue avant tout un rôle fort dans le transfert tant que les substances restent assez disponibles, en particulier en surface, d'où elles seraient alors entrainées préférentiellement par les conduits identifiés (racines de vigne notamment). Son rôle diminuerait avec la baisse de disponibilité des substances telle que décrite par Wallach et Shabtai (1992), au fur et à mesure que les évènements s'éloignent de l'application des substances, et/ou lorsque la surface du sol est suffisamment lessivée par les pluies pour que les pesticides qui y étaient initialement présents aient été transférés dans le sol. Cette hypothèse de fonctionnement pourrait expliquer pourquoi le transfert matriciel (qui touche par définition une part largement plus importante de la porosité en comparaison du transfert préférentiel) prend le pas sur le transfert préférentiel lorsque la disponibilité globale des substances au transfert latéral baisse plutôt que d'observer une occurrence évènementielle régulière de l'écoulement préférentiel.

#### 1.2.5. Comportement des substances selon les composantes du transfert

Les différences de concentrations récupérées dans la tranchée selon les substances actives ont montré que le processus d'adsorption influence le transfert latéral préférentiel, et que l'ampleur de ce processus dépend des propriétés des molécules : ainsi, le chlortoluron, très mobile ( $K_d = 0,6$  à 1,8), a atteint, dans l'écoulement latéral, 1,6 % de sa concentration d'injection, tandis que le chlorpyriphos-méthyl, peu mobile ( $K_d = 2,6$  à 51), n'a pas dépassé 0,1 % de sa concentration d'injection. Ceci est en accord avec les résultats de Kahl *et al.* (2007), ainsi qu'avec les différents travaux existants traitant des macropores et de leurs caractéristiques, montrant que ces pores sont des « hot-spots » biochimiques, ce qui peut ainsi y expliquer l'occurrence de phénomènes de dissipation en dépit de vitesses de transfert plus élevées (Flury, 1996; Beven et Germann, 2013). En raison de la variabilité des dates et des taux d'application des substances, ainsi que de la variabilité des conditions hydrologiques qui ont suivies les applications des pesticides, il n'a pas été possible d'effectuer ce constat lors du suivi en conditions agricoles réelles pour cette composante. Ceci est possiblement aussi lié à la difficulté d'identifier proprement cette composante, très fugace, lors de ce suivi.

En ce qui concerne la composante matricielle du transfert, les concentrations de pesticides mesurées lors du traçage ont également montré une dépendance des transferts vis-à-vis des propriétés d'adsorption des molécules comme déjà observé par Brown et al. (1995). Comme nous l'avons déjà évoqué plus haut, cette composante se caractérise par des concentrations largement plus atténuées et continues dans le temps que lors du transfert par la composante préférentielle. On observe ainsi des concentrations de l'ordre de 0,2 % de la concentration d'injection pour le chlortoluron, et des concentrations inférieures à 0,02 % pour le chlorpyriphos-méthyl. Ceci pourrait s'expliquer par une expression plus marquée du processus d'adsorption lors du transfert matriciel. Cependant, les masses cumulées des autres pesticides récupérées après six mois se sont montrées plutôt stables (de moins de 1 % de la masse injectée à plus de 17 % selon les substances) et semblent mieux expliquées par leurs caractéristiques de dégradation que par leurs caractéristiques d'adsorption. Ce constat, également valable pour le suivi en conditions agricoles réelles, semble indiquer que le processus d'adsorption, s'il entraine une différenciation du transfert au cours de la phase de mobilisation initiale des pesticides appliqués, ne semble exercer qu'un effet retard à plus long terme, au moins pour le sol sablo-limoneux et sur la saison humide étudiée. Ce constat, ainsi que la dynamique de récupération des substances, implique une hypothèse de désorption progressive et continue dans le temps. Les résultats de modélisation, basée sur un équilibre d'adsorption instantanée et totalement réversible, semblent, de ce point de vue, en accord avec ce constat, confirmant par ailleurs que le rôle du processus d'adsorption est le plus influent sur les flux modélisés dans la tranchée sur la durée modélisée de trois semaines.

# 1.2.6. Modèle conceptuel de fonctionnement macroscopique des mécanismes de transferts latéraux de pesticide en proche surface

La Figure 95 présente, sous la forme d'un schéma conceptuel, notre interprétation des différentes étapes du transfert de pesticides observées lors du traçage, selon la composante de l'écoulement et à l'échelle du profil de sol. Ce schéma permet une visualisation simplifiée de la plupart des processus évoqués précédemment.



Figure 95 : modèle conceptuel du transfert lors du traçage, mettant en jeux les deux composantes de l'écoulement identifiées

# 1.3. Apports à la compréhension du comportement du transfert latéral au sein d'un versant

À l'issue du Chapitre III, nous avons montré que les concentrations évènementielles de chaque substance du suivi en conditions agricoles réelles, mesurées dans les écoulements latéraux, étaient relativement bien décrites par un modèle exponentiel décroissant, fonction du délai entre la dernière application et les évènements. Ce modèle implique deux paramètres, le premier pouvant être assimilé à la concentration relative moyenne de substance que l'on retrouverait pour un évènement se produisant immédiatement après une application, et donc probablement représentative du stock mobilisable dans le sol, et le second correspondant à une durée caractéristique, assimilable à une demi-vie de dissipation. Nous avons montré que ces paramètres, pour chaque substance, présentaient un lien avec les coefficients décrivant l'adsorption et la demi-vie de chacune des substances. Par ailleurs, nous avons aussi mis en évidence que les volumes d'écoulements latéraux évènementiels captés par la tranchée étaient fortement corrélés au degré de connectivité latérale du versant, et qu'ils présentaient une relation forte avec le volume de la pluie et les conditions initiales d'humidité du versant. Nous avons ainsi montré qu'un seuil de pluie était nécessaire à l'activation des écoulements latéraux et que ce seuil était proportionnel à la sècheresse du sol. Une fois passé ce seuil (20 mm de pluie sur sol sec par exemple), le volume d'écoulement latéral produit était proportionnel au volume de pluie. À l'échelle de l'année, nous avons aussi évalué qu'environ un sixième de la pluie était restituée sous forme d'écoulement latéral. Par la suite, dans le Chapitre IV, nous avons déterminé, grâce au traçage, des taux de dissipation des flux de pesticides par mètre linéaire transféré latéralement allant de 5 à 20 % par mètre linéaire parcouru latéralement, selon la substance.

Nous disposons donc de trois modèles de caractérisation complémentaires illustrés par la Figure

- celui liant les volumes latéraux évènementiels en fonction de l'état d'humidité du sol et de la pluviométrie ;
- celui liant la masse relative en pesticide par volume d'écoulement avec la durée entre application et évènement, et les propriétés des substances ;
- celui liant les taux de dissipation des flux latéraux en fonction de la distance latérale parcourue et des propriétés des molécules.

96:



Figure 96 : schéma conceptuel de la complémentarité des trois modèles de caractérisation du transfert latéral

Un tel couplage présente un intérêt certain, mais n'est pas tout à fait applicable, en l'état, à la prévision des flux pouvant atteindre le réseau hydrographique pour plusieurs raisons. Premièrement, les taux de dissipation calculés correspondent à des abattements de masse à assez long terme (plusieurs mois), et ne peuvent donc pas être utilisés en toute rigueur à une échelle évènementielle. Deuxièmement, ces taux de dissipation ont été déterminés sur un sol de parcelle exploitée et ont donc des chances d'être différents dans le cas des sols non cultivés situés en aval de parcelle, en particulier s'ils sont enherbés ou forestiers, et dans le cas de la zone rivulaire du cours d'eau. En effet, les sols enherbés présentent bien souvent des taux de matière organique plus élevés que les sols désherbés chimiquement, et donc de meilleures potentialités d'adsorption, ainsi qu'une activité microbienne plus importante, et donc a priori une meilleure capacité de dégradation (Benoit et al., 2000; Schreck, 2008; Dousset et al., 2010). De même, les zones rivulaires sont connues pour présenter une activité physico-chimique assez importante, et donc de bonnes potentialités de dissipation (Bosch et al., 1994; Sidle et al., 2000; Burns et al., 2001; Burns et al., 2003; Peters et al., 2003; Lacas et al., 2005; van Meerveld et al., 2015). Troisièmement, les modèles de décroissance des concentrations évènementielles que nous avons ajustés sur nos mesures nécessitent une consolidation pour gagner en fiabilité, et un élargissement à une plus grande gamme de molécules afin de mieux généraliser les résultats observés.

# 2. Retour critique sur les choix instrumentaux et les caractérisations

Après avoir présenté les principaux résultats, il nous semblait important de rappeler les conditions de leur obtention et d'analyser les limites du dispositif expérimental mis en œuvre dans le cadre de ces travaux de thèse. Ce retour nous permet également proposer des éléments qui auraient pu permettre, de notre point de vue et avec le recul du travail réalisé, d'obtenir de meilleurs résultats. Nous évoquons également certaines options d'instrumentation que nous avons choisi de ne pas mettre en œuvre, mais qui auraient potentiellement pu offrir des clés d'interprétation complémentaires des résultats ou des approches intéressantes.

# 2.1. Choix et caractérisation du site d'étude

Le site d'étude que nous avons choisi présente des avantages intrinsèques puisqu'il correspond aux critères retenus ayant orienté ce choix. Cependant, la campagne de sondages nous a montré qu'en termes de distribution des horizons, ce site présente une hétérogénéité marquée, probablement due à sa situation géographique à la limite entre l'UCS 2 (plateau argileux) et l'UCS 3 (sols de bas de versants). Le choix d'un site plus proche du plateau de la rive droite de la Morcille aurait probablement permis de diminuer ce degré d'hétérogénéité du sol, et aurait évidemment permis une meilleure représentativité de nos résultats par rapport aux sols de cette UCS. Cependant, sa pente n'aurait pas permis de répondre à nos critères topographiques.

Le sol du site d'étude a été caractérisé du point de vue de ses propriétés hydrodynamiques, pédologiques, et d'adsorption, mais pas du point de vue de sa capacité de dégradation des pesticides que nous avons étudiés au cours du traçage. Une telle caractérisation nous aurait permis de nous baser sur des données plus précises et plus fiables lors des phases interprétatives des résultats, ce qui aurait peut-être permis d'identifier des corrélations plus claires entre les réponses au transfert des pesticides et leurs propriétés physico-chimiques.

### 2.2. Instrumentation mise en œuvre

Un inconvénient de notre stratégie instrumentale provient de l'absence de correspondance entre les surfaces captées pour le ruissellement et pour l'écoulement latéral. Pour des raisons techniques, nous avons fait le choix de capter le ruissellement produit par une portion de versant non corrélée à la portion hypothétique de versant dont nous avons capté l'écoulement latéral. Une stratégie alternative, visant à se concentrer sur un espace plus restreint et mieux contrôlé, c'est-à-dire une placette instrumentée, aurait pu être adoptée. Ce genre de stratégie aurait pu permettre de réaliser un isolement hydraulique de l'écoulement latéral se produisant sur la placette puisque son étendue spatiale aurait été plus restreinte, et donc de pouvoir effectuer des bilans hydriques, ce que nous n'avons pu faire que sous la contrainte d'hypothèses fortes.

En ce qui concerne la tranchée, le ruissellement entrant constitue le dysfonctionnement majeur rencontré, avant la mise en place du dispositif pour le prévenir. En dehors de cet aspect, cet outil s'est révélé robuste, fiable, peu onéreux, lourd mais relativement simple à mettre en place et demandant une maintenance faible. Une étude plus poussée de l'influence de la tranchée sur les flux hydriques provenant de l'amont serait intéressante, en évaluant, par exemple, la part de flux supplémentaire générée par le rabattement local de la zone saturée. Pour ce qui est du réseau piézométrique, la partie présente avant le début des travaux de thèse n'avait pas été caractérisée du point de vue de la stratigraphie des horizons rencontrés lors de son installation. Nous sommes donc partis de l'hypothèse que le fond des piézomètres correspondait à l'apparition de l'horizon argileux : la campagne de sondages a donné tort à cette hypothèse, certains piézomètres amont n'étant pas suffisamment profonds pour atteindre la rupture de perméabilité. Cependant, une fois la toposéquence du site identifiée, les données acquises grâce à ce réseau initial ont permis un diagnostic préliminaire très précieux du fonctionnement hydrologique du site, permettant une instrumentation complémentaire bien mieux éclairée. Le réseau complémentaire a principalement permis d'élargir nos observations.

L'écoulement latéral de proche surface mesuré sur le site est dynamique et fugace, présentant des variations importantes de débit à une échelle allant de plusieurs heures au jour, mais le ruissellement l'est encore largement plus avec une dynamique inférieure à l'heure. Le canal Venturi utilisé s'est montré adapté pour les évènements ruisselants de moyenne amplitude observés en saison estivale et aux intersaisons, mais sous-dimensionné pour les orages importants, et largement surdimensionné pour le ruissellement faible se produisant en hiver. Afin d'obtenir une meilleure caractérisation à l'échelle annuelle, il aurait été nécessaire d'utiliser deux instruments de mesure en série : un canal Venturi à la gamme de débit plus élevée suivi d'un canal Venturi de gamme faible, ou le couplage d'un canal Venturi de gamme élevée avec un auget basculant de volume important. Le positionnement de l'instruments entre eux. Un autre point problématique lié au ruissellement provient de la gestion des masses solides érodées pouvant obstruer le canal. À ce sujet, l'utilisation d'une zone de sédimentation de plus grand volume en amont du canal aurait permis de diminuer ce problème, mais impliquerait également une moins bonne représentativité du débit capté : en effet, le début de l'écoulement par ruissellement étant retenu dans le bac de sédimentation avant d'atteindre le canal, n'est donc pas mesuré.

# 3. Conséquences opérationnelles des résultats

Certaines conséquences opérationnelles peuvent être spécifiées à partir de nos résultats pour la diminution du risque de transfert des pesticides vers les cours d'eau. Elles concernent deux aspects principaux : les leviers permettant de diminuer l'exportation globale des pesticides appliqués sur les parcelles, et ceux permettant de diminuer les exportations de pesticides via le transfert latéral de proche surface. On souligne cependant que nos résultats sont issus d'un contexte agro-pédo-climatique spécifique, et leur généralisation à d'autres contextes doit être effectuée avec prudence : ainsi, les conséquences opérationnelles listées ici concernent avant tout les versants dont les caractéristiques agro-pédo-climatiques sont proches de celles de notre site d'étude.

# 3.1. Gestion des exportations toutes voies confondues

Les résultats du suivi en conditions naturelles montrent avant tout que le transfert par ruissellement représente une part largement supérieure, d'un facteur 100, au transfert latéral, dans l'exportation globale des pesticides. Cette voie est donc à considérer en priorité. Comme le ruissellement n'est pas le sujet de cette thèse, nous n'évoquerons dans la suite que les mesures de lutte contre le transfert par ruissellement pour lesquelles une conséquence directe sur le transfert latéral est suspectée.

#### 3.1.1. Infiltration du ruissellement au sein des parcelles

Comme l'ont montré Potter *et al.* (2015) ainsi que Alletto *et al.* (2010) les résultats d'une étude effectuée par l'équipe Pollutions Diffuses sur un site voisin de celui utilisé pour ces travaux (Gouy *et al.*, 2015), les exportations globales de produits phytosanitaires, et notamment celles par ruissellement, peuvent être réduites en utilisant des mesures visant à favoriser l'infiltration de la pluie directement sur les parcelles cultivées. En effet, l'étude de Potter *et al.* (2015) a montré que pour l'agriculture de conservation (par rapport à l'agriculture conventionnelle), la forte diminution de l'exportation par ruissellement induite par l'infiltration, si elle impliquait une faible augmentation de l'exportation par transfert latéral, induisait au final un bilan global des exportations bien réduit. Dans le contexte de la viticulture pratiquée dans le Nord Beaujolais, plusieurs pratiques de ce type pourraient, en première hypothèse, permettre d'atteindre des résultats similaires : l'enherbement total ou partiel des parcelles, ainsi que les techniques de désherbage par labour (Benoit *et al.*, 2000; Schreck, 2008; Dousset *et al.*, 2010; Gouy *et al.*, 2015). Cependant, compte tenu de la complexité des processus en jeu, le manque de références pour en déduire des règles de gestion à privilégier est encore trop important.

#### *3.1.2. Infiltration du ruissellement dans des zones tampons*

Une des autres mesures visant à réduire le transfert par ruissellement, et en lien avec le transfert latéral, est l'utilisation de zones tampon, enherbées ou boisées par exemple, visant à intercepter le ruissellement sortant des parcelles et à le dissiper, en particulier par infiltration et adsorption des pesticides dans le sol, ce dernier étant généralement plus riche en matières organique grâce à la présence de végétation pérenne (Lacas, 2005; Lacas *et al.*, 2005; Tang *et al.*, 2012b). En revanche, comme relevé par Lacas (2005), il existe certaines situations critiques, dans le cas notamment où ces zones tampons sont situées en position rivulaire en aval de versant, où ces flux infiltrés présentent alors un risque, 1) soit de contamination, par infiltration, de la nappe superficielle sous-jacente, si elle existe, 2) soit de transfert latéral vers le cours d'eau, dans les cas où une rupture de perméabilité est présente à faible profondeur, comme nous l'avons vu dans le cadre de ces travaux, ou dans les cas où le toit de la nappe est relativement proche de la surface du sol.

Que de telles mesures de lutte contre le transfert par ruissellement aient besoin d'être adoptées ou non, nos travaux offrent plusieurs leviers complémentaires pour améliorer spécifiquement l'atténuation des transferts latéraux de pesticides en proche surface.

## 3.2. Leviers d'atténuation de l'exportation des pesticides par transfert latéral

#### 3.2.1. Aménagement des versants

Les résultats issus du traçage montrent une dissipation des pesticides lors de leur transfert latéral, et l'exploitation de cette dissipation nous semble être un moyen possible pour réduire le risque de transfert latéral. Dans ce sens, **la mise en place de zones tampons non cultivées en aval de parcelle**, comme des bandes enherbées ou boisées, sur la trajectoire de l'écoulement latéral, peut constituer une mesure simple, peu onéreuse, et potentiellement très efficace, selon les propriétés des substances transférées pour la dissipation des flux latéraux de proche surface. Leur positionnement en aval direct des parcelles exploitées pourrait permettre une optimisation de la dissipation en traitant les flux immédiatement à leur sortie de parcelle, et diminuer ainsi les chances que ces zones soient court-circuitées. Afin de diminuer le risque de court-circuit, un diagnostic initial est important pour identifier le sens des écoulements latéraux ainsi que les zones de convergences. Le repérage des mouillères et des résurgences, qui apparaissent

généralement en saison humide, constituent des indices pertinents, et peut être complété par un relevé topographique de la rupture de perméabilité.

Il existe également un risque de court-circuit de surface : l'existence **de rigoles ou de fossés** perpendiculaires à la trajectoire des écoulements latéraux, suffisamment profonds, risque de provoquer l'exfiltration des flux latéraux de pesticides dans ces fossés, et leur acheminement vers leur exutoire. À ce niveau, deux situations d'exutoires peuvent être supposées :

- la première, la plus largement rencontrée, en particulier dans le Nord Beaujolais viticole, est le rejet direct des flux canalisés par les fossés dans le cours d'eau. Il s'agit de la situation la plus à risque pour la contamination des cours d'eau puisque ces flux sont immédiatement acheminés dans un milieu sensible;
- la seconde consisterait à rejeter ces flux dans des zones tampons, comme des Zones Tampons Humides Artificielles (Passeport, 2010; Tournebize *et al.*, 2012; Vallée, 2015) ou encore à les disperser au sein de bandes enherbées ou boisées suffisamment larges, comme pour le ruissellement;
- d'autres études ont pu montrer qu'une atténuation des flux pourrait également être favorisée au sein même des fossés, par leur infiltration et/ou adsorption au sein des substrats organiques présents sur leurs fonds (Margoum, 2003; Dagès, 2006; Dollinger *et al.*, 2014; Dollinger *et al.*, 2015).

Notons que du point de vue des transferts latéraux, l'exfiltration des flux est, dans tous les cas, à éviter. Il est également important de rappeler que de nombreuses études en hydrologie des versants montrent que **les zones rivulaires constituent souvent des lieux d'activité biochimique intense**, d'échange et de dilution des flux latéraux provenant de l'amont. Ainsi, il semble primordial de **s'assurer que les transferts latéraux puissent transiter par ces zones** et ainsi bénéficier des opportunités de dissipations qu'elles offrent, en évitant leur court-circuit.

### 3.2.2. Pratiques agricoles

Un autre moyen de diminuer les transferts latéraux de pesticides consiste à mettre en œuvre des mesures au niveau des pratiques agricoles.

Pour ce qui est des pratiques de limitation des transferts dans la parcelle, autant l'effet de **l'enherbement des parcelles viticoles** a été démontré pour limiter le ruissellement, autant nous ne disposons pas de références permettant de déterminer si cette pratique pourrait s'avérer positive ou négative quant aux transferts latéraux. D'une part, l'enherbement favorise l'infiltration, ce qui, comme nous l'avons montré dans le Chapitre III, risque d'augmenter les volumes d'écoulements latéraux, et donc les flux de pesticides. L'enherbement a également un effet sur la rétention hydrique du sol, dont l'impact sur l'écoulement latéral est difficile à déterminer. En effet, d'un côté, il génère une augmentation de sa capacité de rétention non-saturée, ce qui implique un taux d'humidité supérieur à pression hydrique égale, donc une diminution des seuils de déclenchement des écoulements latéraux, ce qui pourrait ainsi potentiellement augmenter les flux latéraux de pesticides. En revanche, d'un autre côté, il augmente sa capacité de rétention à saturation en augmentant sa porosité, ce qui pourrait augmenter la porosité globale du sol, et donc le seuil de déclenchement des écoulements latéraux. D'autre part, l'enherbement pourrait augmenter l'évapotranspiration, ce qui implique une diminution de l'écoulement latéral, et donc potentiellement de son transfert, comme le montrent nos résultats ainsi que plusieurs études en hydrologie des versants (Keim *et al.*, 2006; Graham et McDonnell, 2010; Jencso et McGlynn, 2011; Peters et

Aulenbach, 2011). Enfin, l'enherbement permet un enrichissement du sol en matière organique, ce qui améliore généralement ses capacités d'adsorption et de dégradation des pesticides, mais implique aussi une structuration plus forte du sol, donc une augmentation possible de la macroporosité et, par conséquent, des transferts préférentiels.

Pour ce qui est des pratiques de raisonnement des traitements phytosanitaires, nos résultats ont montré qu'un levier direct de diminution du transfert latéral consiste, comme pour le ruissellement, en **l'espacement temporel entre l'application de pesticides et les premiers évènements d'écoulements latéraux**. Plus cette durée est longue, plus les flux latéraux sont faibles. On rappelle que dans le cas du site étudié, en conditions initiales de sol sec, nous avons montré que seules les pluies de volume supérieur à 20 mm génèrent des écoulements latéraux, et que ce seuil diminue inversement au degré d'humidité. Couplé aux prévisions météorologiques, ce genre de critère pourrait offrir un outil d'aide à la décision dans la gestion des traitements.

Enfin, le dernier levier que nous pouvons identifier à partir de nos résultats réside dans **le choix des pesticides appliqués**. En effet, les résultats du suivi en conditions agricoles réelles ainsi que du traçage montrent que le transfert latéral reste très dépendant des propriétés des substances. En particulier, le traçage a montré que la dégradation jouait un rôle majeur sur les exportations latérales à long terme : l'usage de molécules peu rémanentes devrait donc permettre une bonne dissipation des flux latéraux. De plus, comme l'ont montré le traçage et le suivi en conditions réelles, la capacité d'adsorption des pesticides par le sol, si elle est élevée, semble permettre une atténuation des concentrations maximales observées, en particulier pour les premiers évènements suivant une application.

# 4. Perspectives de recherche sur les transferts latéraux

Cette partie présente les perspectives de recherches qui nous semblent les plus intéressantes au vu des résultats obtenus lors de nos travaux à trois niveaux. Le premier niveau concerne les études complémentaires pouvant être développées à partir des données déjà acquises, mais que nous n'avons pas eu l'opportunité de développer dans le cadre de ces années de thèse, principalement par manque de temps. Le deuxième niveau explore les perspectives de travaux de terrain complémentaires impliquant l'instrumentation en place sur le site d'étude, qui permettraient de consolider ou d'enrichir les résultats déjà obtenus. Enfin, le troisième niveau examine les perspectives plus larges sur l'étude des transferts latéraux de pesticides en proche surface.

## 4.1. Perspectives mettant en jeu les données déjà acquises

Dans ce manuscrit, nous avons évoqué un certain nombre de fois la qualité des mesures générées par notre instrumentation. L'évaluation de l'incertitude des données issues de ces mesures et le calcul de l'incertitude globale de nos résultats constitue une excellente piste d'amélioration de la qualité et de valorisation de celles-ci. D'un point de vue métrologique, l'ensemble des outils que nous avons mis en œuvre permettent une telle évaluation. Du point de vue de la chimie analytique, les méthodes utilisées offrent également une caractérisation poussée de l'incertitude. Enfin, les différentes corrections, qu'elles soient des interpolations, des extrapolations ou des calages, appliquées lors du traitement des données, sont tout à fait compatibles avec cette démarche.

Le travail de modélisation proposé dans la seconde partie du Chapitre IV de ce manuscrit est une première approche, et a vocation à être développé. Plusieurs pistes ont été évoquées, que nous rappelons ici, et la plupart ont été initiées, mais leur avancement n'a pas permis de les intégrer dans ce manuscrit. La première piste correspond à la validation de la projection bidimensionnelle du traçage : il s'agit de vérifier, pour un même formalisme mathématique de représentation des écoulements et des transferts, mais à description géométrique identique à la réalité, **si la simulation en 3D permet d'obtenir des résultats identiques à la projection 2D**. Trois points nous paraissent importants à vérifier ici : les flux d'eau et de bromure dans la tranchée, les hypothèses concernant l'effet de dilution des concentrations de la tranchée d'injection, et les effets de rabattement de nappe de la tranchée d'interception, pouvant générer la convergence d'écoulements transversaux (perpendiculaires à la pente) vers celle-ci, et qui ne se produisent pas en 2D.

La seconde piste a déjà été entamée via des essais préliminaires de modélisation à l'aide **d'un** modèle à double perméabilité, qui ont montré que le recours à un tel modèle constitue une perspective intéressante pour mieux représenter les deux composantes du transfert observées. En particulier, faire appel à un calage des très nombreux paramètres (dont beaucoup ne sont pas mesurables) nécessaires au modèle à double perméabilité, pour optimiser la réponse du flux simulé de bromure, semble constituer une approche pertinente.

La troisième piste, de notre point de vue, serait de **modéliser une durée plus longue du transfert des pesticides,** afin de tester nos hypothèses portant sur le comportement à plus long terme des deux pesticides simulés précédemment. Cependant, cette piste demande que les deux premières pistes aient déjà été explorées, et qu'elles offrent des bases solides en matière de modélisation de la réponse hydrique.

## 4.2. Perspectives mettant en jeu l'instrumentation mise en œuvre

Les données acquises lors des suivis en conditions agricoles réelles concernent deux années culturales, dont la deuxième est tronquée puisqu'elle n'inclue pas la saison humide consécutive. Nos observations se basent donc sur une base de données temporellement limitée. L'acquisition de données supplémentaires par d'autres suivis en conditions agricoles réelles permettrait de consolider et d'enrichir nos résultats en appréhendant mieux la variabilité interannuelle de ce processus.

Les résultats ayant trait aux facteurs clés contrôlant le transfert latéral des pesticides pourraient aussi être potentiellement confortés en ayant **recours au suivi d'autres substances, aux caractéristiques physico-chimiques différentes** de celle suivies lors de ces travaux de thèse. On peut, par exemple, envisager de comparer des molécules de coefficients d'adsorption très proches et de demi-vie de dégradation très différentes. De la même manière, et comme relevé dans l'analyse des limites de nos travaux, **la caractérisation de leur dégradation** dans les différents horizons de sols du site permettrait d'augmenter la fiabilité de nos analyses portant sur les facteurs clés du transfert latéral. Dans ce sens, il serait alors tout à fait possible de ré-analyser les résultats que nous avons obtenus au regard de ces nouvelles données.

Un aspect que nous n'avons que très peu évoqué concerne **les métabolites**. Assez peu d'études s'attachent à caractériser leur devenir alors qu'il est clair qu'il s'agit d'une problématique indispensable à traiter. Un exemple assez frappant que nous avons expérimenté sur notre site, en parallèle de la thèse, est le cas du norflurazon, un herbicide interdit depuis 2004, et de son métabolite, le norflurazon-desméthyl. En effet, en plus des molécules des suivis et du traçage, quelques échantillons ont été analysés à titre exploratoire pour une plus large gamme de substances, incluant ces deux molécules. Les résultats ont montré une concentration moyenne en norflurazon dans l'écoulement latéral entre 0,1 et 1 µg.L-1, contre 3 à 7 µg.L-1 pour le norflurazon-desméthyl. Malgré l'absence d'utilisation du norflurazon depuis plus de dix ans, ses concentrations dans le sol restent élevées, et les concentrations de son métabolite sont 3 à 70 fois

plus élevées et atteignent des valeurs que l'on peut considérer comme très fortes. Il est important de noter que, par ailleurs, les connaissances liées à ce métabolite sont très limitées, qu'il s'agisse de son devenir ou de sa toxicité (voir page PPDB (2006) dédiée à cette substance, ou encore les travaux de Kim Tiam *et al.* (2014) sur cette molécule dans le bassin versant de la Morcille). Ce constat peut être étendu à un grand nombre des métabolites des pesticides : leur caractérisation globale en elle-même constitue un défi majeur qui doit être relevé pour mieux cerner à la fois leur toxicité, réactivité et mobilité, ce qui inclut donc la caractérisation de leur comportement, en lien avec leur molécule mère, vis-à-vis du transfert latéral.

En lien avec la modélisation, une expérimentation de caractérisation du comportement hydraulique du sol en amont de la tranchée d'interception offrirait une aide précieuse pour le calage des paramètres hydrodynamiques des horizons du site. Le cas classique d'**un traçage en régime hydraulique permanent**, forcé par arrosage de la surface du sol en amont de la tranchée d'interception, offrirait des conditions hydriques idéales pour mieux comprendre le comportement de l'écoulement latéral.

#### 4.3. Autres perspectives

Le Chapitre I nous a permis de cerner les contextes lacunaires vis-à-vis des transferts latéraux de pesticides en proche surface. Si l'on se cantonne au bassin versant de la Morcille, **répéter notre étude sur un site représentatif des sols sableux sur altérite (UCS 1)** constituerait déjà une perspective intéressante. L'enjeu lié à cette perspective est d'autant plus important que la bibliographie semble montrer que les cas de versants à rupture de perméabilité en proche surface de type socle sont largement plus représentés que ceux pour lesquels la rupture de perméabilité correspond à un horizon argileux, même si ceux-ci semblent assez présents en Australie, d'après Hardie *et al.* (2012). Un travail initial de repérage et de caractérisation de l'hétérogénéité du socle est nécessaire afin d'identifier une zone d'étude où : 1) le socle soit peu profond, de l'ordre du mètre au maximum, 2) la topographie de l'interface entre le sol et le socle soit pentue et suffisamment homogène pour mettre en place une tranchée. Toutefois, la mise en place d'une tranchée similaire à celle développée lors de ces travaux nécessiterait certainement l'usage d'outils mécaniques conséquents (mini pelle, perforateur).

Parmi les hypothèses que nous avons émises dans la partie précédente, traitant des implications opérationnelles de nos résultats, **figure l'effet potentiel de l'enherbement sur les transferts latéraux de pesticides en proche surface**. L'étude de cet effet semble être une perspective qui présenterait de fortes potentialités opérationnelles, en particulier en complément de la recherche de mesures de gestion favorisant l'infiltration sur les parcelles pour diminuer les exportations par ruissellement. Son effet sur le déclenchement des écoulements latéraux, par modification des propriétés de rétention hydrique du sol, mais aussi par modification de la demande hydrique, reste à déterminer, de même que son impact sur l'amélioration de la capacité d'adsorption et de dégradation des pesticides dans le sol par augmentation de son taux de matière organique.

Discussion générale et conclusions

# Références bibliographiques

Allaire, S.E., Roulier, S., Cessna, A.J., 2009. Quantifying preferential flow in soils: A review of different techniques. Journal of Hydrology (378), pp. 179-204.

Alletto, L., Coquet, Y., Benoit, P., Heddadj, D., Barriuso, E., 2010. Tillage management effects on pesticide fate in soils. A review. Agronomy for Sustainable Development (30), pp. 367-400.

Anderson, A.E., Weiler, M., Alila, Y., Hudson, R.O., 2009a. Dye staining and excavation of a lateral preferential flow network. Hydrology and Earth System Sciences (13), pp. 935-944.

Anderson, A.E., Weiler, M., Alila, Y., Hudson, R.O., 2009b. Subsurface flow velocities in a hillslope with lateral preferential flow. Water Resources Research (45).

Anderson, M.G., Burt, T.P., 1977. Automatic monitoring of soil-moisture conditions in a hillslope spur and hollow. Journal of Hydrology (33), pp. 27-36.

Anderson, M.G., Kneale, P.E., 1980. Topography and Hillslope Soil-Water Relationships in a Catchment of Low Relief. Journal of Hydrology (47), pp. 115-128.

Anderson, M.G., Kneale, P.E., 1982. The Influence of Low-Angled Topography on Hillslope Soil-Water Convergence and Stream Discharge. Journal of Hydrology (57), pp. 65-80.

Andreux, F., Schiavon, M., Munier-Lamy, C., Mansour, M., Scheunert, I., 1995. The factors affecting the movements, reactions and biotransformations of xenobiotics. Dans: P. M. Huang, J. Berthelin, Jean-Marc Bollag, McGill, W.B. (Eds.), Environmental Impacts of Soil Component Interactions: Land Quality, Natural and Anthropogenic Organics. CRC Press, pp. 383-408.

Ankeny, M.D., Ahmed, M., Kaspar, T.C., Horton, R., 1991. Simple Field Method for Determining Unsaturated Hydraulic Conductivity. Soil Science Society of America Journal (55), pp. 467-470.

Bach, M., Huber, A., Frede, H.G., 2001. Input pathways and river load of pesticides in Germany-a national scale modeling assessment. Water Sci Technol (43), pp. 261-268.

Bear, J., 1972. Dynamics of Fluid in Porous Media. Elsevier, New York, NY.

Benoit, P., Barriuso, E., Vidon, P., 2000. Isoproturon movement and dissipation in undisturbed soil cores from a grassed buffer strip. Agronomie (20), pp. 297-307.

Bertrand-Krajewski, J.-L., Laplace, D., Joannis, D., Chebbo, G., 2000. Mesures en hydrologie urbaine et assainissement. Tec et Doc, Paris.

Betson, R.P., 1964. What is watershed runoff? Journal of Geophysical Research (69), pp. 1541-1552.

Beven, K., 1977. Hillslope hydrographs by the finite element method. Earth Surface Processes (2), pp. 13-28.

Beven, K., 1978. The hydrological response of headwater and sideslope areas. Hydrological Sciences Bulletin (23), pp. 419-437.

Beven, K., 1981. Kinematic Subsurface Stormflow. Water Resources Research (17), pp. 1419-1424.

Beven, K., Germann, P., 1982. Macropores and Water-Flow in Soils. Water Resources Research (18), pp. 1311-1325.

Beven, K., Germann, P., 2013. Macropores and water flow in soils revisited. Water Resources Research (49), pp. 3071-3092.
Beven, K.J., Kirkby, M.J., 1979. A physically based, variable contributing area model of basin hydrology. Hydrological Sciences Bulletin (24), pp. 43-69.

Bishop, K., Seibert, J., Köhler, S., Laudon, H., 2004. Resolving the Double Paradox of rapidly mobilized old water with highly variable responses in runoff chemistry. Hydrological Processes (18), pp. 185-189.

Blume, T., Zehe, E., Bronstert, A., 2009. Use of soil moisture dynamics and patterns at different spatio-temporal scales for the investigation of subsurface flow processes. Hydrol. Earth Syst. Sci. (13), pp. 1215-1233.

Boivin, A., Margoum, C., Guillemain, C., Ball, N., Carluer, N., Gril, J.-J., Gouy, V., 2007. Water and pesticide transport dynamic in a grass buffer strip. WAPO : International Conference on WAter POllution in natural POrous media at different scales. Assessment of fate, impact and indicators, Barcelone.

Bonell, M., 1998. Selected challenges in runoff generation research in forests from the hillslope to headwater drainage basin scale. Journal of the American Water Resources Association (34), pp. 765-785.

Bosch, D.D., Hubbard, R.K., Leonard, R.A., Hicks, D.W., 1999. Tracer studies of subsurface flow patterns in a sandy loam profile. Transactions of the ASAE (42), pp. 337-349.

Bosch, D.D., Hubbard, R.K., West, L.T., Lowrance, R.R., 1994. Subsurface Flow Patterns in a Riparian Buffer System. Transactions of the ASAE (37), pp. 1783-1790.

Bosch, D.D., Truman, C.C., Potter, T.L., West, L.T., Strickland, T.C., Hubbard, R.K., 2012. Tillage and slope position impact on field-scale hydrologic processes in the South Atlantic Coastal Plain. Agricultural Water Management (111), pp. 40-52.

Brammer, D.D., McDonnell, J.J., Kendall, C., Rowe, L.K., 1995. Controls on the downslope evolution of water, solutes and isotopes in a steep forested hillslope. EOS, Transactions of the American Geophysical Union (76(46)), pp. 268-268.

BRGM, 1982. Carte géologique de la France à 1/50 000, Beaujeu.

Brown, C.D., Hodgkinson, R.A., Rose, D.A., Syers, J.K., Wilcockson, S.J., 1995. Movement of pesticides to surface waters from a heavy clay soil. Pesticide Science (43), pp. 131-140.

Brown, C.D., van Beinum, W., 2009. Pesticide transport via sub-surface drains in Europe. Environ Pollut (157), pp. 3314-3324.

Burns, D.A., McDonnell, J.J., Hooper, R.P., Peters, N.E., Freer, J.E., Kendall, C., Beven, K., 2001. Quantifying contributions to storm runoff through end-member mixing analysis and hydrologic measurements at the Panola Mountain Research Watershed (Georgia, USA). Hydrological Processes (15), pp. 1903-1924.

Burns, D.A., Plummer, L.N., McDonnell, J.J., Busenberg, E., Casile, G.C., Kendall, C., Hooper, R.P., Freer, J.E., Peters, N.E., Beven, K., Schlosser, P., 2003. The Geochemical Evolution of Riparian Ground Water in a Forested Piedmont Catchment. Ground Water (41), pp. 913-925.

Buttle, J.M., McDonald, D.J., 2002. Coupled vertical and lateral preferential flow on a forested slope. Water Resources Research (38).

Calvet, R., 2005. Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales. Éditions France agricole, Paris. Chamberlin, T.W., 1972. Interflow in the mountainous forest soils of coastal British Columbia. Mountain Geomorphology: Geomorphological Processes in the Canadian Cordillera, B.C. Geogr. Ser., no., 14, Tantalus Research Ltd., Vancouver, B.C.

Ciglasch, H., Amelung, W., Totrakool, S., Kaupenjohann, M., 2005. Water flow patterns and pesticide fluxes in an upland soil in northern Thailand. European Journal of Soil Science (56), pp. 765-777.

Coquet, Y., Boucher, A., Labat, C., Vachier, P., Roger-Estrade, J., 2000. Caractérisation hydrodynamique des sols à l'aide de l'infiltromètre à disques. Aspects théoriques et pratiques. Etude et gestion des sols (7), pp. 7-24.

Dabrowski, J.M., Peall, S.K.C., Reinecke, A.J., Liess, M., Schulz, R., 2002. Runoff-related pesticide input into the Lourens River, South Africa: basic data for exposure assessment and risk mitigation at the catchment scale. Water, Air, and Soil Pollution (135), pp. 265-283.

Dagès, C., 2006. Analyse et modélisation de l'influence de réseaux de fossés sur les échanges surface-souterrain en bassin versant méditerranéen. Thèse. Montpellier 2, 243 p.

Darcy, H., 1856. Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon. Dalmont, Paris.

Davenport, R.W., 1946. Appendix A from Transactions of the American Geophysical Union. American Geophysical Union, Washington, D. C ,.

Dollinger, J., Dagès, C., Bailly, J.-S., Lagacherie, P., Voltz, M., 2015. Managing ditches for agroecological engineering of landscape. A review. Agronomy for Sustainable Development (35), pp. 999-1020.

Dollinger, J., Dages, C., Bailly, J., Lagacherie, P., Voltz, M., 2014. Synthèse bibliographique des différentes fonctions des réseaux de fossés aux échelles du fossé élémentaire et du réseau. Inra, O. (Ed.), 54 p.

Dousset, S., 2005. Etude du transfert de pesticides dans les sols. Exemple de divers herbicides organiques de synthèse et d'un produit minéral : le cuivre. Thèse d'Habilitation à Diriger des Recherches. Université de Bourgogne.

Dousset, S., Thévenot, M., Schrack, D., Gouy, V., Carluer, N., 2010. Effect of grass cover on water and pesticide transport through undisturbed soil columns, comparison with field study (Morcille watershed, Beaujolais). Environ Pollut (158), pp. 2446-2453.

Dunne, T., Black, R.D., 1970a. An Experimental Investigation of Runoff Production in Permeable Soils. Water Resources Research (6), pp. 478-490.

Dunne, T., Black, R.D., 1970b. Partial Area Contributions to Storm Runoff in a Small New England Watershed. Water Resources Research (6), pp. 1296-1311.

Dutremble, C., 2014. Expérimentation et suivi pour la caractérisation des écoulements et des flux de produits phytosanitaires dans une parcelle de vigne. Licence Professionnelle. Université Lumière Lyon 2, 56 p.

Elsenbeer, H., Lorieri, D., Bonell, M., 1995. Mixing Model Approaches to Estimate Storm Flow Sources in an Overland Flow-Dominated Tropical Rain-Forest Catchment. Water Resources Research (31), pp. 2267-2278.

Escot, G., 2005. Contribution à l'évaluation des potentialités de transfert des phytosanitaires vers les eaux de surface sur un petit bassin fortement anthropisé, à travers l'intégration de l'ensemble des voies de circulation superficielles d'origine anthropique (fossés, chemins, buses) au sein du Système d'Information Géographique existant. Master 1. Université Jean Moulin Lyon 3.

European Commission, 2009. Regulation (EC) No. 1107/2009 of the European Parliament and of the Council of 21 October 2009 concerning the placing of plant protection products on the market and repealing Council Directives 79/117/EEC and 91/414/EEC. Commission, E. (Ed.). Official J. Eur. Union L.

Expertise scientifique collective INRA - Cemagref, 2005. Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et en limiter les impacts environnementaux. 902 p.

Flury, M., 1996. Experimental Evidence of Transport of Pesticides through Field Soils—A Review. J Environ Qual (25).

Freer, J., McDonnell, J., Beven, K.J., Brammer, D., Burns, D., Hooper, R.P., Kendal, C., 1997. Topographic controls on subsurface storm flow at the hillslope scale for two hydrologically distinct small catchments. Hydrological Processes (11), pp. 1347-1352.

Freer, J., McDonnell, J.J., Beven, K.J., Peters, N.E., Burns, D.A., Hooper, R.P., Aulenbach, B., Kendall, C., 2002. The role of bedrock topography on subsurface storm flow. Water Resources Research (38).

Frésard, F., 2010. Cartographie des sols d'un petit bassin versant en Beaujolais viticole, en appui à l'évaluation du risque de contamination des eaux par les pesticides. Master 2. Université de Franche Compté, 60 p.

Gabrielli, C.P., McDonnell, J.J., Jarvis, W.T., 2012. The role of bedrock groundwater in rainfallrunoff response at hillslope and catchment scales. Journal of Hydrology (450), pp. 117-133.

Gerke, H.H., van Genuchten, M.T., 1993a. A dual-porosity model for simulating the preferential movement of water and solutes in structured porous media. Water Resources Research (29), pp. 305-319.

Gerke, H.H., van Genuchten, M.T., 1993b. Evaluation of a first-order water transfer term for variably saturated dual-porosity flow models. Water Resources Research (29), pp. 1225-1238.

Gerke, H.H., van Genuchten, M.T., 1996. Macroscopic representation of structural geometry for simulating water and solute movement in dual-porosity media. Advances in Water Resources (19), pp. 343-357.

Gil, Y., Sinfort, C., 2005. Emission of pesticides to the air during sprayer application: A bibliographic review. Atmospheric Environment (39), pp. 5183-5193.

Gimenez, A., 2015. Caractérisation de la rétention de pesticides dans différents horizons d'un sol viticole du Beaujolais. Master 1. Université Claude Bernard Lyon 1, 41 p.

Giraud, R., 2009. Développements méthodologiques pour l'enrichissement et la validation d'une base d'information sur les sols en Beaujolais viticole. Master 2. Université de Rennes 1, 32 p.

Gish, T.J., Shirmohammadi, A., 1991. Preferential flow, Proceedings of the National Symposium, 16-17 Dec. 1991, Chicago, IL. American Society of Agricultural Engineering, St Joseph, Michigan, 408 p.

Gouy, V., Peyrard, X., Liger, L., 2015. Evaluation de l'efficacité vis-à-vis du ruissellement de surface et des transferts latéraux dans le sol de différentes options de gestion utilisant (ou non) un couvert enherbé. Application en vue de limiter la contamination des eaux par les pesticides dans le contexte du Beaujolais viticole de coteaux. Convention de partenariat Irstea – Agence de l'Eau RM&C n°2011 0816, fiche action n°36. 129 p.

Graham, C.B., McDonnell, J.J., 2010. Hillslope threshold response to rainfall: (2) Development and use of a macroscale model. Journal of Hydrology (393), pp. 77-93.

Graham, C.B., Woods, R.A., McDonnell, J.J., 2010. Hillslope threshold response to rainfall: (1) A field based forensic approach. Journal of Hydrology (393), pp. 65-76.

Gutierrez, A., Baran, N., 2009. Long-term transfer of diffuse pollution at catchment scale: Respective roles of soil, and the unsaturated and saturated zones (Brévilles, France). Journal of Hydrology (369), pp. 381-391.

Hardie, M.A., Doyle, R.B., Cotching, W.E., Lisson, S., 2012. Subsurface lateral flow in texturecontrast (duplex) soils and catchments with shallow bedrock. Applied and Environmental Soil Science (2012), p. 10.

Harr, R.D., 1977. Water Flux in Soil and Subsoil on a Steep Forested Slope. Journal of Hydrology (33), pp. 37-58.

Hewlett, J.D., 1961. Soil moisture as a source of base flow from steep mountain watersheds. South-eastern Forest Expt. Sta. Paper.

Hewlett, J.D., Hibbert, A.R., 1963. Moisture and energy conditions within a sloping soil mass during drainage. Journal of Geophysical Research (68), pp. 1081-1087.

Hewlett, J.D., Nutter, W.L., 1970. The varying source area of streamflow from upland basins. Proc. Am. Soc. Civ. Eng., Syrup. on Interdisciplinary Aspects of Watershed Management, New York, N.Y., pp. 65-83.

Hill, D.E., Parlange, J.-Y., 1972. Wetting Front Instability in Layered Soils. Soil Science Society of America Journal (36).

Hooper, R.P., 2001. Applying the scientific method to small catchment studies: A review of the Panola Mountain experience. Hydrological Processes (15), pp. 2039-2050.

Hopp, L., McDonnell, J.J., 2009. Connectivity at the hillslope scale: Identifying interactions between storm size, bedrock permeability, slope angle and soil depth. Journal of Hydrology (376), pp. 378-391.

Hopp, L., McDonnell, J.J., 2011. Examining the role of throughfall patterns on subsurface stormflow generation. Journal of Hydrology (409), pp. 460-471.

Horton, R.E., 1933. The Rôle of infiltration in the hydrologic cycle. Eos, Transactions American Geophysical Union (14), pp. 446-460.

Horton, R.E., 1945. Erosional development of streams and their drainage basins: Hydrophysical approach to quantitative morphology. Geol. Soc. America Bull. (56), pp. 275-370.

Hursh, C.R., 1936. Storm water and absorption. Transactions of the American Geophysical Union, pt 2, pp. 301-302.

Hutchinson, D.G., Moore, R.D., 2000. Throughflow variability on a forested hillslope underlain by compacted glacial till. Hydrological Processes (14), pp. 1751-1766.

Ineris, 2012. Base de données substances actives SIRIS-Pesticides 2012. Ineris.

Jarvis, N., 1994. The MACRO model (Version 3.1). Technical description and sample simulations. Reports & Dissertations (19), Departement of Soil Science, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala.

Jarvis, N.J., 2007. A review of non-equilibrium water flow and solute transport in soil macropores: principles, controlling factors and consequences for water quality. European Journal of Soil Science (58), pp. 523-546.

Jencso, K.G., McGlynn, B.L., 2011. Hierarchical controls on runoff generation: Topographically driven hydrologic connectivity, geology, and vegetation. Water Resources Research (47), pp. n/a-n/a.

Johnson, A.C., Haria, A.H., Bhardwaj, C.L., Williams, R.J., Walker, A., 1996. Preferential flow pathways and their capacity to transport isoproturon in a structured clay soil. Pesticide Science (48), pp. 225-237.

Jones, A., 1971. Soil Piping and Stream Channel Initiation. Water Resources Research (7), pp. 602-610.

Jones, J.A.A., 1987. The effects of soil piping on contributing areas and erosion patterns. Earth Surface Processes and Landforms (12), pp. 229-248.

Jones, J.A.A., 2010. Soil piping and catchment response. Hydrological Processes (24), pp. 1548-1566.

Kahl, G., Ingwersen, J., Nutniyom, P., Totrakool, S., Pansombat, K., Thavornyutikarn, P., Streck, T., 2007. Micro-trench experiments on interflow and lateral pesticide transport in a sloped soil in northern Thailand. J Environ Qual (36), pp. 1205-1216.

Kahl, G., Ingwersen, J., Nutniyom, P., Totrakool, S., Pansombat, K., Thavornyutikarn, P., Streck, T., 2008. Loss of pesticides from a litchi orchard to an adjacent stream in northern Thailand. European Journal of Soil Science (59), pp. 71-81.

Katsuyama, M., Ohte, N., Kabeya, N., 2005. Effects of bedrock permeability on hillslope and riparian groundwater dynamics in a weathered granite catchment. Water Resources Research (41).

Keim, R.F., Meerveld, H.J.T.V., McDonnell, J.J., 2006. A virtual experiment on the effects of evaporation and intensity smoothing by canopy interception on subsurface stormflow generation. Journal of Hydrology (327), pp. 352-364.

Kendall, K.A., Shanley, J.B., McDonnell, J.J., 1999. A hydrometric and geochemical approach to test the transmissivity feedback hypothesis during snowmelt. Journal of Hydrology (219), pp. 188-205.

Kim Tiam, S., Libert, X., Morin, S., Gonzalez, P., Feurtet-Mazel, A., Mazzella, N., 2014. Single and mixture effects of pesticides and a degradation product on fluvial biofilms. Environmental Monitoring and Assessment (186), pp. 3931-3939.

Kirkby, M.J., Chorley, R.J., 1967. THROUGHFLOW, OVERLAND FLOW AND EROSION. International Association of Scientific Hydrology. Bulletin (12), pp. 5-21.

Kladivko, E.J., Brown, L.C., Baker, J.L., 2001. Pesticide Transport to Subsurface Tile Drains in Humid Regions of North America. Critical Reviews in Environmental Science and Technology (31), pp. 1-62.

Kwon, J.W., Armbrust, K.L., Grey, T.L., 2004. Hydrolysis and photolysis of flumioxazin in aqueous buffer solutions. Pest Management Science (60), pp. 939-943.

Lacas, J.G., 2005. Processus de dissipation des produits phytosanitaires dans les zones tampons enherbées. Thèse. Université de Montpellier 2, 310 p.

Lacas, J.G., Voltz, M., Gouy, V., Carluer, N., Gril, J.J., 2005. Using grassed strips to limit pesticide transfer to surface water: a review. Agronomy for Sustainable Development (25), pp. 253-266.

Lassabatère, L., Angulo-Jaramillo, R., Soria Ugalde, J.M., Cuenca, R., Braud, I., Haverkamp, R., 2006. Beerkan Estimation of Soil Transfer Parameters through Infiltration Experiments—BEST. Soil Science Society of America Journal (70).

Le Bissonnais, Y., Benkhadra, H., Gallien, E., Eimberck, M., Fox, D., Martin, P., Douyer, C., Ligneau, L., Ouvry, J.F., 1996. Runoff and interrill erosion on silty loamy soils: analysis of scale transfer from m2 to small cultivated catchments. Geomorphologie. Relief, Processus, Environnement (3), pp. 51-64.

Le Dréau, M., Chaumot, A., Foulquier, A., François, A., Geffard, O., Margoum, C., Pesce, S., Gouy, V., Mazzella, N., 2015. Outils intégratifs pour évaluer l'impact des pratiques phytosanitaires sur les cours d'eau. Innovations Agronomiques (46), pp. 51-61.

Leaney, F.W., Smettem, K.R.J., Chittleborough, D.J., 1993. Estimating the contribution of preferential flow to subsurface runoff from a hillslope using deuterium and chloride. Journal of Hydrology (147), pp. 83-103.

Lehman, O.R., Ahuja, L.R., 1985. Interflow of water and tracer chemical on sloping field plots with exposed seepage faces. Journal of Hydrology (76), pp. 307-317.

Louchart, X., Voltz, M., Andrieux, P., Moussa, R., 2001. Herbicide transport to surface waters at field and watershed scales in a Mediterranean vineyard area. J Environ Qual (30), pp. 982-991.

Margoum, C., 2003. Contribution à l'étude du devenir des produits phytosanitaires lors d'écoulements dans les fossés : caractérisation physico-chimique et hydrodynamique. Thèse. Université Joseph Fourier Grenoble I.

Margoum, C., Guillemain, C., Biaudet, H., Lepot, B., 2011. Stabilité des substances organiques dans les échantillons d'eau entre le prélèvement et la prise en charge analytique. Etat de l'art et exemples d'études. Cemagref, Ineris, 40 p.

McCord, J.T., Stephens, D.B., 1987. Lateral moisture flow beneath a sandy hillslope without an apparent impeding layer. Hydrological Processes (1), pp. 225-238.

McDaniel, P.A., Regan, M.P., Brooks, E., Boll, J., Bamdt, S., Falen, A., Young, S.K., Hammel, J.E., 2008. Linking fragipans, perched water tables, and catchment-scale hydrological processes. Catena (73), pp. 166-173.

Mcdonnell, J.J., 1990. A Rationale for Old Water Discharge through Macropores in a Steep, Humid Catchment. Water Resources Research (26), pp. 2821-2832.

McDonnell, J.J., Freer, J., Hooper, R., Kendall, C., Burns, D., Beven, K., Peters, J., 1996. New method developed for studying flow on hillslopes. Eos, Transactions American Geophysical Union (77), pp. 465-472.

Mcdonnell, J.J., Owens, I.F., Stewart, M.K., 1991a. A Case-Study of Shallow Flow Paths in a Steep Zero-Order Basin. Water Resources Bulletin (27), pp. 679-685.

McDonnell, J.J., Stewart, M.K., Owens, I.F., 1991b. Effect of Catchment-Scale Subsurface Mixing on Stream Isotopic Response. Water Resources Research (27), pp. 3065-3073.

McGlynn, B.L., McDonnel, J.J., Brammer, D.D., 2002. A review of the evolving perceptual model of hillslope flowpaths at the Maimai catchments, New Zealand. Journal of Hydrology (257), pp. 1-26.

McIntosh, J., McDonnell, J.J., Peters, N.E., 1999. Tracer and hydrometric study of preferential flow in large undisturbed soil cores from the Georgia Piedmont, USA. Hydrological Processes (13), pp. 139-155.

Meinzer, O.E., 1942. Hydrology. Physics of the Earth. Vol. IX. New york and London: McGraw - Hill.

Meyer, G., 1995. Oscar E. Meinzer — father of modern groundwater hydrology in the United States. Hydrogeology Journal (3), pp. 76-78.

Montuelle, B., Dorigo, U., Berard, A., Volat, B., Bouchez, A., Tlili, A., Gouy, V., Pesce, S., 2010. The periphyton as a multimetric bioindicator for assessing the impact of land use on rivers: an overview of the ArdiSres-Morcille experimental watershed (France). Hydrobiologia (657), pp. 123-141.

Mosley, M.P., 1979. Streamflow generation in a forested watershed, New Zealand. Water Resources Research (15), pp. 795-806.

Mosley, M.P., 1982. Subsurface Flow Velocities through Selected Forest Soils, South Island, New-Zealand. Journal of Hydrology (55), pp. 65-92.

Mualem, Y., 1976. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. Water Resources Research (12), pp. 513-522.

Mulholland, P.J., Wilson, G.V., Jardine, P.M., 1990. Hydrogeochemical Response of a Forested Watershed to Storms: Effects of Preferential Flow Along Shallow and Deep Pathways. Water Resources Research (26), pp. 3021-3036.

Munoz, J.-F., 1992. Méthodologie d'étude des produits phytosanitaires. Etude d'un bassin versant viticole: l'Ardières (Beaujolais). Mise au point de méthodes analytiques de pesticides. Thèse. Université Claude Bernard de Lyon I, 165 p.

Newman, B.D., Campbell, A.R., Wilcox, B.P., 1998. Lateral subsurface flow pathways in a semiarid Ponderosa pine hillslope. Water Resources Research (34), pp. 3485-3496.

NF T90-210, 2009. Qualité de l'Eau - Protocole d'Évaluation Initiale des Performances d'Une Méthode dans un Laboratoire, p. 43.

Noguchi, S., Tsuboyama, Y., Sidle, R.C., Hosoda, I., 1999. Morphological characteristics of macropores and the distribution of preferential flow pathways in a forested slope segment. Soil Science Society of America Journal (63), pp. 1413-1423.

OCDE, Test No. 106: Adsorption -- Desorption Using a Batch Equilibrium Method. Éditions OCDE.

Ogata, G., Richards, L.A., 1957. Water Content Changes Following Irrigation of Bare-Field Soil That is Protected from Evaporation. Soil Science Society of America Journal (21), pp. 355-356.

Orquevaux, M., 2010. Etude du bassin verant de la Morcille (Nord Beaujolais, 69) : synthèse de données et mise au point d'un schéma de fonctionnement tenant compte des dynamiques de concentration des pesticides et des métaux. Travail de fin d'études de l'Engees. Cemagref - Engees, 73 p.

Oswald, C.J., Richardson, M.C., Branfireun, B.A., 2011. Water storage dynamics and runoff response of a boreal Shield headwater catchment. Hydrological Processes (25), pp. 3042-3060.

Passeport, E., 2010. Efficiency of an artificial wetland and a forest buffer for pesticide pollution mitigation in a tile-drained agricultural watershed. Thèse. Université Pierre et Marie Curie, AgroParisTech.

Pearce, A.J., Stewart, M.K., Sklash, M.G., 1986. Storm Runoff Generation in Humid Headwater Catchments .1. Where Does the Water Come From. Water Resources Research (22), pp. 1263-1272.

Penna, D., Tromp-van Meerveld, H.J., Gobbi, A., Borga, M., Dalla Fontana, G., 2011. The influence of soil moisture on threshold runoff generation processes in an alpine headwater catchment. Hydrol. Earth Syst. Sci. (15), pp. 689-702.

Peters, D.L., Buttle, J.M., Taylor, C.H., Lazerte, B.D., 1995. Runoff Production in a Forested, Shallow Soil, Canadian Shield Basin. Water Resources Research (31), pp. 1291-1304.

Peters, N.E., Aulenbach, B.T., 2011. Water storage at the Panola Mountain Research Watershed, Georgia, USA. Hydrological Processes (25), pp. 3878-3889.

Peters, N.E., Freer, J., Aulenbach, B.T., 2003. Hydrological Dynamics of the Panola Mountain Research Watershed, Georgia. Ground Water (41), pp. 973-988.

Peyrard, X., Liger, L., Guillemain, C., Gouy, V., 2016. A trench study to assess transfer of pesticides in subsurface lateral flow for a soil with contrasting texture on a sloping vineyard in Beaujolais. Environ Sci Pollut Res Int (23), pp. 14-22.

Philip, J., 1968. The theory of absorption in aggregated media. Soil Research (6), pp. 1-19.

Phillips, J.D., 2004. Geogenesis, pedogenesis, and multiple causality in the formation of texturecontrast soils. Catena (58), pp. 275-295.

Potter, T.L., Bosch, D.D., Strickland, T.C., 2015. Tillage impact on herbicide loss by surface runoff and lateral subsurface flow. Science of The Total Environment (530), pp. 357-366.

PPDB, 2006. Pesticide Properties Database, Version 6. University of Hertfordshire, UK.

R Core Team, 2013. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.

Rabiet, M., Margoum, C., Gouy, V., Carluer, N., Coquery, M., 2010. Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment--effect of sampling frequency. Environ Pollut (158), pp. 737-748.

Radcliffe, D.E., Simunek, J., 2010. Soil Physics with HYDRUS. CRC-Press, Baton Rouge, LA.

Ragan, R.M., 1967. An experimental investigation of partial area contributions. Int. Ass. Sci. Hydrol. Proc. Berne Symposium.

Randriambololohasinirina, P., 2012. Caractérisation de la dissipation des pesticides dans les sols d'un bassin versant viticole du Beaujolais. Master. Université Pierre et Marie Curie, AgroParisTech, 42 p.

Reynolds, W.D., Elrick, D.E., 1991. Determination of Hydraulic Conductivity Using a Tension Infiltrometer. Soil Science Society of America Journal (55), pp. 633-639.

Richards, L.A., 1931. Capillary conduction of liquids through porous mediums. Journal of Applied Physics (1), pp. 318-333.

Ritsema, C.J., Oostindie, K., Stolte, J., 1996. Evaluation of vertical and lateral flow through agricultural loessial hillslopes using a two-dimensional computer simulation model. Hydrological Processes (10), pp. 1091-1105.

Sangchan, W., Hugenschmidt, C., Ingwersen, J., Schwadorf, K., Thavornyutikarn, P., Pansombat, K., Streck, T., 2012. Short-term dynamics of pesticide concentrations and loads in a river of an agricultural watershed in the outer tropics. Agriculture, Ecosystems & Environment (158), pp. 1-14.

Schafer, R.B., Caquet, T., Siimes, K., Mueller, R., Lagadic, L., Liess, M., 2007. Effects of pesticides on community structure and ecosystem functions in agricultural streams of three biogeographical regions in Europe. Sci Total Environ (382), pp. 272-285.

Schreck, E., 2008. Influence des modes d'entretien du sol en milieu viticole sur le transfert des pesticides vers les eaux d'infiltration : impact sur les lombriciens. Thèse. Toulouse 3, 300 p.

Schulz, R., 2004. Field studies on exposure, effects, and risk mitigation of aquatic nonpoint-source insecticide pollution: a review. J Environ Qual (33), pp. 419-448.

Shaw, J.N., Bosch, D.D., West, L.T., Truman, C.C., Radcliffe, D.E., 2001. Lateral flow in loamy to sandy Kandiudults of the Upper Coastal Plain of Georgia (USA). Geoderma (99), pp. 1-25.

Sidle, R.C., Tsuboyama, Y., Noguchi, S., Hosoda, I., Fujieda, M., Shimizu, T., 2000. Stormflow generation in steep forested headwaters: a linked hydrogeomorphic paradigm. Hydrological Processes (14), pp. 369-385.

Šimůnek, J., van Genuchten, M.T., 2008. Modeling Nonequilibrium Flow and Transport Processes Using HYDRUS All rights reserved. No part of this periodical may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording, or any information storage and retrieval system, without permission in writing from the publisher. Vadose Zone Journal (7).

Sklash, M.G., Stewart, M.K., Pearce, A.J., 1986. Storm Runoff Generation in Humid Headwater Catchments .2. A Case-Study of Hillslope and Low-Order Stream Response. Water Resources Research (22), pp. 1273-1282.

Smakhtin, V.U., 2002. Some early Russian studies of subsurface storm-flow processes. Hydrological Processes (16), pp. 2613-2620.

Smettem, K.R.J., Chittleborough, D.J., Richards, B.G., Leaney, F.W., 1991. The influence of macropores on runoff generation from a hillslope soil with a contrasting textural class. Journal of Hydrology (122), pp. 235-251.

Smith, K.A., Mullins, C.E., 1991. Soil Analysis: Physical Methods. New York.

Snyder, F.F., 1939. A conception of runoff-phenomena. Eos, Transactions American Geophysical Union (20), pp. 725-738.

SOeS, 2011. Les pesticides dans les cours d'eau français en 2009. 12 p.

SOeS, 2015. Les pesticides dans les cours d'eau français en 2013. 12 p.

Sposito, G., 1980. Derivation of the Freundlich Equation for Ion-Exchange Reactions in Soils. Soil Science Society of America Journal (44), pp. 652-654.

SRAE Rhône-Alpes, 1987. Bilan sur l'évolution de la qualité d'une rivière Beaujolaise : l'Ardières, affluent de la Saône. 27 p.

Swarowsky, A., Dahlgren, R.A., O'Geen, A.T., 2012. Linking Subsurface Lateral Flowpath Activity with Streamflow Characteristics in a Semiarid Headwater Catchment. Soil Science Society of America Journal (76), pp. 532-547.

Tang, J.L., Zhu, B., Wang, T., Cheng, X.Q., Gao, M.R., Lin, H.R., 2012a. Subsurface Flow Processes in Sloping Cropland of Purple Soil. Journal of Mountain Science (9), pp. 1-9.

Tang, X., Zhu, B., Katou, H., 2012b. A review of rapid transport of pesticides from sloping farmland to surface waters: processes and mitigation strategies. J Environ Sci (China) (24), pp. 351-361.

Tani, M., 1997. Runoff generation processes estimated from hydrological observations on a steep forested hillslope with a thin soil layer. Journal of Hydrology (200), pp. 84-109.

Terajima, T., Sakamoto, T., Shirai, T., 2000. Morphology, structure and flow phases in soil pipes developing in forested hillslopes underlain by a Quaternary sand-gravel formation, Hokkaido, northern main island in Japan. Hydrological Processes (14), pp. 713-726.

Tlili, A., Montuelle, B., Berard, A., Bouchez, A., 2011. Impact of chronic and acute pesticide exposures on periphyton communities. Sci Total Environ (409), pp. 2102-2113.

Toebes, C., Strand, D.D., 1964. On recession curves. 1. Recession equations. Journal of Hydrology, New Zealand (3), pp. 2-15.

Tournebize, J., Gramaglia, C., Birmant, F., Bouarfa, S., Chaumont, C., Vincent, B., 2012. Codesign of constructed watlands to mitigate pesticide pollution in a drained catch-basin: a solution to improve groundwater quality. Irrigation and Drainage (61), pp. 75-86.

Tromp-van Meerveld, H.J., McDonnell, J.J., 2006a. On the interrelations between topography, soil depth, soil moisture, transpiration rates and species distribution at the hillslope scale. Advances in Water Resources (29), pp. 293-310.

Tromp-van Meerveld, H.J., McDonnell, J.J., 2006b. Threshold relations in subsurface stormflow: 1. A 147-storm analysis of the Panola hillslope. Water Resources Research (42).

Tromp-van Meerveld, H.J., McDonnell, J.J., 2006c. Threshold relations in subsurface stormflow: 2. The fill and spill hypothesis. Water Resources Research (42).

Tromp-van Meerveld, H.J., Peters, N.E., McDonnell, J.J., 2007. Effect of bedrock permeability on subsurface stormflow and the water balance of a trenched hillslope at the Panola Mountain Research Watershed, Georgia, USA. Hydrological Processes (21), pp. 750-769.

Truman, C.C., Leonard, R.A., Johnson, A.W., 1998. Fenamiphos transport, transformation, and degradation in a highly weathered soil. Transactions of the ASAE (41), pp. 663-671.

Tsuboyama, Y., Sidle, R.C., Noguchi, S., Hosoda, I., 1994. Flow and Solute Transport through the Soil Matrix and Macropores of a Hillslope Segment. Water Resources Research (30), pp. 879-890.

Tsuboyama, Y., Sidle, R.C., Noguchi, S., Murakami, S., Shimizu, T., 2000. A zero-order basin—its contribution to catchment hydrology and internal hydrological processes. Hydrological Processes (14), pp. 387-401.

Tsukamoto, Y., 1961. An experiment of subsurface flow. Japanese Society Forestry Journal (43), pp. 61-68.

Uchida, T., Kosugi, K., Mizuyama, T., 2001. Effects of pipeflow on hydrological process and its relation to landslide: a review of pipeflow studies in forested headwater catchments. Hydrological Processes (15), pp. 2151-2174.

Uchida, T., Kosugi, K., Mizuyama, T., 2002. Effects of pipe flow and bedrock groundwater on runoff generation in a steep headwater catchment in Ashiu, central Japan. Water Resources Research (38).

Uchida, T., McDonnell, J.J., Asano, Y., 2006. Functional intercomparison of hillslopes and small catchments by examining water source, flowpath and mean residence time. Journal of Hydrology (327), pp. 627-642.

Uchida, T., Meerveld, I.T., McDonnell, J.J., 2005. The role of lateral pipe flow in hillslope runoff response: an intercomparison of non-linear hillslope response. Journal of Hydrology (311), pp. 117-133.

Vallée, R., 2015. Efficacité de zones tampons humides à réduire les teneurs en pesticides des eaux de drainage. Thèse. Université de Lorraine.

van't Woudt, B.D., 1954. On factors governing subsurface storm flow in volcanic ash soils, New Zealand. Eos, Transactions American Geophysical Union (35), pp. 136-144.

Van den Bogaert, R., 2011. Typologie des sols du bassin versant de la Morcille, caractérisation de leurs propriétés hydrauliques et test de confions de pédotransfert. Master 2. Université Pierre et Marie Curie, AgroParisTech, 55 p. Van Genuchten, M.T., 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. Soil Science Society of America Journal (44), pp. 892-898.

Van Hoorn, J.W., Van Der Molen, W.H., 1973. Drainage of sloping lands. Design and management of drainage system, pp. 329-339.

van Meerveld, H.J., Seibert, J., Peters, N.E., 2015. Hillslope-riparian-stream connectivity and flow directions at the Panola Mountain Research Watershed. Hydrological Processes (29), pp. 3556-3574.

Vogel, T., Cislerova, M., 1988. On the reliability of unsaturated hydraulic conductivity calculated from the moisture retention curve. Transport in Porous Media (3), pp. 1-15.

Wallach, R., Jortzick, C., 2008. Unstable finger-like flow in water-repellent soils during wetting and redistribution – The case of a point water source. Journal of Hydrology (351), pp. 26-41.

Wallach, R., Shabtai, R., 1992. Modeling Surface Runoff Contamination by Soil Chemicals under Transient Water Infiltration. Journal of Hydrology (132), pp. 263-281.

Wang, D.B., 2011. On the base flow recession at the Panola Mountain Research Watershed, Georgia, United States. Water Resources Research (47).

Ward, R.C., 1984. On the response to precipitation of headwater streams in humid areas. Journal of Hydrology (74), pp. 171-189.

Wauchope, R.D., 1978. Pesticide Content of Surface-Water Draining from Agricultural Fields -Review. J Environ Qual (7), pp. 459-472.

Webster, R., 1966. The measurement of soil water tension in the field. New Phytologist (65), pp. 249-258.

Weyman, D.R., 1973. Measurements of the downslope flow of water in a soil. Journal of Hydrology (20), pp. 267-288.

Whipkey, R.Z., 1965. Subsurface stormflow from forested slopes. International Association of Scientific Hydrology (10), pp. 74-85.

Willis, G.H., McDowell, L.L., 1982. Pesticides in agricultural runoff and their effects on downstream water quality. Environmental Toxicology and Chemistry (1), pp. 267-279.

Wilson, G.V., Jardine, P.M., Luxmoore, R.J., Zelazny, L.W., Lietzke, D.A., Todd, D.E., 1991. Hydrogeochemical processes controlling subsurface transport from an upper subcatchment of Walker Branch watershed during storm events. 1. Hydrologic transport processes. Journal of Hydrology (123), pp. 297-316.

Wind, G.P., 1968. Capillary conductivity data estimated by a simple method. Dans: Rijtema, P.E., Wassink, H. (Eds.), Water in the saturated zone. Vol. 1. Proceedings of the Wageningen symposium, Wageningen, the Netherlands. 19–23 June 1966. IASH, Gentbrugge, the Netherlands and UNESCO, Paris., pp. 181-191.

Woods, R.A., Rowe, L.K., 1996. The changing spatial variability of subsurface flow across a hillside. Journal of Hydrology, New Zealand (35), pp. 51-86.

# Annexe A. Typologie et caractéristiques principales des sols du bassin versant de la Morcille

Cette annexe se base très largement sur les travaux de Van den Bogaert (2011) et présente une description des trois types de sols (appelés Unités Cartographique de Sols, abrégé UCS) rencontrés sur le bassin versant de la Morcille. Chaque UCS peut être subdivisée en plusieurs types de sols, regroupés, appelés Unités Typologiques de Sols (UTS).

# 1. Sols sableux sur altérite (UCS 1)

Ces sols se développent sur le granite qui s'altère progressivement. Ils représentent 47 % de la surface du bassin versant. Les deux UTS dont est composé l'UCS 1 sont caractérisées par un processus d'altération du granite (arénisation). Ce processus est très variable dans l'espace.



Figure 97 : a) Organisation type des sols sableux sur altérite (UTS 1) ; b) Organisation type des sols sableux sur granite fracturé (UTS 2)

# 1.1. UTS 1 : sols sableux sur altérite

#### Etat de surface

La pierrosité est souvent constituée de nombreux petits graviers couvrant une grande partie de la surface, et de quelques cailloux de granite de 1 à 5 voire 10 cm (Figure 98 b). On note cependant que la pierrosité est très influencée par les pratiques des vignerons. Ces pratiques sont difficiles à déterminer et peuvent remonter à de nombreuses années (la vigne est exploitée sur le BV depuis des siècles). On observe également souvent des matériaux rapportés (briques, tuiles, certains galets, gravats). La surface est souvent légèrement « encroutée » (Figure 98 a) : les petits graviers de la surface sont pris dans une couche de 1 à 2 mm d'éléments plus fins.



Figure 98 : a) Croûte de surface typique de l'horizon h1. b) Pierrosité typique des sols se développant sur altérite

#### 0 - 3/7 cm (h1) :

Texture : sablo-limoneuse.

Présence de matière organique (MO), souvent plus marquée dans l'inter-rang que le rang (les viticulteurs mettent des sarments dans l'inter-rang pour limiter l'érosion). Le travail superficiel du sol par passage de « griffes » donne un horizon bien aéré (peu compact).

#### 3/7 - 40/60 cm (h2):

Texture : sablo-limoneuse (peu limoneuse).

Cet horizon, constituant le plus souvent le « corps » du sol, montre une évolution progressive de haut en bas, avec une augmentation de la charge en éléments grossiers et de l'humidité (voir Figure 99). L'absence de transition nette a rendu difficile la séparation de cet ensemble en horizons distincts et pertinents au niveau de la caractérisation de leurs propriétés hydrodynamiques.

La présence d'éléments grossiers est très marquée. On rencontre également des éléments grossiers de granite de plus grande taille (1-10 cm), de plus en plus présents en profondeur.

Il existe parfois des variations de granulométrie au sein de cet horizon. En profondeur, à proximité de l'altérite ou du granite, le sable limoneux est plus « collant ». On peut émettre l'hypothèse d'une formation d'argile par altération du granite, notamment des biotites, ou par l'accumulation locale de particules fines lessivées (l'horizon serait alors un horizon d'accumulation Bt).

#### 40/60 - 65 cm ou plus (h3) :

Altérite sableuse d'une épaisseur variable, parfois assez réduite (5-10 cm), parfois épaisse (> 40 cm). La couleur est souvent rosée (Figure 99 a). La structure du granite est encore présente, les grains

(cristaux fragmentés constitutifs du granite) ont encore une cohésion, mais elle est faible. Les morceaux de granite altéré formant cette altérite se fragmentent à la main ou au couteau. On peut percer plus ou moins facilement cette altérite à la tarière (tête classique type « sol mélangé »).

# 65/70 cm ou plus (h4) :

Altérite dure. Les observations dans les fosses et sur deux fronts de carrière montrent que l'altérite présente encore toute la structure du granite. Cependant les cristaux constitutifs du granite peuvent être arrachés sans trop de difficulté avec une bêche ou un gros couteau. Il est quasi impossible de percer l'altérite dur avec une tarière à tête classique « sol mélangé », il est nécessaire d'utiliser une tarière à tête « sol caillouteux ». Lors de la prospection par des sondages à la tarière à main, cette différence de possibilité de pénétration à la tarière, a constitué un critère de différenciation entre les altérites h3 et h4. Le granite non altéré (ou peu altéré) est impénétrable.



Figure 99 : a) Fosse montrant l'altérite assez proche de la surface (40 cm) (UTS 1). b) Fosse montrant le granite fragmenté et une nappe circulant au-dessus du granite (UTS 2)

# 1.2. UTS 2 : Sols sableux sur granite fragmenté

# État de surface

Voir description UTS 1. La pierrosité présente plus de cailloux anguleux de taille 1 à 5 cm.

# 0-3/7 cm (h1)

Texture : sablo-limoneuse.

Présence de MO. Horizon parfois bien aéré, en conséquence du travail superficiel du sol par passage de « griffes », quand il a lieu. Même caractéristiques que pour UTS 1.

# 3/7cm - 30/40 cm (h2)

Voir description h2 (UTS 1).

#### 30/40 - 40/50 cm (h5):

Cet horizon comporte une « terre fine » assez semblable à l'horizon h2. Cependant il est plus riche en blocs de granite de 10-15 cm venant de sa fracturation (Figure 99 b).

### > 40/50 cm :

Granite porphyroïde ou leucogranite en cours de fragmentation et d'altération. Certains blocs peuvent se dégager des fissures (fragmentation du granite). On remarque alors qu'une couche d'argile pure peut recouvrir les facettes de ces blocs. La même constatation a été faite sur un front de carrière plus haut dans le bassin versant.

On a pu remarquer à plusieurs reprises qu'en l'espace de quelques mètres, la profondeur de l'altérite était très variable. On peut également mentionner que des zones de suintements ont été repérées au-dessus des différents types d'altérites, notamment sur un front de carrière dans les fondations d'une maison. De l'eau s'écoulait en dessous de la limite approximative entre l'horizon h2 sableux et l'altérite h3. D'autres observations nous font penser à une circulation de subsurface au-dessus de l'altérite : dans les chemins légèrement encaissés, on a pu remarquer des suintements d'eau depuis les parcelles vers ces chemins qui constituent alors un lieu d'écoulement préférentiel vers la rivière.

# 2. Sols sableux sur argile du plateau en rive droite (UCS 2)

Voir Figure 100. Cette UCS est relativement bien définie et constante dans son organisation sur toute la surface qu'elle occupe sur le bassin versant, c'est à dire environ 19 %.



Figure 100 : a) Organisation type des sols sableux sur argile situés sur le plateau en rive droite (UCS 2). b) Fosse située au niveau de la rupture de pente

#### État de surface

Hétérogène, galets mal roulés de grès, quartz, orthose, granite. Les cailloux et blocs sont souvent présents en grande quantité, accompagné de petits gravillons de quartz et feldspaths. Plus de 50 % de la surface est couverte par les éléments grossiers.

#### 0-2/5 cm (h1)

#### Texture : Sablo-limoneuse

Horizon légèrement enrichi en matière organique. Il est léger et moins collant que l'horizon sous-jacent. Voir description (UTS 1).

#### 2/5-30/50 cm (h6)

Texture : Sablo-limoneuse à sablo-limono-argileuse.

Horizon sablo-limoneux avec une très forte proportion de sable grossier et de graviers. Les analyses granulométriques montrent que la terre fine est constituée à 40 % de sables grossier, et les graviers de 2-5mm représentent 30 % du total du sol (terre fine + éléments grossiers).

#### 30/50-50/60 cm (h7)

Texture : Sablo-argileuse à argilo-sableuse.

Horizon composé de très gros blocs gréseux, le plus souvent 10-30 cm, enrobés dans une matrice SA à AS. Certains blocs semblent très altérés (cassure rouille). Les nombreuses racines de vignes s'arrêtent dans cet horizon (Figure 100 b). Seules de rares racines fines plongent en dessous, et elles sont souvent en décomposition. On remarque souvent que les racines courent à la surface des blocs. Cet horizon est très humide à saturé. L'ouverture des fosses (avril) montre la présence d'une nappe, qui circule dans cet horizon et qui peut remonter jusque dans l'horizon supérieur SL. La nappe circule dans le sens de la pente, en suivant les variations du niveau d'argile. Sur une période de 15 j, nous avons pu suivre la fluctuation de cette nappe une fosse. Le niveau de la nappe lors de l'ouverture était à 55 cm, dans l'horizon h7, puis a progressivement diminué avec une désaturation de cet horizon h7 (voir Figure 102). Cette fluctuation du niveau de la nappe est à mettre en parallèle avec les événements pluvieux. En effet, des averses se sont déroulées quelques semaines avant l'ouverture initiale de la fosse (début avril). Ces averses ont été suivies d'une longue période sans précipitations.

#### 50-60 cm (h8)

Texture : Argileuse

La transition entre cet horizon et le précédent est nette, l'aspect et la texture bien différentes. Le matériau est très compact. L'argile est très ferme, avec un fond de sable grossier et quelques cailloux (1-10 cm). L'horizon est bariolé, largement rubéfié (Figure 101). Les taches de redistribution du fer sont nettes. On observe également de nombreuses concrétions ferro-manganiques. L'horizon est légèrement frais à légèrement humide, malgré la nappe sus-jacente.

Nous avons pu constater que l'argile et l'horizon à blocs et cailloux étaient plus proches de la surface au niveau de la rupture de pente. La nappe circulant au-dessus des argiles n'est pas présente au niveau de la rupture de pente (avril). Les mesures y sont plus aisées car les conditions ne sont pas saturées.

On a pu également observer, en avril, au niveau de la rupture de pente, l'eau de la nappe superficielle s'écouler en surface dans les chemins un peu plus encaissés par rapport au niveau des parcelles.



Figure 101 : Argile bariolée (h8) lors d'un sondage à la tarière



Figure 102 : a) Nappe perchée dans une fosse (mars). b) Nappe perchée dans une fosse (avril)

# 3. Sols sableux hétérogènes de bas de pente et de thalwegs (UCS 3)

Nous avons pu remarquer des zones où les sols présentaient une texture légèrement plus argileuse (touché plus collant sur le terrain), tout en restant fortement sableuse. Ces zones se situent globalement en bas des pentes et des replats de la topographie, mais également dans les thalwegs. On constate d'une manière générale que ces zones supportent une épaisseur de sol plus importante. On atteint rarement l'altérite lors du sondage à la tarière (> 1,20 m). Les observations ont été réalisées en rive gauche principalement. Les sols de cette unité cartographique représentent 34% du bassin étudié.

Ces sols sont situés au niveau de zones importantes pour l'écoulement de l'eau, en particulier dans les thalwegs (canalisation des flux).

## 3.1. UTS 3 : Sols sableux hétérogènes de bas de pente

Voir Figure 103 a.



Figure 103 : a) Organisation type des sols sableux hétérogènes de bas de pente; b) Organisation type du sol sableux hétérogène de thalwegs

### État de surface

Voir description UTS 1.

#### 0-3/10 cm (h1)

Texture : sablo-limoneuse.

h1.

Présence de MO, horizon légèrement plus sombre que les horizons sous-jacents. Voir description

#### 3/10 - 80 cm et plus (h9)

Texture : sablo-limoneuse

Horizon homogène dans son ensemble, plus argileux que h2, mais constitué de niveaux plus ou moins réguliers (dépôt des colluvions). D'une manière qualitative, sur le terrain, on peut former de petits boudins avec le matériel, mais ceux-ci se cassent facilement. La granulométrie semble plus variée que h2 : il y a une grande proportion en éléments grossiers, gravillons et cailloux de granite de tailles variées. On peut remarquer localement (tous ces sols ne sont pas hydromorphes) des traces de redistribution du fer (oxydoréduction) et des concrétions ferro-manganiques.

# 3.2. UTS 4 : Sol sableux hétérogène de thalwegs

#### Voir Figure 103 b.

Une seule fosse a été creusée dans cette UTS et illustre bien les effets du tassement par le passage des engins viticoles. Trop peu d'observations différentes ont été faites pour conclure que les sols présents dans les thalwegs sont similaires aux sols de bas de pentes et de replats.

## État de surface

Variable, voir description UTS 1.

0 – 3 cm (h1)

Voir description h1.

#### 3-45 cm (h9)

Texture : Sablo-limoneuse

Charge en gravillons présente. Certaines zones sont un peu plus argileuses que d'autres. L'horizon est plus limoneux et plus humide quand on descend en profondeur. De nombreuses racines se développent entre 20 et 45 cm. Les mottes sont relativement plastiques et malléables (15 % d'argile et un peu plus de 20 % de limons). L'horizon est tassé sous l'inter-rang de travail de 3 à 16 cm. On peut le noter h9 bis (voir Figure 103 b). On observe bien l'unité structurale dans la fosse perpendiculaire au travail du sol. Le matériel initial constituant ce volume structural h9 bis est similaire à l'horizon sus-jacent mais est affecté dans sa structure par le tassement.

#### > 45 cm (h10) :

#### Texture : sablo-limoneuse

Horizon plus limoneux, humide, dense et structuré qu'au-dessus (agrégats polyédriques). Les racines semblent ont du mal à se développer dans cet horizon et restent au-dessus, en majorité. La transition avec l'horizon supérieur, sans le repère des racines n'est cependant pas très nette. On peut malaxer la terre de la même façon que l'horizon supérieur. L'analyse granulométrique montre que la proportion en limons et sable fin est un peu plus élevée, au dépend de celle des sables grossiers. La présence de morceaux de verres et de briques indique un remaniement du matériel plus ou moins ancien jusqu'à cette profondeur.

# Annexe B : Protocoles de terrain

1. Protocole de récupération des échantillons des préleveurs automatiques



# PROTOCOLE

# RECUPERATION DES PRELEVEMENTS SUR UN PRELEVEUR AUTOMATIQUE A RUYERE

N° de version	Rédacteur Responsable Matériel <i>(Nom, , date, visa)</i>	Vérificateur Suppléant matériel <i>(Nom, date, visa)</i>	Approbateur Responsable laboratoire <i>(Nom, date, visa)</i>	
2	JM			

Date de mise en application de la présente version :

Mises à jour			
N° de version	Date	Auteur	Modifications apportées par rapport à la précédente version
1	21/05/14		Création du document
2	30/03/15	JM	Mise à jour, adaptation à la campagne de prélèvements 2015
2	09/04/15	XP	Corrections et modifications mineures
2	27/04/15	JM	Corrections et modifications mineures



récupération des prélèvements sur un préleveur automatique

Réf. : POLDIF-MO-14-02 Version : 1 Date : 09/04/2015 Page : - 2 -/15

LY / MAEP

### SOMMAIRE

SOMMAIRE 2 -				
1 INT	1 INTRODUCTION			
1.1 1.2 1.3 1.4	Objet et domaine d'application       - 3 -         Références       - 3 -         Descriptif de la manipulation       - 3 -         Condition d'application       - 3 -			
2 HY	GIENE ET SECURITE 4 -			
3 MA	TERIEL 4 -			
3.1 3.2 3.3	Matériel sur site			
4 PRO	DTOCOLE			
$\begin{array}{c} 4.1 \\ 4.1. \\ 4.2 \\ 4.3 \\ 4.4 \\ 4.4. \\ 4.4. \\ 4.4. \\ 4.4. \\ 4.5 \\ 4.5 \\ 4.5. \\ 4.6 \end{array}$	ANTICIPATION       - 5 -         Prévenir le LAMA       - 5 -         Récupération des informations préleveur       - 5 -         Savoir s'il y a eu prélèvement sur un préleveur       - 5 -         Récupération de prélèvements sur préleveurs automatiques       - 5 -         Récupération des informations du préleveur       - 5 -         Récupération des prélèvements et installation des flacons de remplacement.       - 6 -         Dans le cas où des prélèvements sont susceptibles de se produire avant le prochain passage sur site - 7       - 7 -         Réinitialisation ou non des prélèvement centrale       - 8 -         Réinitialisation des numéros de prélèvement centrale       - 8 -         Procédure de connexion à la centrale pour la prise en compte du renouvellement des flacons : - 8 -         Retour laboratoire       - 10 -			
5 VE	RIFICATION 10 -			
6 AN	NEXES 10 -			
6.1 6.2	exemples 10 - Fiche synthétique d'utilisation 10 -			



récupération des prélèvements sur un préleveur automatique Réf. : POLDIF-MO-14-02 Version : 1 Date : 09/04/2015 Page : - 3 -/15

LY / MAEP

#### **1** INTRODUCTION

#### 1.1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

Ce protocole présente la marche à suivre lors de la récupération d'échantillons dans les préleveurs automatiques installés sur la parcelle de Ruyère. Il décrit le matériel nécessaire sur le terrain.

#### 1.2 REFERENCES

- Fiche\_terrain\_ruyere\_maintenance : à remplir sur le terrain pour tout ce qui concerne la maintenance du site de Ruyère \\Datamaly\donnee\_ardiere\_morcille\documents\fiches\_terrain
- Fiche\_terrain\_ruyere\_recup\_prel : A remplir sur le terrain lors de la récupération d'échantillons en préleveurs automatique. \\Datamaly\donnee\_ardiere\_morcille\documents\fiches\_terrain
- Suivi (2014/2015/...) : à remplir au retour du terrain avec les informations de « Fiche\_terrain\_ruyere\_maintenance ». \\DATAMALY\donnee\_ardiere\_morcille\Ruyere\documents
- **POLDIF-MO-14-03\_maintenance\_preleveurs :** Protocole de maintenance des préleveurs (après récupération si il y a eu des prélèvements) : vérification du volume de prélèvement, changement des pains de glace, vérification de la batterie. <u>\\Datamaly\donnee ardiere morcille\documents\documents poldif</u>
- Notice préleveurs automatiques disponibles dans le bureau de Lucie
- POLDIF-MO-15-04\_risque\_expositions\_pesticides : actions à mettre en œuvre pour gérer le risque d'exposition aux pesticides \\Datamaly\donnee\_ardiere\_morcille\documents\documents\_poldif

#### 1.3 DESCRIPTIF DE LA MANIPULATION

Il s'agit du protocole à suivre pour récupérer des prélèvements effectués automatiquement par les préleveurs automatiques asservis à la centrale d'acquisition sur le site de Ruyère.

Lors d'évènements pluvieux, l'instrumentation effectue automatiquement des prélèvements lorsque certains critères sont validés : dès lors qu'un certain volume cumulé passé a été mesuré par le capteur dans le canal venturi ou par l'auget basculant dans la tranchée (de 300 à 600 L pour le ruissellement dans le canal Venturi, et 20 à 50 L pour les écoulements de subsurface dans la tranchée, suivant la stratégie en cours).

Afin que les analyses chimiques de pesticides soient les plus représentatives possible de la concentration des flux mesurés (ruissellement ou subsurface), il convient de récupérer au plus tôt les prélèvements et de les conserver au frais jusqu'au laboratoire pour la filtration puis la congélation.

#### 1.4 CONDITION D'APPLICATION

Les alarmes SMS permettent de savoir que des prélèvements ont été pris. Un SMS est envoyé sur le portable du responsable au premier prélèvement, au prélèvement médian et au dernier prélèvement, que ce soit pour la subsurface ou pour le ruissellement.



récupération des prélèvements sur un préleveur automatique Réf. : POLDIF-MO-14-02 Version : 1 Date : 09/04/2015 Page : - 4 -/15

*Remarque* : En été la prévision des prélèvements est très compliquée car les pluies sont très localisées et difficiles à prévoir. Les orages provoquent presque systématiquement du ruissellement, et donc des prélèvements. En hiver, sur sol moyennement sec, on peut espérer avoir des prélèvements en subsurface à partir de 20 mm de pluie.

#### 2 HYGIENE ET SECURITE

- Ne pas entrer sur une parcelle en cours de traitement et dans les 48 heures suivant un traitement. Se référer au protocole « POLDIF-MO-15-04\_risque\_expositions\_pesticides ».
- Dans tous les cas, les manipulations nécessitent le port de gants en nitrile
- Si l'intervention se fait seule et qu'aucune autre personne de l'Irstea ne se trouve sur le bassin de la Morcille ou de l'Ardière et est en contact « direct », déclarer la mission comme « en situation de travailleur isolé » dans GMD

#### 3 MATERIEL

#### 3.1 MATERIEL SUR SITE

- Préleveurs automatiques SIGMA 900 max d'Hydreka (subsurface) et Buhler 2000 de marque Hach Lange (ruissellement).
- Centrale d'acquisition CR800 de marque CAMPBELL SCIENTIFIC et son modem GSM

#### 3.2 MATERIEL A EMPORTER

- 2 Glacières, dont une avec une dizaine de pains de glace
- Carton de flacons propres et sac de bouchons
- Sac terrain (clé du boitier, PC terrain et connectique de liaison à la centrale)
- Pochette Ruyère
- Caisse à outils (marqueur)
- Batteries de rechange (celle pour le Sigma, et l'autre pour soit le Buhler soit la centrale)
- Voltmètre
- Fiche terrain « Récupération de prélèvement »
- Appareil photo numérique
- Gants nitrile
- Caisse EPI vignes
- Eprouvette de 500mL
- Bécher plastique d'1L
- Bidon d'eau déminéralisée
- Bidon d'eau du robinet
- Sopalin/éponge
- Savon
- Parapluie/grand parapluie polldiff
- Masse, pour aider à planter le parapluie
- Tenue de pluie si besoin

#### 3.3 LOGICIEL ASSOCIE

Logiciel LoggerNet pour se connecter à la centrale. Il se trouve sur le bureau de l'ordinateur de terrain.



récupération des prélèvements sur un préleveur automatique Réf. : POLDIF-MO-14-02 Version : 1 Date : 09/04/2015 Page : - 5 -/15

LY / MAEP

#### 4 PROTOCOLE

#### 4.1 ANTICIPATION

#### 4.1.1 <u>Prévenir le LAMA</u>

- Prévenir le plus en amont possible avant l'intervention pour être sûr de pouvoir effectuer les filtrations au plus tôt (disponibilité du matériel, accès à la salle 122). Voir avec Céline Guillemain et Philippe Bados (2015).
  - Céline Guillemain (absente le vendredi après-midi en général) :
    - XXXXXXXXXXX (tel bureau)
    - XXXXXXXXXXX (tel labo)
  - Si vous avez des difficultés à contacter une de ces deux personnes, prévenir Xavier (ou une personne ayant les numéros de portable respectifs de personnels du LAMA)

#### 4.2 RECUPERATION DES INFORMATIONS PRELEVEUR

Noter les différents messages que donne le préleveur, ceux-ci peuvent permettre de récupérer des informations en cas de problème avec les données de la centrale.

#### 4.3 SAVOIR S'IL Y A EU PRELEVEMENT SUR UN PRELEVEUR

- Ouvrir le couvercle du préleveur pour accéder à l'interface :
  - BUHLER : l'affichage correspond à celui laisser lors de la dernière intervention, normalement il montre la date, l'heure UTC et le nombre d'échantillons au total (demandés et réellement prélevés), si non faire défiler les infos avec les flèches
  - SIGMA : Appuyer sur n'importe quelle touche numérique (permet de quitter le mode « veille »), l'affichage principal vous indique le numéro de flacon en cours, s'il est différent de « 1 », alors il y a eu prélèvement. Pour avoir accès à toutes les informations faire défiler vers la bas.

#### 4.4 RECUPERATION DE PRELEVEMENTS SUR PRELEVEURS AUTOMATIQUES

S'il pleut, utiliser un parapluie ou le grand parapluie Polldiff pour protéger les prélèvements de la pluie.

#### 4.4.1 <u>Récupération des informations du préleveur</u>

Suivant le prélèveur utilisé, la méthode pour accéder aux informations de prélèvement diffère : BUHLER :

 Après avoir noté le nombre de prélèvements demandés et le nombre d'échantillons réellement prélevés, réappuyer sur la flèche du bas. S'affiche alors « Mémoire d'infos », appuyer sur la touche verte pour rentrer dans ce menu. On y trouve la date et l'heure de chaque prélèvement passé, les chutes de tension et probablement les échecs de prélèvement s'il y en a eu. Noter quels échantillons ont subis un échec.

#### SIGMA :

- Le réveiller en appuyant sur une touche, faire défiler les informations avec la touche en bas à droite, à côté de la flèche de l'écran,
- Par défaut, le préleveur affiche les prélèvements faits, non faits, réussis, etc. Noter les informations sur la fiche de « Récupération de prélèvements Ruyère »



récupération des prélèvements sur un préleveur automatique Réf. : POLDIF-MO-14-02 Version : 1 Date : 09/04/2015 Page : - 6 -/15

4.4.2 <u>Récupération des prélèvements et installation des flacons de remplacement</u>

#### 4.4.2.1 Mise en place

- Mettre des gants nitrile si ce n'est pas déjà fait
- Mettre sur pause le programme du préleveur :
  - BUHLER : appuyer deux fois sur la touche rouge pour sortir des deux menus et trouver le menu « Programme n°3 » à l'aide des flèches. Sélectionner « arrêter » grâce à la touche verte (en mode pause on ne peut pas se balader dans les menus).
  - o SIGMA : touche « Run Stop » en haut à droite, s'affiche alors « programme arrêté »
- Disposer les glacières qui permettront de tenir la tête du préleveur.
- Débloquer les clips attachant la tête de préleveur à zone flacon des préleveurs, et déplacer la tête de préleveur sur son support :
  - Attention, il faut que la tête repose à partir de ses bords pour ne pas risquer d'abimer le bras distributeur du préleveur,
  - Le déplacement de la tête du préleveur peut tirer un peu sur le tuyau pour le SIGMA. Il faudra le remettre en place ensuite (rappelé plus bas).



- Pour les préleveurs en fractionné (multi-flacons) et cumulé (mono-flacon) : repérer les flacons où des prélèvements ont été effectués, noter toute remarque éventuelle (flacon débordé, flacon non rempli, odeur étrange, forte turbidité, insecte dans prélèvement, etc.).
- 4.4.2.2 Récupération du ou des prélèvements :

#### Pour les préleveurs en « cumulé » (un seul gros flacon) ; BUHLER :

- Mettre le bouchon du flacon, le sortir du préleveur, et le mettre en glacière si possible.
- Dans le cas des bonbonnes 15 L, mettre la bonbonne dans son panier noir pour éviter tout risque de casse (flacon très fragile).
- Protéger de la lumière si possible
- Changer les pains de glace

#### Pour les préleveurs en « fractionné » (plusieurs flacons) ; SIGMA :

- Visser un bouchon sur chaque flacon comportant un prélèvement et ajouter, au marqueur, le numéro d'échantillon sur le bouchon du flacon.
- Retirer les flacons contenant un prélèvement un à un. Attention, les flacons sont fragiles, éviter les chocs.
- Disposition des flacons en glaciaire :
  - Disposer les flacons de sorte qu'ils restent droits dans la glaciaire (évite le risque de fuite, et les bouchons peuvent adsorber les pesticides),
  - Disposer les flacons de sorte qu'il ne puisse pas y avoir de casse. Ceci peut être en contradiction avec le fait de les mettre debout : mieux vaut un contact avec le bouchon que pas de prélèvement du tout !
  - o Utiliser si besoin du papier, du sopalin, ou du papier bulle pour bien caler les flacons.
  - Attention à bien refermer la glaciaire pour ne pas trop exposer les prélèvements à la lumière ou à la chaleur,
  - Normalement, vous avez déjà noté les prélèvements récupérés lorsque vous avez rapporté les heures,



#### récupération des prélèvements sur un préleveur automatique

Réf. : POLDIF-MO-14-02 Version : 1 Date : 09/04/2015 Page : - 7 -/15

- Disposer le ou les flacons de remplacement dans le préleveur :
  - Si vous renouvelez l'intégralité des flacons récupérés, vous êtes dans le cas d'un renouvellement complet (cf « Réinitialisation des préleveurs » : partie 4.4.5). Il vous suffit donc de remplacer chaque flacon récupéré par un flacon propre.
  - Si vous ne renouvelez pas les flacons, il n'y a rien à faire,
  - Si vous ne renouvelez pas l'intégralité des flacons récupérés, vous êtes dans le cas d'un renouvellement partiel (cf « Réinitialisation des préleveurs » : partie 4.4.5). Dans cette situation, on renouvelle les flacons à partir du numéro 1en laissant vides les derniers emplacements. Noter le nombre final de flacons présents.
- Vérifiez que les flacons sont bien tenus par leur dispositif de maintien dans le préleveur et qu'ils ne dépassent pas (flacons bien en appui au fond du préleveur).
- Enlever les bouchons des flacons et les mettre dans un endroit propre.

#### 4.4.3 Dans le cas où des prélèvements sont susceptibles de se produire avant le prochain passage sur site

#### 4.4.3.1 Changement des pains de glace

Les pains de glace sont changés en prévision d'un évènement pluvieux, ou lorsque l'on se rend sur le terrain alors que la collecte de prélèvements n'est pas terminée.

#### 4.4.3.2 Rinçage et vérification des volumes

Le rinçage et la vérification des volumes se font lors de la récupération de prélèvements, ou lorsque les prévisions suggèrent un risque d'évènement après une période sans échantillon de plusieurs semaines.

Vérifier les volumes de prélèvements pendant que les préleveurs sont démontés :

BUHLER : déposer la tête du préleveur en diagonale sur celui-ci afin d'avoir accès au tuyau intérieur. Sortir le tuyau, aller dans « prélèvement », et utiliser l'éprouvette pour vérifier le volume prélevé 3 fois de suite (autour des 225mL normalement)

SIGMA : vérifier les volumes pendant que la tête du préleveur est désolidarisée. Remplir le bécher plastique avec 1L d'eau déminéralisée et le poser sur la planche dans la tranchée, disposer le tuyau de prélèvement dans le bécher. Dans « manual mode », sélectionner « prélèvement manuel ». Effectuer trois vérifications puis calibrer si besoin (si l'écart est de plus de 10%). Pour calibrer aller dans « main menu »- « options ». Stopper la pompe avec n'importe quelle touche lorsque le volume souhaité est présent dans l'éprouvette. Vérifier le volume, puis appuyer sur « fait » s'il est suffisamment juste (écart de moins de 10%). Sinon recommencer etc.

Noter sur les volumes avant et après calibration sur la Fiche\_terrain\_ruyere\_maintenance).

#### 4.4.4 <u>Remontage des préleveurs et vérification de leur fonctionnement</u>

- **Ré-emboiter** la tête du préleveur en-dessus de la zone flacon en faisant attention à ce que :
  - BUHLER : la tête soit bien dans le bon sens (tuyau de prélèvement dirigé vers le canal). Vérifier impérativement que le tuyau intérieur est bien dans le gros flacon de prélèvement.
  - SIGMA : les clips de fermeture soient bien en face, et que les points jaunes détrompeurs soient bien alignés,
- Re-clipser les clips.
- Vérifier le bon fonctionnement du bras distributeur :

#### Annexes



#### Protocole

récupération des prélèvements sur un préleveur automatique

- Réf. : POLDIF-MO-14-02 Version : 1 Date : 09/04/2015 Page : - 8 -/15
- SIGMA : touche « Mode manuel », puis « Avance du distributeur », dans « flacon à atteindre » taper 24 puis valider (on entend le son du déplacement du bras). Ré effectuer la même chose pour la position 1.
- Si le préleveur renvoi un problème du bras, alors c'est que des éléments le bloquent. Il faut donc réajuster les glaçons/flacons pour qu'ils ne bloquent plus le bras. Il est possible de connaitre plus précisément le flacon qui pose problème en déplaçant le bras manuellement de flacon en flacon.
- S'ils ont été déplacés lors de la manipulation, réajuster la position des tuyaux de prélèvements :
  - o BÜHLER : tuyau à ras du sol en entrée de canal Venturi,
    - o SIGMA : tuyau 5 à 10 cm au-dessus du fond du siphon.
- La vérification des batteries se fait à chaque sortie terrain sur le site de Ruyère. Si la tension mesurée est inférieure à 11 V il faut changer la batterie. Ainsi, vérifier la batterie de chaque préleveur grâce au voltmètre, noter les informations sur la Fiche\_terrain\_ruyere\_maintenance

#### 4.4.5 <u>Réinitialisation ou non des préleveurs</u>

#### 4.4.5.1 Renouvellement de flacons

- Si vous avez renouvelé un ou des flacons du préleveur, il faut réinitialiser le programme :
  - BUHLER : en appuyant plusieurs fois sur la touche rouge, dans le menu « programme n°3 » aller dans « démarrer »
  - SIGMA : touche « Run Stop », puis « Depuis le début », et appuyez sur une touche pour confirmer

#### 4.4.5.2 <u>Non renouvellement</u>

Si vous avez juste changé les pains de glace, faire reprendre le programme :

- BUHLER : en appuyant plusieurs fois sur la touche rouge, dans le menu « programme n°3 aller dans « démarrer »
- SIGMA : touche « Run Stop », puis « reprendre », et appuyez sur une touche pour confirmer.

#### 4.5 REINITIALISATION DES NUMEROS DE PRELEVEMENT CENTRALE

Si vous n'avez pas remplacé de flacons de prélèvement, il n'y a rien à faire Sinon, cette étape est à faire après avoir récupéré les prélèvements des DEUX préleveurs

#### 4.5.1 <u>Procédure de connexion à la centrale d'acquisition</u>

- Ouvrir le boitier (celui à côté du pluviomètre) à l'aide de la clé située dans le sac terrain. <u>Attention</u>, à aucun moment il n'y a besoin de vraiment forcer sur des éléments de la poignée.
- Vérifier que la centrale est bien en fonctionnement (LED rouge en haut à droite de la centrale clignote toutes les 15 secondes). Si ce n'est pas le cas, appeler Xavier/Lucie,
- Prendre le PC terrain et l'allumer. Le nom d'utilisateur est admin\_poldif et le mot de passe est poldif,
- Se munir de la connectique permettant de relier le PC terrain à la centrale : c'est un fil beige épais avec d'un côté un prise USB à brancher au PC, et de l'autre côté un élément noir avec une connectique à broches à connecter à l'autre connectique venant du câble noir dans le boitier de la centrale. Attention, ne pas se brancher sur la broche « RS232 » située sur la centrale elle-même, ça ne fonctionne pas.
- Lancer le logiciel « LoggerNet » (icône sur le bureau du PC terrain),
- Choisissez ensuite le menu « Main » puis « Connect » sur la droite, ce qui ouvre la fenêtre « Connect Screen »,



récupération des prélèvements sur un préleveur automatique Réf. : POLDIF-MO-14-02 Version : 1 Date : 09/04/2015 Page : - 9 -/15

- Une fois la fenêtre du « Connect Screen » en place, vous trouverez une liste sur la gauche avec « CR800\_Ruyere\_tele, CR800\_pizay\_direct, etc. ». Vérifiez que « CR800\_Ruyere\_direct » est bien sélectionné. Si ce n'est pas le cas, faites-le.
- Cliquez en haut à gauche sur le bouton « Connect ».
  - Lorsque :
    - En bas à gauche, l'image des deux prises déconnectées passe à une image des deux prises connectées,
    - En dessous est affiché en gras le temps depuis lequel vous êtes connectés,
    - En haut à droite, vous voyez le « Station Time » afficher l'heure UTC,
    - Alors vous êtes bien connectés.

#### Sinon : résoudre les réticences de la centrale

- Vous obtenez un message d'erreur « Unable to connect » ainsi qu'un paragraphe difficilement compréhensible
- Déconnectez-vous en cliquant sur le bouton « Connect » qui sera devenu un « Disconnect » (avec des petits étincelles signifiants le non fonctionnement). Réessayez de vous connecter. Si le problème persiste, alors :
  - Vérification/modification de la liaison PC-centrale
  - Déconnectez-vous et fermez le « Connect Screen ».
  - Allez dans Main menu, puis dans Setup.
  - Identifiez la liste de gauche dont le dernier élément est « CR800\_ruyere\_direct ».
  - Cliquez sur le premier élément de la liste (ComPort\_X). puis sélectionnez, à droite, dans Hardware, dans l'onglet Comport connexion, la ligne « SC-USB... ».
     <u>Si « SC-USB... » était déjà sélectionné :</u>
    - Vous êtes mal ou vous n'êtes pas branchés :
      - Quittez LoggerNet,
      - Débranchez la prise USB,
      - Débranchez l'autre prise de la connectique,
      - Rebranchez le tout (attention à bien brancher sur le cable noir situé dans le boitier) et rééssayez de vous connecter,
    - Vous n'avez pas sélectionné « CR800\_Ruyere\_direct »,
    - Cas moins fréquent mais déjà rencontré : LoggerNet et/ou le PC fait/font des siennes/leurs. Débranchez tout, éteignez le PC. Démarrez le PC et recommencez cette procédure du début.
    - Débranchez tout, éteignez le pc et réessayez plus tard
    - Le PC utilisé n'est pas le PC habituel, et il faut donc changer le port de communication : appeler Xavier/Lucie
    - Si rien n'y fait, vérifiez bien que la centrale fonctionne toujours (LED rouge clignotant toutes les 15 secondes), et appelez Xavier ou Lucie.

La majeure partie du temps, tout se passe bien : vous êtes connectés.

#### 4.5.2 <u>Réinitialisation des numéros de prélèvement</u>

- TOUTE PREMIERE ETAPE, à ne pas sauter : cliquez sur « Custom », puis sélectionner « collect all the datas » dans la première liste déroulante, « create new file » dans la seconde liste déroulante, cocher toutes les données (« select all ») puis cliquer sur « start collection ». Une bande de chargement apparaît
- Une fois la collecte terminée (cette opération peut durer plusieurs minutes). Fermer les fenêtres « data collection » et « data results » dans la fenêtre du « Connect Screen », au centre de la fenêtre, vous trouverez une liste déroulante nommée « Table Monitor ».
- Choisir en bas l'onglet « Public »,
- Repérez les variables nommées num\_ech\_canal et num\_ech\_sub,

#### Annexes



#### Protocole

récupération des prélèvements sur un préleveur automatique Réf. : POLDIF-MO-14-02 Version : 1 Date : 09/04/2015 Page : - 10 -/15

- Pour chacune d'elles, cliquez une fois sur le chiffre à côté du nom de cette variable : il se met en surbrillance.
  - <u>Pour les préleveurs possédant tous leur flacons à l'intérieur</u>: entrez « 0 » et appuyez sur la touche « Entrée » du clavier,
  - o Pour les non renouvellements : ne rien changer,
  - <u>Pour les renouvellements partiels des flacons ; si il manque des flacons dans un préleveur :</u> ne concerne que num\_ech\_sub. Cette variable compte le nombre de prélèvements déjà faits. Pour le SIGMA, le nombre maximum est de 24. Pour cette variable on affectera donc :

     « 24 le nombre de flacons vides présents dans le préleveur » à num\_ech\_sub

*Exemple 1 : après renouvellement partiel, il y a 20 flacons dans le préleveur. Nous affectons donc « 4 » à num\_ech\_sub (24-20).* 

- Attendre 15 secondes et vérifier que les numéros ont bien été pris en compte,
- Cliquez sur « Disconnect » en haut à gauche
- Quittez LoggerNet,
- Eteindre le PC terrain

#### 4.6 RETOUR LABORATOIRE

- Effectuer les filtrations en suivant le protocole « Filtration d'échantillons »,
- Penser à ranger les pains de glace,
- Informer Xavier de la récupération prélèvements

5 VERIFICATION

Sans objet

#### 6 ANNEXES

6.1 EXEMPLES

Sans objet

6.2 FICHE SYNTHETIQUE D'UTILISATION

Voir page suivante



Protocole récupération des prélèvements sur un préleveur automatique Réf. : POLDIF-MO-14-02 Version : 1 Date : 09/04/2015 Page : - 11 -/15

# ANNEXE 1

# FICHE RESUMEE <MAINTENANCE ET SUIVI TERRAIN RUYERE>

Date de mise en application de la présente version :

Mises à jour			
N° de version	de sion Date Auteur Modifications apportées par rapport à la précédente version		
1	27/04/2015	JM	Création du document



récupération des prélèvements sur un préleveur automatique

Réf. : POLDIF-MO-14-02 Version : 1 Date : 09/04/2015 Page : - 12 -/15

LY / MAEP

### SOMMAIRE

S	OMMAIRE		2 -
<u>1.</u>	MATERIEL A EMPORTER	13	3 -
<u>2.</u>	HYGIENE ET SECURITE	13	3 -
<u>3.</u>	SUIVI PIEZOMETRIQUE	13	3 -
	3.1 Sonde piezometrique	- 13 -	
	3.2 Réglette :	13 -	
	3.3 Sondes Diver :	13 -	
<u>4.</u>	PLUVIOMETRE	13	3 -
<u>5.</u>	CANAL VENTURI ; CONTROLES, JAUGEAGES ET ENTRETIEN	- <b>1</b> 4	1 -
	5.1 Pendant un évènement ; contrôle du niveau d'eau	14 -	
	5.2 Pendant un évènement ; jaugeage par empotement	14 -	
	5.3 Apres un évènement ; entretien du canal Venturi	14 -	
<u>6.</u>	ENTRETIEN SUR LA TRANCHEE ; POST-EVENEMENT	14	1 -
	6.1 Nettoyage de la gouttière	14 -	
	6.2 Nettoyage du siphon	14 -	
	6.3 Nettoyage des dispositifs contre le ruissellement entrant :	14 -	
<u>7.</u>	MAINTENANCE DES PRELEVEURS AUTOMATIQUES	15	5 -
	7.1 Vérification systématique des batteries	15 -	
	7.2 Evènement pluvieux annoncé	15 -	



récupération des prélèvements sur un préleveur automatique Réf. : POLDIF-MO-14-02 Version : 1 Date : 09/04/2015 Page : - 13 -/15

LY / MAEP

#### 1. MATERIEL A EMPORTER

• Sac terrain (clé boîtier, PC, connectique, fiche « ruyère_maintenance », scotch piezo, téléphone)	• Glacière et pains de glace
Pochette Ruyère	Sonde piezométrique sonore
Caisse à outils	Eponge/sopalin
Batteries de rechange (Sigma, Hach lange)	Pelle et minipelle
Voltmètre	Seau noir de 15L
Appareil photo numérique	Entonnoir à ailettes pour empotement
Gants nitrile	Gants bleus
Caisse EPI vignes	Savon et bidon d'eau
Bécher 1L et	Parapluie (petit et/ou grand)
Eprouvette de 500mL	Masse pour planter le grand parapluie

#### 2. HYGIENE ET SECURITE

- EN ARRIVANT : Observer la parcelle en arrivant. Si doute sur un traitement récent (odeur, traces...) appeler Xavier ou Mr Bouland (Protocole « POLDIF-MO-15-04\_risque\_expositions\_pesticides »)
- Mettre les gants en nitrile avant toute manipulation sur la parcelle
- EN REPARTANT : se laver les mains

#### 3. SUIVI PIEZOMETRIQUE

#### 3.1 SONDE PIEZOMETRIQUE

Lorsqu'il y a de l'eau dans A0, on effectue une tournée piézométrique :

- Se munir de la fiche « terrain\_ruyere\_piezo\_V6 »
- · Retirer l'embout de la sonde piézométrique avant les mesures
- Mesurer le niveau d'eau avec la sonde par rapport au bord du piézomètre, si il y a un Diver le retirer et faire une 2<sup>ème</sup> mesure

#### 3.2 REGLETTE

- Mesurer la hauteur d'eau max (trace laissée par le scotch), depuis le trait noir ou le haut de la réglette
- · Effacer la trace avec une éponge humide ou du sopalin, sécher la réglette
- · Repositionner la réglette dans le piézomètre, la retirer, puis mesurer le niveau mouillé

#### 3.3 SONDES DIVER

• Les données des sondes Diver sont à récupérer tous les mois environ pendant la période de suivi de printemps/été, tous les 2 mois en hiver. Pour cela, se référer au protocole « POLDIF-MO-14-07\_divers ».

#### 4. PLUVIOMETRE

• Un contrôle des données enregistrées automatiquement est fait par vérification du volume d'eau passé par le pluviomètre : après un événement pluvieux, il faut mesurer le volume d'eau récupéré dans la bonbonne, avec un bécher gradué ou une éprouvette et la vider.



récupération des prélèvements sur un préleveur automatique Réf. : POLDIF-MO-14-02 Version : 1 Date : 09/04/2015 Page : - 14 -/15

- LY / MAEP
  - Entre deux évènements, nettoyer si besoin (impluvium, grille, augets) avec une éponge humide. Vérifier également que les trous entre impluvium et augets ne soient pas obstrués. Eviter de faire basculer l'auget. Au quel cas, noter le nombre de basculements et l'heure sur la fiche terrain.

#### 5. CANAL VENTURI ; CONTROLES, JAUGEAGES ET ENTRETIEN

#### 5.1 PENDANT UN EVENEMENT ; CONTROLE DU NIVEAU D'EAU

 Si un évènement est en cours (eau circulant dans le canal), noter la hauteur d'eau lue sur la réglette et l'heure de la lecture (il faut enlever 3 cm pour avoir la correspondance avec la mesure que doit donner la sonde de mesure en instantané)

#### 5.2 PENDANT UN EVENEMENT ; JAUGEAGE PAR EMPOTEMENT

- Installer « l'entonnoir » métallique recouvert de plastique noir à l'exutoire du canal (rabattre les ailettes sur le côté du CV pour éviter les fuites)
- Installer le seau dessous, et lancer le chrono en même temps
- Une fois le seau rempli, noter le volume précis (mesuré avec le bécher gradué) et le temps au chrono
- · Refaire la manip plusieurs fois selon le temps disponible

#### • 5.3 APRES UN EVENEMENT ; ENTRETIEN DU CANAL VENTURI

- Noter la répartition des sédiments sur la photo de la fiche
- Retirer les sédiments du piège à sédiments, puis du canal, noter le volume (seau de 15L)
- Nettoyer la grille-crépine du tuyau de prélèvement, bien le réinstaller
- Nettoyer par chasse l'encoche où est fixée la sonde PDCR, bien la remettre dans son encoche

#### 6. ENTRETIEN SUR LA TRANCHEE ; POST-EVENEMENT

#### 6.1 NETTOYAGE DE LA GOUTTIERE

• Entre 2 évènements, lorsqu'il n'y a plus d'écoulements dans la tranchée, nettoyer la gouttière si des amas de terre sont tombés et obstruent l'écoulement : enlever la terre qui a pu s'y accumuler

#### 6.2 NETTOYAGE DU SIPHON

Si l'on observe des prélèvements fréquemment très chargés dans la tranchée, il faut nettoyer le siphon :

- Noter l'heure de début et de fin de la manipulation sur la fiche de maintenance.
- Dévisser le collier reliant le siphon et le tube relié à l'auget pour pouvoir le démonter
- nettoyer en y versant de l'eau propre, en agitant le siphon pendant que vous bouchez les orifices avec les mains.
- Une fois remonter, vérifiez que le collier est bien vissé, contrôlez qu'il n'y a pas de risque de fuite

#### 6.3 NETTOYAGE DES DISPOSITIFS CONTRE LE RUISSELLEMENT ENTRANT

- Enlever à la truelle les sédiments accumulés en amont des bordurettes et des plaquettes PVC
- Pour le point bas et le tuyau d'évacuation : si l'on remarque que le pourtour du point bas ou que le point bas subissent un dépôt solide important, creuser afin de le dégager. Re-creuser le point bas pour qu'il se situe 1 à 2 cm sous le bas du tuyau d'évacuation si besoin

#### 6.4 CHANGEMENT DU CAPTEUR PASSIF



récupération des prélèvements sur un préleveur automatique Réf. : POLDIF-MO-14-02 Version : 1 Date : 09/04/2015 Page : - 15 -/15

- Pour savoir si le capteur passif est à changer, se référer à la feuille de suivi disponible sur la porte du congélateur. L'exposition est généralement d'une semaine.
- Manipuler ces Tiges Silicones avec des gants propres. Retirer la cordelette du siphon et délier les fils métalliques qui tiennent le capteur passif. Le remettre dans sa fiole d'origine et le remplacer par le capteur neuf. Noter les informations sur la feuille de suivi des capteurs passifs.

#### 7. MAINTENANCE DES PRELEVEURS AUTOMATIQUES

#### 7.1 VERIFICATION SYSTEMATIQUE DES BATTERIES

• La vérification des batteries se fait à chaque sortie terrain sur le site de Ruyère. Si la tension mesurée est inférieure à 11 V il faut changer la batterie. Ainsi, vérifier la batterie de chaque préleveur grâce au voltmètre, noter les informations sur la Fiche\_terrain\_ruyere\_maintenance

#### 7.2 PENDANT UN EVENEMENT ; RECUPERATION D'ECHANTILLONS

 Pendant, un évènement il y a de grandes chances qu'il faille récupérer des échantillons, dans ce cas se référer à la « fiche synthétique récupération\_prélevments\_ruyère »

#### 7.3 EVENEMENT PLUVIEUX ANNONCE

Si un évènement pluvieux susceptible de déclencher des prélèvements est annoncé prochainement, il faut s'assurer que les préleveurs soient prêts :

Le rinçage et la vérification des volumes se font lors de la récupération de prélèvements (voir fiche synthétique), ou lorsque les prévisions suggèrent un risque d'évènement après une période sans échantillon de plusieurs semaines BUHLER : Vérifier les volumes de prélèvements (3 fois à **l'eau du robinet**) grâce au menu « prélèvement » SIGMA : Vérifier les volumes de prélèvements (3 fois à l'eau déminéralisée) et calibrer si besoin (revérifier 3 fois ensuite), grâce à « manual mode »-« prélèvement manuel », et « options »-« calibration ». Noter les volumes sur la « fiche\_terrain\_ ruyère\_maintenance »

• Les pains de glace sont à changer sur les deux préleveurs en prévision d'un évènement pluvieux

\_\_\_\_\_

Fin du document
## 2. Protocole de filtration des échantillons au retour du terrain



## PROTOCOLE DE

## FILTRATION DES MES

N° de version	Rédacteur Responsable Matériel (Nom, date, visa)	Vérificateur Suppléant matériel (Nom, date, visa)	Approbateur Responsable laboratoire ( <i>Nom, date, visa</i> )
2	MERCEY, 14/04/15,JM		

Date de mise en application de la présente version :

			Mises à jour
N° de version	Date	Auteur	Modifications apportées par rapport à la précédente version
1	12/03/2014		Création du document
2	18/03/2015	M	Séparation du protocole de filtration des MES et du protocole de mesure du taux de MES
2	07/04/2015	ХР	Corrections mineures
2	14/04/2015	ML	Corrections mineures

irstea

## Protocole < Filtration des MES>

Réf. : POLDIF-MO-15-05 Version : 2 Date : 14/04/2015 Page : - 2 -/7

LY / MAEP

#### SOMMAIRE

S	OMMAI	RE 2 -
1	INT	RODUCTION 3 -
	1.1 1.2 1.3 1.4	Objet et domaine d'application       - 3 -         Références       - 3 -         Descriptif de la manipulation       - 3 -         Condition d'application       - 3 -
2	HYG	IENE ET SECURITE 3 -
3	MA	- 3 -
4	PRO	- 4 -
	4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 4.6 4.7	Nomentclature       - 4 -         Préparation des filtres       Erreur ! Signet non défini.         Prélèvement d'un volume pour la détermination des MES         Préparation pour la filtration d'un prélèvement       - 5 -         Filtration d'un prélèvement       - 5 -         Après la filtration d'un prélèvement       - 6 -         Lavage de la vaisselle       - 6 -
5	VER	IFICATION 6 -
6	ANN	IEXES 7 -
	6.1 6.2	Exemples 7 - Fiche synthétique d'utilisation 7 - 7 -



OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

Ce protocole présente le déroulement de la filtration des MES (Matières En Suspensions) d'un échantillon. Celle-ci se fait au LAMA au troisième étage, salle I22 des échantillons collectés sur le terrain.

1.2 REFERENCES

1.1

Protocole de rinçage des filtres dans Données ardières Morcille\documents\protocoles terrain

#### 1.3 DESCRIPTIF DE LA MANIPULATION

Les prélèvements sont filtrés à 0,7 µm (limite considérée entre phase liquide et phase solide) sur des filtres en fibre de verre (minimisation du risque d'adsorption de pesticides) avant analyse UHPLC-MS-MS afin d'analyser les produits phytosanitaires présents uniquement dans la phase dissoute desdits prélèvements.

Dans le cas où la salle 122 est fermée, un double de la clé de ces salles est disponible dans le local Polldiff.

Du fait de l'importance de filtrer les prélèvements au plus vite, prévoir en amont avec Céline Guillemain et Philippe Bados la disponibilité des ensembles de filtration (disponibilité des filtres, du matériel, du lave-vaisselle).

1.4 CONDITION D'APPLICATION

S'applique aux échantillons d'eau brute (ruissellement, eau de nappe) en vue de leur analyse de concentration en produits phytosanitaires.

Pour les échantillons cumulés de ruissellement (volume important), on sous-échantillonne une partie de l'échantillon homogénéisé (bien brasser le contenu) à l'aide d'un flacon 100 mL PE blanc à bouchon rouge que l'on garde de côté pour mesure ultérieure du taux de MES (dans casier X Peyrard au fond à gauche). Voir partie 4.2.

#### 2 HYGIENE ET SECURITE

La filtration se fait sous hotte. Le port d'une blouse et de gants en nitrile (violet) est obligatoire (risque lié aux pesticides potentiellement présents dans l'échantillon).

#### MATERIEL

L'essentiel du matériel de filtration se trouve dans le tiroir « filtration », en salle I22.

- L'échantillon à filtrer (flacon numéroté de préleveur, autre...),
  - deux pinces à épiler pour manipuler les filtres :
    - o l'une pour les filtres propres (lorsqu'on les pose sur l'unité),
    - o l'autre pour les filtres sales (lorsqu'on les retire de l'unité),



### Protocole

#### < Filtration des MES>

Réf. : POLDIF-MO-15-05 Version : 2 Date : 14/04/2015 Page : - 4 -/7

- filtres circulaires rincés (voir protocole de rinçage de filtres), dans l'étuve à filtres (au fond à droite en i22 ou directement à droite en i24).
- Filtration :
  - o Sopalin bleu,
  - Unité de pompage,
  - Fiole de filtration,
  - o Base en verre fritté,
  - Support filtre
  - Pince aluminium,
  - o Réservoir fritté entonnoir 300 mL,
- Flacons verre brun 500 mL présents dans le local Polldiff ou dans le tiroir X Peyrard situé au fond à gauche en i22,
- Scotch blanc + marqueur pour étiqueter les flacons contenant les échantillons filtrés.

#### Une unité de filtration :



#### 4 PROTOCOLE

Le protocole comporte une seule partie : la filtration de l'échantillon et son transvasement dans le flacon brun 500 mL étiqueté.

#### 4.1 NOMENTCLATURE

Après filtration, les échantillons sont nommés comme suit :

#### Ru-JJMM-X-n°

- o Ru pour Ruyère ;
- o JJMM la date de récupération des prélèvements,
- X : R pour le ruissellement, S pour la subsurface,

irstea	Protocole < Filtration des MES>	Réf. : POLDIF-MO-15-05 Version : 2 Date : 14/04/2015 Page : - 5 -/7
LY / MAEP		
	<ul> <li>n° est le numéro du prélèvement dans le préleveu</li> </ul>	r. Pour les échantillons

- n° est le numero du prelevement dans le preleveur. Pour les echantilions cumulés, si limiter à Ru-JJMM-X. Si un échantillon non automatique a aussi été récupéré, on incrémente le n° du dernier échantillon récupéré.
- o **exemples :** Ru-2301-S-7, Ru-1111-R, Ru-1407-S-23.

#### 4.2 RAPPEL POUR LES ECHANTILLONS DE RUISSELLEMENT EN CUMULE : PRELEVEMENT D'UN SOUS-ECHANTILLON POUR LA MESURE DU TAUX DE MES

Avant la filtration, bien homogénéiser l'échantillon à l'aide de grands gants, puis prélever le volume nécessaire à la détermination des MES. Des flacons de 100 mL (bouchons rouges) sont à disposition dans le tiroir nommé « X Peyrard » salle I22. Un flacon par prélèvement de ruissellement (cumulé) est nécessaire.

On effectuera cette mesure a posteriori. Les flacons en question sont conservés dans le local poldif, sur une étagère.

#### 4.3 PREPARATION POUR LA FILTRATION D'UN PRELEVEMENT

La pompe permet la mise sous vide par 6 tuyaux. Pour chaque tuyau il y a 3 positions : vacuum (mise sous vide), off (arrête la mise sous vide, mais garde le vide présent), release (remet le tuyau à pression atmosphérique).

Préparation de l'unité de filtration :

- disposer un sopalin bleu dans la sorbonne où se fera la filtration,
- poser la fiole de filtration à sa place sur le sopalin,
- référencer la fiole pour le prélèvement auquel elle sera dédiée en cas d'ambiguïté (scotch sur la fiole, ou en mettant le flacon brun à côté),
- y emboiter la base en verre fritté,
- disposer le support filtre,
- mettre en marche la pompe (il n'y a qu'un seul bouton)
- mettre le tuyau en position « release »,
- brancher le tuyau à l'ensemble fiole + base,
- mettre sous vide grâce à la position « vacuum »,
- disposer de manière bien centrée le filtre avec la pince à épiler « filtres propres » sur la base,
- disposer le réservoir, et bloquer l'ensemble avec la pince aluminium en faisant attention que la pince serre bien les éléments,

Le dispositif de filtration est prêt

#### 4.4 FILTRATION D'UN PRELEVEMENT

Ici, il faudra être attentif au fait que si l'échantillon est chargé il est possible qu'il soit nécessaire d'utiliser plusieurs filtres (s'ils se colmatent). Il faut donc dans ce cas toujours verser de faibles quantités car si le filtre se colmate alors qu'il reste de l'eau dans le réservoir, retirer cette partie sera difficile. Il faut faire passer un maximum de la phase liquide de l'échantillon pour atteindre au minimum 250 mL de filtra.



#### Protocole

#### < Filtration des MES>

Réf. : POLDIF-MO-15-05 Version : 2 Date : 14/04/2015 Page : - 6 -/7

- Toujours verser par « petites » quantités (20 mL au début par exemple) le prélèvement dans le réservoir :
  - o si l'échantillon est chargé, on évite la saturation du filtre,
  - si l'unité de filtration est mal emboitée (peut TOUJOURS se produire, on évite de perdre une trop grosse partie de l'échantillon),
- Si changement de filtre nécessaire en cours de filtration :
  - attendre qu'il n'y ait plus d'eau dans le réservoir,
    - retirer la pince, puis le réservoir, patienter 30 secondes que le filtre se déssature,
    - retirer le filtre de l'unité, le mettre de côté pour éviter un contact potentiel avec d'autres échantillons,
    - o replacer un filtre,
    - o remonter le réservoir et remettre la pince,

#### 4.5 APRES LA FILTRATION D'UN PRELEVEMENT

- Référencer le flacon verre brun 500 mL qui récupèrera le filtra puis effectuer le transvasement,
- Jeter les filtres et papiers d'alu dans la poubelle jaune
- Mettre le flacon au congélateur dans le local Polldiff, intégrer sa référence dans le fichier excel « Listing\_echantillons.xlsx» contenu dans \\Datamalv\donnee ardiere morcille\Ruyere\data echantillon, et sur la feuille sur porte du congélateur
- 4.6 LAVAGE DE LA VAISSELLE

Le lave-vaisselle se trouve dans la salle IO9 (porte transparente et ouverture avec le détecteur, à l'angle des deux couloirs du LAMA).

Pour toute manipulation dans cette salle (vaisselle sale ET propre), utiliser les gants néoprène (verts).

Pour la disposition, le but est de tout faire rentrer et que les éléments soient bien exposés aux asperseurs. Tous les éléments de la filtration sauf la pince sont à laver.

- · Les fioles se mettent en bas, encastrées sur les asperseurs longs,
- Les bases et réservoirs se mettent en haut, aussi encastrés sur des asperseurs, côté « contact » vers le haut,
- Les verres de montre, à disposer en travers,
- Les supports filtre se disposent dans les bacs pour petits éléments,

Mettre sur le programme n°1 et lancer le lavage, noter les informations sur le tableau (initiales et heure de fin du lavage). Le lavage dure 1h15.

Une fois le lavage au lave-vaisselle terminé, rincer les éléments à l'acétone sous sorbonne, et les laisser sécher pour que l'acétone s'évapore. Pour cela, bien utiliser les petites pipettes étiquetées « acétone propre » et les gants néoprène (verts).

A la fin du rinçage, remplir les pissettes d'acétone pour les suivants.

Une fois l'acétone évaporé (attendre 24h si possible, ou s'assurer qu'il n'y a plus d'odeur), protéger les éléments de filtrations avec du papier aluminium, puis les ranger.

#### VERIFICATION

Sans objet



6	ANNE	XES
	6.1	EXEMPLES
Sans obj	jet.	
	6.2	FICHE SYNTHETIQUE D'UTILISATION
Sans obj	jet	

Fin du document

## Annexe C : Concentrations mesurées

## 1. Codes et limites de quantifications

**NA : non applicable.** Signifie que le pesticide n'a pas été sujet à une recherche de quantification lors de son analyse.

<LQ: pesticide détecté mais concentration non quantifiable. Signifie que le composé a été détecté dans l'échantillon lors de son analyse, mais que sa concentration était en-dessous de la limite de quantification.

nd : non détecté. La substance n'a pas été détectée dans l'échantillon.

**ID** : analyse en injection directe. Se réfère à la méthode d'analyse, qui, dans ce cas, n'a pas fait appel à une pré-concentration de l'échantillon, lequel a donc été directement injecté en UHPLC-MS/MS (voir partie 6 du Chapitre II).

**SPE : analyse après extraction en phase solide**. L'échantillon a été pré-concentré avant son analyse (voir partie 6 du Chapitre II).

Nous rappelons les abréviations suivantes. AZS : azoxystrobine ; CPM : chlorpyriphos-méthyl ; CTU : chlortoluron ; DMM : diméthomorphe ; FMX : flumioxazine ; LINU : linuron ; SPX : spiroxamine ; TBZ : tébuconazole.

	AZS (µg/L)	CPM (µg/L)	CTU (µg/L)	DMM (µg/L)	FMX (µg/L)	LINU (µg/L)	SPX (µg/L)	TBZ (µg/L)
SPE	0,0005	0,004	0,001	0,002	0,004	0,001	0,0002	0,0005
ID	0,5	8	1	4	4	1	0,2	0,5

Nous rappelons les limites de quantifications des pesticides selon la méthode analytique utilisée :

hg/L)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
INN (	z	z	z	Z	Z	Z	Z	z	Z	Z	Z	Z	N	N	Z	Z	Z	Z	Z	Z	N	Z	Z	Z	Z	Z	Z	Z	N	Z	Z	N	N	N	Z	N	Z	N	Z
CTU (µg/L)	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
AZS (µg/L)	NA	NA	٨A	NA	NA	AN	NA	NA	NA	AN	NA	NA	NA	NA	NA	NA	AN	٨A	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
TBZ (µg/L)	1,61E-01	6,07E-02	1,78E-02	1,54E-02	5,91E-02	1,82E-01	1,56E-01	1,37E-01	1,24E-01	1,31E-01	1,59E-01	1,21E-01	1,03E-01	1,04E-01	1,03E-01	9,97E-02	1,16E-01	1,20E-01	7,81E-02	7,27E-02	6,02E-02	4,84E-02	3,84E-02	3,61E-02	3,08E-02	2,66E-02	3,92E-02	2,89E-02	4,58E-02	3,16E-02	2,95E-02	3,18E-02	6,31E-02	1,06E-01	4,39E-02	1,24E+00	3,64E-01	1,78E-01	1,34E-01
SPX (µg/L)	2,01E-03	4,43E-03	2,79E-03	1,00E-02	3,97E-02	4,24E-02	3,53E-02	2,41E-02	2,30E-02	1,25E-02	1,22E-02	1,18E-02	9,24E-03	7,63E-03	9,72E-03	1,15E-02	2,06E-02	4,41E-02	1,82E-02	2,67E-02	2,06E-02	1,59E-02	1,07E-02	1,38E-02	9,20E-04	4,63E-03	1,17E-03	9,06E-03	1,27E-02	7,20E-03	1,09E-02	5,24E-03	2,89E-02	2,59E-02	1,72E-02	1,74E-01	3,93E-02	1,53E-02	1,39E-02
FMX (µg/L)	2,18E-01	7,72E+00	9,91E-01	1,55E-01	1,51E+01	9,93E-02	8,60E-02	2,20E-02	5,27E-02	5,37E-02	4,29E-02	5,85E-02	1,57E-02	3,83E-02	3,77E-02	2,28E-02	4,75E-02	1,31E-02	<lq< th=""><th>2,14E-02</th><th>2,69E-02</th><th>9,42E-03</th><th>2,69E-02</th><th>2,43E-02</th><th>nd</th><th>nd</th><th>nd</th><th>2,07E-02</th><th>1,79E-02</th><th>1,87E-02</th><th>1,83E-02</th><th><lq< th=""><th>4,78E-02</th><th>3,66E-02</th><th>3,14E-02</th><th>1,49E-02</th><th>8,52E-03</th><th>1,16E-02</th><th>3,59E-03</th></lq<></th></lq<>	2,14E-02	2,69E-02	9,42E-03	2,69E-02	2,43E-02	nd	nd	nd	2,07E-02	1,79E-02	1,87E-02	1,83E-02	<lq< th=""><th>4,78E-02</th><th>3,66E-02</th><th>3,14E-02</th><th>1,49E-02</th><th>8,52E-03</th><th>1,16E-02</th><th>3,59E-03</th></lq<>	4,78E-02	3,66E-02	3,14E-02	1,49E-02	8,52E-03	1,16E-02	3,59E-03
DMM (µg/L)	<٢٥	<lq< th=""><th><lq< th=""><th>4,21E-03</th><th>1,08E-02</th><th>1,65E-01</th><th>1,16E-01</th><th>1,18E-01</th><th>1,21E-01</th><th>1,27E-01</th><th>1,04E-01</th><th>1,08E-01</th><th>8,24E-02</th><th>8,98E-02</th><th>7,62E-02</th><th>1,01E-01</th><th>8,63E-02</th><th>8,78E-02</th><th>7,55E-02</th><th>6,20E-02</th><th>5,51E-02</th><th>4,97E-02</th><th>4,55E-02</th><th>4,23E-02</th><th>3,68E-02</th><th>3,16E-02</th><th>3,55E-02</th><th>4,26E-02</th><th>3,23E-02</th><th>2,62E-02</th><th>2,94E-02</th><th>3,21E-02</th><th>1,33E-01</th><th>8,75E-02</th><th>8,53E-02</th><th>7,22E-01</th><th>3,91E-01</th><th>2,30E-01</th><th>1,99E-01</th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th>4,21E-03</th><th>1,08E-02</th><th>1,65E-01</th><th>1,16E-01</th><th>1,18E-01</th><th>1,21E-01</th><th>1,27E-01</th><th>1,04E-01</th><th>1,08E-01</th><th>8,24E-02</th><th>8,98E-02</th><th>7,62E-02</th><th>1,01E-01</th><th>8,63E-02</th><th>8,78E-02</th><th>7,55E-02</th><th>6,20E-02</th><th>5,51E-02</th><th>4,97E-02</th><th>4,55E-02</th><th>4,23E-02</th><th>3,68E-02</th><th>3,16E-02</th><th>3,55E-02</th><th>4,26E-02</th><th>3,23E-02</th><th>2,62E-02</th><th>2,94E-02</th><th>3,21E-02</th><th>1,33E-01</th><th>8,75E-02</th><th>8,53E-02</th><th>7,22E-01</th><th>3,91E-01</th><th>2,30E-01</th><th>1,99E-01</th></lq<>	4,21E-03	1,08E-02	1,65E-01	1,16E-01	1,18E-01	1,21E-01	1,27E-01	1,04E-01	1,08E-01	8,24E-02	8,98E-02	7,62E-02	1,01E-01	8,63E-02	8,78E-02	7,55E-02	6,20E-02	5,51E-02	4,97E-02	4,55E-02	4,23E-02	3,68E-02	3,16E-02	3,55E-02	4,26E-02	3,23E-02	2,62E-02	2,94E-02	3,21E-02	1,33E-01	8,75E-02	8,53E-02	7,22E-01	3,91E-01	2,30E-01	1,99E-01
CPM (µg/L)	pu	pu	pu	1,87E-02	1,13E-02	7,33E-03	pu	9,68E-03	6,28E-03	<٢٥	pu	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th>4,71E-03</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>2,58E-02</th><th>nd</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>pu</th><th><lq< th=""><th>nd</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>1,34E-02</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>4,91E-02</th><th>2,17E-02</th><th>1,03E-02</th><th>1,12E-02</th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th>4,71E-03</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>2,58E-02</th><th>nd</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>pu</th><th><lq< th=""><th>nd</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>1,34E-02</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>4,91E-02</th><th>2,17E-02</th><th>1,03E-02</th><th>1,12E-02</th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th>4,71E-03</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>2,58E-02</th><th>nd</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>pu</th><th><lq< th=""><th>nd</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>1,34E-02</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>4,91E-02</th><th>2,17E-02</th><th>1,03E-02</th><th>1,12E-02</th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th>4,71E-03</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>2,58E-02</th><th>nd</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>pu</th><th><lq< th=""><th>nd</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>1,34E-02</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>4,91E-02</th><th>2,17E-02</th><th>1,03E-02</th><th>1,12E-02</th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th>4,71E-03</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>2,58E-02</th><th>nd</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>pu</th><th><lq< th=""><th>nd</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>1,34E-02</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>4,91E-02</th><th>2,17E-02</th><th>1,03E-02</th><th>1,12E-02</th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<٢٥	4,71E-03	<lq< th=""><th><lq< th=""><th>2,58E-02</th><th>nd</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>pu</th><th><lq< th=""><th>nd</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>1,34E-02</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>4,91E-02</th><th>2,17E-02</th><th>1,03E-02</th><th>1,12E-02</th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th>2,58E-02</th><th>nd</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>pu</th><th><lq< th=""><th>nd</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>1,34E-02</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>4,91E-02</th><th>2,17E-02</th><th>1,03E-02</th><th>1,12E-02</th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	2,58E-02	nd	<lq< th=""><th><lq< th=""><th>pu</th><th><lq< th=""><th>nd</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>1,34E-02</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>4,91E-02</th><th>2,17E-02</th><th>1,03E-02</th><th>1,12E-02</th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th>pu</th><th><lq< th=""><th>nd</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>1,34E-02</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>4,91E-02</th><th>2,17E-02</th><th>1,03E-02</th><th>1,12E-02</th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	pu	<lq< th=""><th>nd</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>1,34E-02</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>4,91E-02</th><th>2,17E-02</th><th>1,03E-02</th><th>1,12E-02</th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	nd	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>1,34E-02</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>4,91E-02</th><th>2,17E-02</th><th>1,03E-02</th><th>1,12E-02</th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>1,34E-02</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>4,91E-02</th><th>2,17E-02</th><th>1,03E-02</th><th>1,12E-02</th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th>1,34E-02</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>4,91E-02</th><th>2,17E-02</th><th>1,03E-02</th><th>1,12E-02</th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th>1,34E-02</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>4,91E-02</th><th>2,17E-02</th><th>1,03E-02</th><th>1,12E-02</th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	1,34E-02	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>4,91E-02</th><th>2,17E-02</th><th>1,03E-02</th><th>1,12E-02</th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th>4,91E-02</th><th>2,17E-02</th><th>1,03E-02</th><th>1,12E-02</th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th>4,91E-02</th><th>2,17E-02</th><th>1,03E-02</th><th>1,12E-02</th></lq<>	4,91E-02	2,17E-02	1,03E-02	1,12E-02
Date analyse	02/07/2014	02/07/2014	02/07/2014	02/07/2014	02/07/2014	11/08/2014	11/08/2014	11/08/2014	11/08/2014	11/08/2014	11/08/2014	11/08/2014	11/08/2014	11/08/2014	11/08/2014	11/08/2014	11/08/2014	11/08/2014	11/08/2014	11/08/2014	11/08/2014	11/08/2014	11/08/2014	11/08/2014	11/08/2014	11/08/2014	11/08/2014	11/08/2014	11/08/2014	11/08/2014	11/08/2014	11/08/2014	11/08/2014	11/08/2014	11/08/2014	08/10/2014	08/10/2014	08/10/2014	08/10/2014
Action	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE
Référence	Ru-2103-S	Ru-2503-S	Ru-0304-S-1	Ru-1804-S	Ru-0205-S	Ru-0707-S-1	Ru-0807-S-1	Ru-0807-S-2	Ru-0807-S-3	Ru-0807-S-4	Ru-0807-S-5	Ru-0807-S-14	Ru-0807-S-18	Ru-0807-S-20	Ru-0807-S-22	Ru-0807-S-23	Ru-0807-S-24	Ru-1007-S-2	Ru-1007-S-3	Ru-1007-S-4	Ru-1007-S-5	Ru-1007-S-7	Ru-1007-S-9	Ru-1007-S-10	Ru-1107-S-2	Ru-1107-S-3	Ru-1107-S-4	Ru-1107-S-6	Ru-1107-S-8	Ru-1107-S-10	Ru-1107-S-12	Ru-1107-S-13	Ru-1507-S-1	Ru-1507-S-3	Ru-1507-S-5	Ru-2307-S-1	Ru-2307-S-2	Ru-2307-S-3	Ru-2307-S-4
Heure UTC	21/03/2014 13:30:00	25/03/2014 13:30:00	03/04/2014 13:00:00	18/04/2014 12:30:00	01/05/2014 20:39:45	07/07/2014 13:00:00	07/07/2014 13:24:30	07/07/2014 13:42:00	07/07/2014 13:58:45	07/07/2014 14:15:45	07/07/2014 14:32:45	07/07/2014 16:58:45	07/07/2014 18:04:30	07/07/2014 18:38:15	07/07/2014 19:12:45	07/07/2014 19:30:15	08/07/2014 09:50:00	08/07/2014 17:53:00	09/07/2014 02:48:15	09/07/2014 10:49:45	09/07/2014 17:28:00	10/07/2014 01:30:30	10/07/2014 05:32:15	10/07/2014 07:05:15	10/07/2014 10:59:15	10/07/2014 12:30:15	10/07/2014 14:07:45	10/07/2014 17:43:30	10/07/2014 21:55:45	11/07/2014 02:31:30	11/07/2014 07:20:15	11/07/2014 09:55:15	11/07/2014 17:06:15	11/07/2014 23:53:45	12/07/2014 10:31:30	21/07/2014 11:54:45	21/07/2014 16:09:15	21/07/2014 18:38:30	21/07/2014 20:27:15

# 2. Concentrations dans l'écoulement latéral mesuré dans la tranchée d'interception

Heure UTC	Référence	Action	Date analyse	CPM (µg/L)	DMM (µg/L)	FMX (µg/L)	SPX (µg/L)	TBZ (µg/L)	AZS (µg/L)	CTU (µg/L)	(Hg/r) (hg/r)
07/2014 23:59:30	Ru-2307-S-6	analysé SPE	08/10/2014	6,36E-03	2,36E-01	<lq< td=""><td>3,00E-03</td><td>1,37E-01</td><td>NA</td><td>NA</td><td>NA</td></lq<>	3,00E-03	1,37E-01	NA	NA	NA
07/2014 04:12:30	Ru-2307-S-8	analysé SPE	08/10/2014	3,63E-03	2,19E-01	<lq< td=""><td>4,77E-03</td><td>1,28E-01</td><td>NA</td><td>NA</td><td>NA</td></lq<>	4,77E-03	1,28E-01	NA	NA	NA
07/2014 09:17:00	Ru-2307-S-10	analysé SPE	08/10/2014	4,53E-03	1,50E-01	5,23E-03	1,10E-02	9,80E-02	NA	NA	NA
07/2014 12:13:45	Ru-2307-S-11	analysé SPE	19/11/2014	pu	1,65E-01	<lq< td=""><td>1,33E-02</td><td>5,49E-02</td><td>NA</td><td>NA</td><td>NA</td></lq<>	1,33E-02	5,49E-02	NA	NA	NA
07/2014 15:40:30	Ru-2307-S-12	analysé SPE	19/11/2014	6,25E-03	1,50E-01	5,80E-03	1,17E-02	5,51E-02	NA	NA	NA
07/2014 20:10:30	Ru-2307-S-13	analysé SPE	08/10/2014	<لم	1,78E-01	<lq< td=""><td>1,03E-02</td><td>1,01E-01</td><td>NA</td><td>NA</td><td>NA</td></lq<>	1,03E-02	1,01E-01	NA	NA	NA
07/2014 02:07:00	Ru-2307-S-14	analysé SPE	19/11/2014	6,02E-03	1,65E-01	<lq< td=""><td>2,26E-02</td><td>8,07E-02</td><td>NA</td><td>NA</td><td>NA</td></lq<>	2,26E-02	8,07E-02	NA	NA	NA
07/2014 09:33:00	Ru-2307-S-15	analysé SPE	19/11/2014	6,43E-03	1,95E-01	<lq< td=""><td>2,84E-02</td><td>6,18E-02</td><td>NA</td><td>NA</td><td>NA</td></lq<>	2,84E-02	6,18E-02	NA	NA	NA
07/2014 21:54:15	Ru-2807-S-1	analysé SPE	19/11/2014	3,98E-03	2,48E-01	5,44E-03	2,36E-02	7,55E-02	NA	NA	NA
07/2014 14:35:30	Ru-2807-S-2	analysé SPE	08/10/2014	7,09E-03	2,61E-01	1,28E-02	1,88E-02	1,87E-01	NA	NA	NA
07/2014 09:24:30	Ru-3107-S-2	analysé SPE	08/10/2014	<lq< td=""><td>4,18E-01</td><td>5,50E-03</td><td>2,44E-02</td><td>2,59E-01</td><td>NA</td><td>NA</td><td>NA</td></lq<>	4,18E-01	5,50E-03	2,44E-02	2,59E-01	NA	NA	NA
07/2014 13:55:30	Ru-3107-S-3	analysé SPE	08/10/2014	<٢٥	2,25E-01	<lq< td=""><td>1,09E-02</td><td>1,51E-01</td><td>NA</td><td>NA</td><td>NA</td></lq<>	1,09E-02	1,51E-01	NA	NA	NA
07/2014 18:34:00	Ru-3107-S-6	analysé SPE	08/10/2014	<lq< td=""><td>1,81E-01</td><td>6,88E-03</td><td>9,91E-03</td><td>8,77E-02</td><td>NA</td><td>NA</td><td>NA</td></lq<>	1,81E-01	6,88E-03	9,91E-03	8,77E-02	NA	NA	NA
07/2014 03:31:30	Ru-3107-S-9	analysé SPE	08/10/2014	<٢٥	1,06E-01	4,75E-03	5,61E-03	5,49E-02	NA	NA	NA
07/2014 07:32:15	Ru-3107-S-10	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>8,14E-02</td><td>9,90E-03</td><td>1,65E-02</td><td>4,37E-02</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	8,14E-02	9,90E-03	1,65E-02	4,37E-02	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<>	<lq< td=""></lq<>
07/2014 20:49:45	Ru-0508-S-1	analysé SPE	08/10/2014	<lq< td=""><td>1,57E-01</td><td>3,71E-03</td><td>1,90E-02</td><td>1,56E-01</td><td>NA</td><td>NA</td><td>NA</td></lq<>	1,57E-01	3,71E-03	1,90E-02	1,56E-01	NA	NA	NA
08/2014 10:43:45	Ru-0508-S-2	analysé SPE	19/11/2014	4,69E-03	1,54E-01	<lq< td=""><td>2,67E-02</td><td>9,35E-02</td><td>NA</td><td>NA</td><td>NA</td></lq<>	2,67E-02	9,35E-02	NA	NA	NA
09/2014 08:12:00	Ru-1009-S-3	analysé SPE	19/11/2014	nd	1,93E-01	<lq< td=""><td>3,10E-02</td><td>4,11E-01</td><td>NA</td><td>NA</td><td>NA</td></lq<>	3,10E-02	4,11E-01	NA	NA	NA
09/2014 12:35:30	Ru-1009-S-4	analysé SPE	19/11/2014	pu	1,70E-01	nd	4,13E-02	1,95E-01	NA	NA	NA
09/2014 17:33:45	Ru-1009-S-5	analysé SPE	19/11/2014	pu	1,38E-01	<lq< td=""><td>1,44E-02</td><td>1,89E-01</td><td>NA</td><td>NA</td><td>NA</td></lq<>	1,44E-02	1,89E-01	NA	NA	NA
)9/2014 03:55:15	Ru-1009-S-6	analysé SPE	08/10/2014	<lq< td=""><td>1,80E-01</td><td>1,82E-02</td><td>1,81E-02</td><td>4,67E-01</td><td>NA</td><td>NA</td><td>NA</td></lq<>	1,80E-01	1,82E-02	1,81E-02	4,67E-01	NA	NA	NA
0/2014 21:16:45	Ru-1310-S-3	analysé SPE	19/11/2014	pu	2,02E-01	1,03E-02	9,25E-03	1,46E-01	NA	NA	NA
0/2014 22:22:45	Ru-1310-S-5	analysé SPE	19/11/2014	pu	1,29E-01	<lq< td=""><td>4,85E-03</td><td>7,77E-02</td><td>NA</td><td>NA</td><td>NA</td></lq<>	4,85E-03	7,77E-02	NA	NA	NA
10/2014 00:46:45	Ru-1310-S-9	analysé SPE	19/11/2014	pu	1,08E-01	<lq< td=""><td>9,01E-03</td><td>4,23E-02</td><td>NA</td><td>NA</td><td>NA</td></lq<>	9,01E-03	4,23E-02	NA	NA	NA
0/2014 01:26:45	Ru-1310-S-10	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>1,20E-01</td><td><lq< td=""><td>6,00E-03</td><td>5,20E-02</td><td>1,70E-03</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	1,20E-01	<lq< td=""><td>6,00E-03</td><td>5,20E-02</td><td>1,70E-03</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<>	6,00E-03	5,20E-02	1,70E-03	<lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<>	<lq< td=""></lq<>
0/2014 02:50:00	Ru-1310-S-12	analysé SPE	19/11/2014	pu	1,35E-01	<lq< td=""><td>6,06E-03</td><td>3,43E-02</td><td>NA</td><td>NA</td><td>NA</td></lq<>	6,06E-03	3,43E-02	NA	NA	NA
0/2014 04:27:45	Ru-1310-S-14	analysé SPE	19/11/2014	pu	1,20E-01	<lq< td=""><td>4,32E-03</td><td>3,24E-02</td><td>NA</td><td>NA</td><td>NA</td></lq<>	4,32E-03	3,24E-02	NA	NA	NA
10/2014 06:25:45	Ru-1310-S-16	analysé SPE	19/11/2014	pu	1,12E-01	<lq< td=""><td>3,00E-03</td><td>2,94E-02</td><td>NA</td><td>NA</td><td>NA</td></lq<>	3,00E-03	2,94E-02	NA	NA	NA
10/2014 08:38:45	Ru-1310-S-18	analysé SPE	15/10/2015	<lq< td=""><td>7,60E-02</td><td>8,00E-03</td><td>4,00E-03</td><td>2,90E-02</td><td>2,00E-03</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<>	7,60E-02	8,00E-03	4,00E-03	2,90E-02	2,00E-03	<lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<>	<lq< td=""></lq<>
10/2014 11:03:45	Ru-1310-S-20	analysé SPE	19/11/2014	nd	1,06E-01	<lq< td=""><td>3,38E-03</td><td>2,67E-02</td><td>NA</td><td>NA</td><td>NA</td></lq<>	3,38E-03	2,67E-02	NA	NA	NA
10/2014 13:37:45	Ru-1310-S-22	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>6,40E-02</td><td>1,50E-02</td><td>4,00E-03</td><td>2,00E-02</td><td>1,00E-03</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<>	6,40E-02	1,50E-02	4,00E-03	2,00E-02	1,00E-03	<lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<>	<lq< td=""></lq<>
10/2014 16:29:45	Ru-1310-S-24	analysé SPE	19/11/2014	pu	8,68E-02	nd	2,13E-03	2,54E-02	NA	NA	NA
10/2014 12:28:15	Ru-1310-S-25	analysé SPE	19/11/2014	pu	7,09E-02	<lq< td=""><td>5,10E-03</td><td>2,26E-02</td><td>NA</td><td>NA</td><td>NA</td></lq<>	5,10E-03	2,26E-02	NA	NA	NA
0/2014 16:45:15	Ru-1610-S-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>4,10E-02</td><td>1,70E-02</td><td>7,00E-03</td><td>1,70E-02</td><td>2,00E-04</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<>	4,10E-02	1,70E-02	7,00E-03	1,70E-02	2,00E-04	<lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<>	<lq< td=""></lq<>
0/2014 21:40:00	Ru-1610-S-2	analysé SPE	19/11/2014	3,60E-03	6,73E-02	<lq< td=""><td>4,03E-03</td><td>2,19E-02</td><td>NA</td><td>NA</td><td>NA</td></lq<>	4,03E-03	2,19E-02	NA	NA	NA
10/2014 10:10:00	Ru-1610-S-4	analysé SPE	19/11/2014	pu	5,61E-02	<lq< td=""><td>3,05E-03</td><td>2,55E-02</td><td>NA</td><td>NA</td><td>NA</td></lq<>	3,05E-03	2,55E-02	NA	NA	NA
10/2014 18:53:45	Ru-1610-S-5	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>4,00E-02</td><td>1,40E-02</td><td>7,00E-03</td><td>2,50E-02</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	4,00E-02	1,40E-02	7,00E-03	2,50E-02	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<>	<lq< td=""></lq<>
10/2014 22:31:45	Ru-1610-S-7	analysé SPE	19/11/2014	pu	5,98E-02	<lq< td=""><td>5,10E-03</td><td>3,51E-02</td><td>NA</td><td>NA</td><td>NA</td></lq<>	5,10E-03	3,51E-02	NA	NA	NA
10/2014 14:28:00	Ru-1610-S-8	analysé SPE	19/11/2014	pu	7,29E-02	<lq< td=""><td>3,76E-03</td><td>3,49E-02</td><td>NA</td><td>NA</td><td>NA</td></lq<>	3,76E-03	3,49E-02	NA	NA	NA

Heure UTC	Référence	Action	Date analyse	CPM (µg/L)	DMM (µg/l)	FMX (µg/L)	SPX (µg/L)	TBZ (µg/L)	AZS (µg/L)	CTU (µg/L)	LINU (µg/L)
04/11/2014 07:07:00	tr-B	analysé SPE	05/08/2015	pu	1,22E-01	2,97E-02	7,79E-03	1,15E+00	7,63E-03	3,32E-03	4,70E-03
04/11/2014 15:23:45	tr-4h	analysé ID	07/04/2015	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>3,90E+00</td><td>6,76E+00</td><td>1,24E+00</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>3,90E+00</td><td>6,76E+00</td><td>1,24E+00</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>3,90E+00</td><td>6,76E+00</td><td>1,24E+00</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>3,90E+00</td><td>6,76E+00</td><td>1,24E+00</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>3,90E+00</td><td>6,76E+00</td><td>1,24E+00</td></lq<>	3,90E+00	6,76E+00	1,24E+00
04/11/2014 22:59:45	tr-12h	analysé SPE	05/08/2015	3,33E-01	1,20E-01	1,39E+00	3,68E-03	1,92E-01	3,61E+00	7,49E+00	1,05E+00
05/11/2014 05:13:00	tr-18h	analysé ID	07/04/2015	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>21V</td><td>4,51E+00</td><td>8,71E+00</td><td>1,85E+00</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>21V</td><td>4,51E+00</td><td>8,71E+00</td><td>1,85E+00</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>21V</td><td>4,51E+00</td><td>8,71E+00</td><td>1,85E+00</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>21V</td><td>4,51E+00</td><td>8,71E+00</td><td>1,85E+00</td></lq<>	21V	4,51E+00	8,71E+00	1,85E+00
05/11/2014 09:16:45	tr-22h	analysé SPE	07/04/2015	1,25E-01	2,60E-01	<lq< td=""><td>1,30E-02</td><td>5,32E-01</td><td>5,08E+00</td><td>2,07E+01</td><td>1,50E+00</td></lq<>	1,30E-02	5,32E-01	5,08E+00	2,07E+01	1,50E+00
05/11/2014 11:09:30	tr-24h	analysé SPE	05/08/2015	1,77E-01	9,44E-02	1,25E+00	5,53E-03	2,46E-01	3,96E+00	7,73E+00	1,41E+00
05/11/2014 15:17:15	tr-28h	analysé SPE	05/08/2015	1,44E-01	8,68E-02	1,39E+00	7,41E-03	2,23E-01	3,97E+00	8,31E+00	1,69E+00
05/11/2014 19:05:00	tr-32h	analysé ID	07/04/2015	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>3,48E+00</td><td>6,21E+00</td><td>1,50E+00</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>3,48E+00</td><td>6,21E+00</td><td>1,50E+00</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>3,48E+00</td><td>6,21E+00</td><td>1,50E+00</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>3,48E+00</td><td>6,21E+00</td><td>1,50E+00</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>3,48E+00</td><td>6,21E+00</td><td>1,50E+00</td></lq<>	3,48E+00	6,21E+00	1,50E+00
05/11/2014 23:06:00	tr-36h	analysé SPE	05/08/2015	1,58E-01	8,71E-02	1,17E+00	1,15E-02	1,66E-01	2,95E+00	5,88E+00	1,27E+00
06/11/2014 05:05:45	tr-42h	analysé SPE	05/08/2015	7,18E-02	7,25E-02	6,20E-01	7,24E-03	1,70E-01	2,53E+00	4,38E+00	1,02E+00
06/11/2014 08:05:45	tr-45h	analysé ID	07/04/2015	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,82E+00</td><td>3,70E+00</td><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,82E+00</td><td>3,70E+00</td><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,82E+00</td><td>3,70E+00</td><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,82E+00</td><td>3,70E+00</td><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>1,82E+00</td><td>3,70E+00</td><td><lq< td=""></lq<></td></lq<>	1,82E+00	3,70E+00	<lq< td=""></lq<>
06/11/2014 11:06:00	tr-48h	analysé SPE	05/08/2015	1,89E-02	6,49E-02	7,93E-01	6,39E-03	7,33E-02	1,52E+00	3,47E+00	7,81E-01
06/11/2014 17:06:00	tr-54h	analysé SPE	05/08/2015	6,20E-03	5,16E-02	3,52E-01	2,78E-03	5,05E-02	1,02E+00	2,48E+00	5,49E-01
06/11/2014 20:06:00	tr-57h	analysé ID	07/04/2015	pu	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>8,00E-01</td><td>2,10E+00</td><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>8,00E-01</td><td>2,10E+00</td><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>8,00E-01</td><td>2,10E+00</td><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>8,00E-01</td><td>2,10E+00</td><td><lq< td=""></lq<></td></lq<>	8,00E-01	2,10E+00	<lq< td=""></lq<>
06/11/2014 23:06:15	tr-60h	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>4,50E-02</td><td>1,50E+00</td><td>3,63E+00</td><td>4,90E-01</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>4,50E-02</td><td>1,50E+00</td><td>3,63E+00</td><td>4,90E-01</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>4,50E-02</td><td>1,50E+00</td><td>3,63E+00</td><td>4,90E-01</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>4,50E-02</td><td>1,50E+00</td><td>3,63E+00</td><td>4,90E-01</td></lq<>	4,50E-02	1,50E+00	3,63E+00	4,90E-01
07/11/2014 03:06:00	tr-64h	analysé SPE	05/08/2015	<lq< td=""><td>4,31E-02</td><td>3,65E-01</td><td>5,59E-03</td><td>3,59E-02</td><td>6,41E-01</td><td>1,82E+00</td><td>3,92E-01</td></lq<>	4,31E-02	3,65E-01	5,59E-03	3,59E-02	6,41E-01	1,82E+00	3,92E-01
07/11/2014 07:06:15	tr-68h	analysé SPE	05/08/2015	<lq< td=""><td>4,36E-02</td><td>4,11E-01</td><td>7,51E-03</td><td>3,30E-02</td><td>5,76E-01</td><td>1,85E+00</td><td>3,76E-01</td></lq<>	4,36E-02	4,11E-01	7,51E-03	3,30E-02	5,76E-01	1,85E+00	3,76E-01
07/11/2014 11:05:30	tr-72h	analysé ID	07/04/2015	pu	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>&lt;٢٥</td><td><lq< td=""><td>5,50E-01</td><td>1,72E+00</td><td>&lt;٢٥</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>&lt;٢٥</td><td><lq< td=""><td>5,50E-01</td><td>1,72E+00</td><td>&lt;٢٥</td></lq<></td></lq<>	<٢٥	<lq< td=""><td>5,50E-01</td><td>1,72E+00</td><td>&lt;٢٥</td></lq<>	5,50E-01	1,72E+00	<٢٥
07/11/2014 15:06:00	tr-76h	analysé SPE	05/08/2015	4,83E-03	4,65E-02	5,01E-01	6,45E-03	4,74E-02	6,81E-01	1,72E+00	4,35E-01
07/11/2014 23:06:00	tr-84h	analysé ID	07/04/2015	nd	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>nd</td><td><lq< td=""><td>5,30E-01</td><td>2,01E+00</td><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>nd</td><td><lq< td=""><td>5,30E-01</td><td>2,01E+00</td><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<>	nd	<lq< td=""><td>5,30E-01</td><td>2,01E+00</td><td><lq< td=""></lq<></td></lq<>	5,30E-01	2,01E+00	<lq< td=""></lq<>
08/11/2014 03:05:45	tr-88h	analysé SPE	05/08/2015	<lq< td=""><td>4,08E-02</td><td>3,39E-01</td><td>4,06E-03</td><td>3,23E-02</td><td>4,92E-01</td><td>1,80E+00</td><td>4,00E-01</td></lq<>	4,08E-02	3,39E-01	4,06E-03	3,23E-02	4,92E-01	1,80E+00	4,00E-01
08/11/2014 15:05:15	tr-100h	analysé ID	07/04/2015	nd	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>5,80E-01</td><td>2,23E+00</td><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>5,80E-01</td><td>2,23E+00</td><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>5,80E-01</td><td>2,23E+00</td><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>5,80E-01</td><td>2,23E+00</td><td><lq< td=""></lq<></td></lq<>	5,80E-01	2,23E+00	<lq< td=""></lq<>
08/11/2014 23:05:45	tr-108h	analysé SPE	05/08/2015	<lq< td=""><td>3,60E-02</td><td>4,02E-01</td><td>7,05E-03</td><td>2,99E-02</td><td>5,07E-01</td><td>2,19E+00</td><td>5,23E-01</td></lq<>	3,60E-02	4,02E-01	7,05E-03	2,99E-02	5,07E-01	2,19E+00	5,23E-01
09/11/2014 03:05:15	tr-112h	analysé SPE	07/04/2015	5,37E-02	5,70E-02	8,90E-01	1,00E-02	3,91E-01	6,80E-01	2,90E+00	4,10E-01
09/11/2014 07:06:15	tr-116h	analysé ID	07/04/2015	pu	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>&lt;٢٥</td><td>27V</td><td>4,60E-01</td><td>2,22E+00</td><td>&lt;٢٥</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>&lt;٢٥</td><td>27V</td><td>4,60E-01</td><td>2,22E+00</td><td>&lt;٢٥</td></lq<>	<٢٥	27V	4,60E-01	2,22E+00	<٢٥
09/11/2014 11:06:30	tr-120h	analysé SPE	05/08/2015	<lq< td=""><td>4,12E-02</td><td>2,48E-01</td><td>3,32E-03</td><td>5,33E-02</td><td>4,85E-01</td><td>1,94E+00</td><td>6,05E-01</td></lq<>	4,12E-02	2,48E-01	3,32E-03	5,33E-02	4,85E-01	1,94E+00	6,05E-01
09/11/2014 19:06:00	tr-128h	analysé SPE	05/08/2015	3,36E-02	9,19E-02	1,74E-01	1,37E-02	8,03E-01	8,19E-01	1,91E+00	6,80E-01
10/11/2014 11:06:00	tr-144h	analysé SPE	05/08/2015	<lq< td=""><td>5,34E-02</td><td>2,72E-01</td><td>3,15E-03</td><td>4,00E-02</td><td>5,93E-01</td><td>2,05E+00</td><td>6,59E-01</td></lq<>	5,34E-02	2,72E-01	3,15E-03	4,00E-02	5,93E-01	2,05E+00	6,59E-01
10/11/2014 15:06:00	tr-148h	analysé ID	07/04/2015	pu	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>6,00E-01</td><td>2,19E+00</td><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>6,00E-01</td><td>2,19E+00</td><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>6,00E-01</td><td>2,19E+00</td><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>6,00E-01</td><td>2,19E+00</td><td><lq< td=""></lq<></td></lq<>	6,00E-01	2,19E+00	<lq< td=""></lq<>
11/11/2014 00:05:00	tr-157h	analysé SPE	07/04/2015	1,39E-02	4,00E-02	5,50E-01	2,00E-03	4,30E-02	7,60E-01	2,80E+00	4,30E-01
11/11/2014 08:04:45	tr-165h	analysé SPE	05/08/2015	4,71E-03	4,47E-02	4,03E-01	2,18E-03	2,85E-02	5,63E-01	2,05E+00	7,08E-01
11/11/2014 16:04:45	tr-173h	analysé ID	07/04/2015	pu	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>6,40E-01</td><td>2,49E+00</td><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>6,40E-01</td><td>2,49E+00</td><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>6,40E-01</td><td>2,49E+00</td><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>6,40E-01</td><td>2,49E+00</td><td><lq< td=""></lq<></td></lq<>	6,40E-01	2,49E+00	<lq< td=""></lq<>
12/11/2014 00:05:15	tr-181h	analysé SPE	07/04/2015	7,60E-03	4,00E-02	<lq< td=""><td>2,00E-03</td><td>2,90E-02</td><td>4,80E-01</td><td>2,48E+00</td><td>4,60E-01</td></lq<>	2,00E-03	2,90E-02	4,80E-01	2,48E+00	4,60E-01
12/11/2014 15:09:45	tr-196h	analysé SPE	05/08/2015	4,55E-03	4,58E-02	6,27E-01	2,36E-03	3,93E-02	6,26E-01	2,11E+00	8,82E-01
13/11/2014 01:05:45	tr-206h	analysé ID	07/04/2015	pu	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>6,00E-01</td><td>2,32E+00</td><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>6,00E-01</td><td>2,32E+00</td><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>6,00E-01</td><td>2,32E+00</td><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>6,00E-01</td><td>2,32E+00</td><td><lq< td=""></lq<></td></lq<>	6,00E-01	2,32E+00	<lq< td=""></lq<>
13/11/2014 17:05:30	tr-222h	analysé SPE	05/08/2015	<lq< td=""><td>3,75E-02</td><td>7,32E-01</td><td>1,64E-03</td><td>2,11E-02</td><td>6,02E-01</td><td>2,22E+00</td><td>1,23E+00</td></lq<>	3,75E-02	7,32E-01	1,64E-03	2,11E-02	6,02E-01	2,22E+00	1,23E+00
14/11/2014 09:05:45	tr-238h	analysé SPE	05/08/2015	<lq< td=""><td>3,63E-02</td><td>1,03E+00</td><td>1,92E-03</td><td>1,93E-02</td><td>6,63E-01</td><td>2,38E+00</td><td>1,55E+00</td></lq<>	3,63E-02	1,03E+00	1,92E-03	1,93E-02	6,63E-01	2,38E+00	1,55E+00
15/11/2014 01:06:15	tr-254h	analysé ID	07/04/2015	pu	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>2,14E+00</td><td>1,13E+00</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>2,14E+00</td><td>1,13E+00</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>2,14E+00</td><td>1,13E+00</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>2,14E+00</td><td>1,13E+00</td></lq<>	7,90E-01	2,14E+00	1,13E+00
15/11/2014 17:06:45	tr-270h	analysé SPE	05/08/2015	<lq< td=""><td>4,79E-02</td><td>5,32E-01</td><td>2,00E-03</td><td>9,08E-02</td><td>7,16E-01</td><td>1,43E+00</td><td>1,29E+00</td></lq<>	4,79E-02	5,32E-01	2,00E-03	9,08E-02	7,16E-01	1,43E+00	1,29E+00

298

LINU (µg/L)	1,30E+00	8,70E-01	1,60E+00	1,73E+00	9,50E-01	1,01E+00	8,50E-01	6,80E-01	1,05E+00	1,50E+00	1,30E+00	1,19E+00	7,20E-01	7,30E-01	5,60E-01	5,82E-01	5,82E-01	5,82E-01	5,82E-01	5,82E-01	5,82E-01	5,82E-01	5,82E-01	5,82E-01	5,82E-01	5,82E-01	5,82E-01	5,82E-01	5,82E-01	5,82E-01	5,82E-01	5,82E-01	5,82E-01	5,82E-01	5,82E-01	5,82E-01	5,82E-01	5,82E-01	5,82E-01
CTU (µg/L)	2,08E+00	3,10E+00	1,75E+00	1,66E+00	1,64E+00	2,65E+00	2,11E+00	1,07E+00	2,39E+00	2,00E+00	1,69E+00	1,50E+00	1,90E+00	9,90E-01	8,70E-01	9,57E-01	9,57E-01	9,57E-01	9,57E-01	9,57E-01	9,57E-01	9,57E-01	9,57E-01	9,57E-01	9,57E-01	9,57E-01	9,57E-01	9,57E-01	9,57E-01	9,57E-01	9,57E-01	9,57E-01	9,57E-01	9,57E-01	9,57E-01	9,57E-01	9,57E-01	9,57E-01	9,57E-01
AZS (µg/L)	7,40E-01	1,11E+00	7,07E-01	7,54E-01	7,90E-01	1,17E+00	5,70E-01	4,90E-01	1,06E+00	1,86E+00	8,70E-01	8,00E-01	6,00E-01	4,30E-01	4,60E-01	4,86E-01	4,86E-01	4,86E-01	4,86E-01	4,86E-01	4,86E-01	4,86E-01	4,86E-01	4,86E-01	4,86E-01	4,86E-01	4,86E-01	4,86E-01	4,86E-01	4,86E-01	4,86E-01	4,86E-01	4,86E-01	4,86E-01	4,86E-01	4,86E-01	4,86E-01	4,86E-01	4,86E-01
TBZ (µg/L)	<lq< th=""><th>3,20E-02</th><th>2,18E-02</th><th>2,20E-02</th><th>3,50E-02</th><th>2,40E-02</th><th>3,20E-02</th><th>3,80E-02</th><th>2,70E-02</th><th>2,30E-02</th><th>2,90E-02</th><th>2,20E-02</th><th>1,90E-02</th><th>2,40E-02</th><th>2,40E-02</th><th>1,33E-01</th><th>1,33E-01</th><th>1,33E-01</th><th>1,33E-01</th><th>1,33E-01</th><th>1,33E-01</th><th>1,33E-01</th><th>1,33E-01</th><th>1,33E-01</th><th>1,33E-01</th><th>1,33E-01</th><th>1,33E-01</th><th>1,33E-01</th><th>1,33E-01</th><th>1,33E-01</th><th>1,33E-01</th><th>1,33E-01</th><th>1,33E-01</th><th>1,33E-01</th><th>1,33E-01</th><th>1,33E-01</th><th>1,33E-01</th><th>1,33E-01</th><th>1,33E-01</th></lq<>	3,20E-02	2,18E-02	2,20E-02	3,50E-02	2,40E-02	3,20E-02	3,80E-02	2,70E-02	2,30E-02	2,90E-02	2,20E-02	1,90E-02	2,40E-02	2,40E-02	1,33E-01	1,33E-01	1,33E-01	1,33E-01	1,33E-01	1,33E-01	1,33E-01	1,33E-01	1,33E-01	1,33E-01	1,33E-01	1,33E-01	1,33E-01	1,33E-01	1,33E-01	1,33E-01	1,33E-01	1,33E-01	1,33E-01	1,33E-01	1,33E-01	1,33E-01	1,33E-01	1,33E-01
SPX (µg/L)	<lq< th=""><th>7,00E-03</th><th>1,29E-03</th><th>8,40E-04</th><th>3,00E-03</th><th>2,00E-03</th><th>2,00E-03</th><th>2,00E-03</th><th>1,00E-03</th><th>4,00E-03</th><th>6,00E-03</th><th>4,00E-03</th><th>3,00E-03</th><th>6,00E-04</th><th>2,00E-03</th><th>2,74E-03</th><th>2,74E-03</th><th>2,74E-03</th><th>2,74E-03</th><th>2,74E-03</th><th>2,74E-03</th><th>2,74E-03</th><th>2,74E-03</th><th>2,74E-03</th><th>2,74E-03</th><th>2,74E-03</th><th>2,74E-03</th><th>2,74E-03</th><th>2,74E-03</th><th>2,74E-03</th><th>2,74E-03</th><th>2,74E-03</th><th>2,74E-03</th><th>2,74E-03</th><th>2,74E-03</th><th>2,74E-03</th><th>2,74E-03</th><th>2,74E-03</th><th>2,74E-03</th></lq<>	7,00E-03	1,29E-03	8,40E-04	3,00E-03	2,00E-03	2,00E-03	2,00E-03	1,00E-03	4,00E-03	6,00E-03	4,00E-03	3,00E-03	6,00E-04	2,00E-03	2,74E-03	2,74E-03	2,74E-03	2,74E-03	2,74E-03	2,74E-03	2,74E-03	2,74E-03	2,74E-03	2,74E-03	2,74E-03	2,74E-03	2,74E-03	2,74E-03	2,74E-03	2,74E-03	2,74E-03	2,74E-03	2,74E-03	2,74E-03	2,74E-03	2,74E-03	2,74E-03	2,74E-03
FMX (µg/L)	<lq< th=""><th>4,90E-01</th><th>8,94E-01</th><th>8,51E-01</th><th>3,20E-01</th><th>4,60E-01</th><th>4,00E-01</th><th>4,10E-01</th><th>9,90E-01</th><th>2,20E-01</th><th>2,40E-01</th><th>3,20E-01</th><th>1,30E-01</th><th>2,00E-01</th><th>7,90E-02</th><th>2,68E-01</th><th>2,68E-01</th><th>2,68E-01</th><th>2,68E-01</th><th>2,68E-01</th><th>2,68E-01</th><th>2,68E-01</th><th>2,68E-01</th><th>2,68E-01</th><th>2,68E-01</th><th>2,68E-01</th><th>2,68E-01</th><th>2,68E-01</th><th>2,68E-01</th><th>2,68E-01</th><th>2,68E-01</th><th>2,68E-01</th><th>2,68E-01</th><th>2,68E-01</th><th>2,68E-01</th><th>2,68E-01</th><th>2,68E-01</th><th>2,68E-01</th><th>2,68E-01</th></lq<>	4,90E-01	8,94E-01	8,51E-01	3,20E-01	4,60E-01	4,00E-01	4,10E-01	9,90E-01	2,20E-01	2,40E-01	3,20E-01	1,30E-01	2,00E-01	7,90E-02	2,68E-01	2,68E-01	2,68E-01	2,68E-01	2,68E-01	2,68E-01	2,68E-01	2,68E-01	2,68E-01	2,68E-01	2,68E-01	2,68E-01	2,68E-01	2,68E-01	2,68E-01	2,68E-01	2,68E-01	2,68E-01	2,68E-01	2,68E-01	2,68E-01	2,68E-01	2,68E-01	2,68E-01
DMM (µg/L)	<لم	3,80E-02	3,81E-02	4,00E-02	4,00E-02	3,50E-02	4,00E-02	3,90E-02	4,40E-02	4,90E-02	5,70E-02	4,70E-02	3,70E-02	3,50E-02	2,80E-02	3,61E-02	3,61E-02	3,61E-02	3,61E-02	3,61E-02	3,61E-02	3,61E-02	3,61E-02	3,61E-02	3,61E-02	3,61E-02	3,61E-02	3,61E-02	3,61E-02	3,61E-02	3,61E-02	3,61E-02	3,61E-02	3,61E-02	3,61E-02	3,61E-02	3,61E-02	3,61E-02	3,61E-02
CPM (µg/L)	pu	<lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<٢٥	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th>&lt;٢٥</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<٢٥	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><la< th=""></la<></th></lq<>	<la< th=""></la<>
Date analyse	07/04/2015	07/04/2015	05/08/2015	05/08/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015
Action	analysé ID	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE	analysé SPE
Référence	tr-294h	tr-310h	tr-326h	tr-350h	Ru-2811-S-1	Ru-2811-S-3	Ru-2811-S-4	Ru-2811-S-5	Ru-2811-S-7	Ru-0812-S-1	Ru-0812-S-2	Ru-0812-S-3	Ru-0812-S-4	Ru-0812-S-5	Ru-0812-S-6	Ru-2312-S	Ru-2312-S	Ru-2312-S	Ru-2312-S	Ru-2312-S	Ru-2312-S	Ru-2312-S	Ru-2312-S	Ru-2312-S	Ru-2312-S	Ru-2312-S	Ru-2312-S	Ru-2312-S	Ru-2312-S	Ru-2312-S	Ru-2312-S	Ru-2312-S	Ru-2312-S	Ru-2312-S	Ru-2312-S	Ru-2312-S	Ru-2312-S	Ru-2312-S	Ru-2312-S
Heure UTC	16/11/2014 17:06:15	17/11/2014 09:06:00	18/11/2014 01:06:00	19/11/2014 01:06:15	20/11/2014 19:31:00	22/11/2014 16:43:45	24/11/2014 06:14:30	26/11/2014 19:45:00	28/11/2014 01:56:00	28/11/2014 12:43:00	29/11/2014 02:19:15	29/11/2014 20:33:00	30/11/2014 19:04:45	01/12/2014 23:22:45	04/12/2014 01:22:45	12/12/2014 01:19:30	13/12/2014 03:12:00	14/12/2014 16:51:45	16/12/2014 16:30:15	17/12/2014 17:47:15	18/12/2014 00:18:30	18/12/2014 04:13:30	18/12/2014 07:45:45	18/12/2014 11:14:00	18/12/2014 14:48:45	18/12/2014 18:33:15	18/12/2014 22:20:30	19/12/2014 01:51:15	19/12/2014 05:30:15	19/12/2014 09:15:30	19/12/2014 12:59:30	19/12/2014 16:48:30	19/12/2014 20:45:15	20/12/2014 00:24:15	20/12/2014 04:04:30	20/12/2014 08:13:30	20/12/2014 12:29:45	20/12/2014 16:52:15	20/12/2014 21:37:45

	léférence	Action	Date analyse	CPM (µg/L)	DMM (µg/L)	FMX (µg/L)	SPX (µg/L)	TBZ (µg/L)	AZS (µg/L)	CTU (µg/L)	LINU (µg/L)
Ru-2312-S analys	analys	é SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,61E-02</td><td>2,68E-01</td><td>2,74E-03</td><td>1,33E-01</td><td>4,86E-01</td><td>9,57E-01</td><td>5,82E-01</td></lq<>	3,61E-02	2,68E-01	2,74E-03	1,33E-01	4,86E-01	9,57E-01	5,82E-01
Ru-2312-S analysé	analysé	SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,61E-02</td><td>2,68E-01</td><td>2,74E-03</td><td>1,33E-01</td><td>4,86E-01</td><td>9,57E-01</td><td>5,82E-01</td></lq<>	3,61E-02	2,68E-01	2,74E-03	1,33E-01	4,86E-01	9,57E-01	5,82E-01
Ru-2312-S analysé	analysé	SPE	07/04/2015	×۲۵	3,61E-02	2,68E-01	2,74E-03	1,33E-01	4,86E-01	9,57E-01	5,82E-01
Ru-2312-S analysé S	analysé S	PE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,61E-02</td><td>2,68E-01</td><td>2,74E-03</td><td>1,33E-01</td><td>4,86E-01</td><td>9,57E-01</td><td>5,82E-01</td></lq<>	3,61E-02	2,68E-01	2,74E-03	1,33E-01	4,86E-01	9,57E-01	5,82E-01
Ru-2312-S analysé SI	analysé SI	Ы	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,61E-02</td><td>2,68E-01</td><td>2,74E-03</td><td>1,33E-01</td><td>4,86E-01</td><td>9,57E-01</td><td>5,82E-01</td></lq<>	3,61E-02	2,68E-01	2,74E-03	1,33E-01	4,86E-01	9,57E-01	5,82E-01
Ru-2312-S analysé SP	analysé SP	ш	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,61E-02</td><td>2,68E-01</td><td>2,74E-03</td><td>1,33E-01</td><td>4,86E-01</td><td>9,57E-01</td><td>5,82E-01</td></lq<>	3,61E-02	2,68E-01	2,74E-03	1,33E-01	4,86E-01	9,57E-01	5,82E-01
Ru-2312-S analysé SPI	analysé SPI	ш	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,61E-02</td><td>2,68E-01</td><td>2,74E-03</td><td>1,33E-01</td><td>4,86E-01</td><td>9,57E-01</td><td>5,82E-01</td></lq<>	3,61E-02	2,68E-01	2,74E-03	1,33E-01	4,86E-01	9,57E-01	5,82E-01
Ru-2312-S analysé SPE	analysé SPE		07/04/2015	<lq< td=""><td>3,61E-02</td><td>2,68E-01</td><td>2,74E-03</td><td>1,33E-01</td><td>4,86E-01</td><td>9,57E-01</td><td>5,82E-01</td></lq<>	3,61E-02	2,68E-01	2,74E-03	1,33E-01	4,86E-01	9,57E-01	5,82E-01
Ru-2901-S analysé SPE	analysé SPE		07/04/2015	<lq< td=""><td>4,70E-02</td><td>2,50E-01</td><td>1,90E-02</td><td>1,50E-01</td><td>3,90E-01</td><td>5,50E-01</td><td>3,80E-01</td></lq<>	4,70E-02	2,50E-01	1,90E-02	1,50E-01	3,90E-01	5,50E-01	3,80E-01
Ru-1602-S analysé SPE	analysé SPE		07/04/2015	<lq< td=""><td>2,50E-02</td><td>1,80E-01</td><td>2,00E-03</td><td>2,90E-02</td><td>4,10E-01</td><td>5,70E-01</td><td>3,70E-01</td></lq<>	2,50E-02	1,80E-01	2,00E-03	2,90E-02	4,10E-01	5,70E-01	3,70E-01
Ru-0303-S analysé SPE	analysé SPE		07/04/2015	<lq< td=""><td>3,70E-02</td><td>2,30E-01</td><td>4,00E-03</td><td>3,20E-02</td><td>3,40E-01</td><td>4,30E-01</td><td>2,60E-01</td></lq<>	3,70E-02	2,30E-01	4,00E-03	3,20E-02	3,40E-01	4,30E-01	2,60E-01
Ru-1203-S analysé SPE	analysé SPE		05/08/2015	pu	5,47E-02	2,85E-01	1,83E-03	5,85E-02	5,74E-01	4,11E-01	7,86E-01
Ru-2703-S-1 analysé SPE	analysé SPE		05/08/2015	<lq< td=""><td>5,17E-02</td><td>1,94E+00</td><td>1,00E-02</td><td>7,61E-02</td><td>3,13E-01</td><td>2,61E-01</td><td>4,73E-01</td></lq<>	5,17E-02	1,94E+00	1,00E-02	7,61E-02	3,13E-01	2,61E-01	4,73E-01
Ru-0104-S-1 analysé SPE	analysé SPE		05/08/2015	<lq< td=""><td>9,11E-02</td><td>5,01E+00</td><td>4,12E-03</td><td>1,84E-01</td><td>3,38E-01</td><td>2,19E-01</td><td>4,04E-01</td></lq<>	9,11E-02	5,01E+00	4,12E-03	1,84E-01	3,38E-01	2,19E-01	4,04E-01
Ru-0104-S-2 analysé SPE	analysé SPE		05/08/2015	<lq< td=""><td>5,64E-02</td><td>2,75E+00</td><td>3,22E-03</td><td>1,74E-01</td><td>3,04E-01</td><td>2,41E-01</td><td>4,56E-01</td></lq<>	5,64E-02	2,75E+00	3,22E-03	1,74E-01	3,04E-01	2,41E-01	4,56E-01
Ru-0104-S-3 analysé SPE	analysé SPE	_	15/10/2015	<lq< td=""><td>4,10E-02</td><td>1,29E+00</td><td>7,00E-04</td><td>1,39E-01</td><td>2,70E-01</td><td>4,60E-01</td><td>5,80E-01</td></lq<>	4,10E-02	1,29E+00	7,00E-04	1,39E-01	2,70E-01	4,60E-01	5,80E-01
Ru-0104-S-6 analysé SPE	analysé SPE	_	15/10/2015	<lq< td=""><td>3,50E-02</td><td>3,20E-01</td><td>6,00E-04</td><td>3,00E-02</td><td>2,10E-01</td><td>4,50E-01</td><td>5,70E-01</td></lq<>	3,50E-02	3,20E-01	6,00E-04	3,00E-02	2,10E-01	4,50E-01	5,70E-01
Ru-0104-S-10 analysé SPE	analysé SPE		05/08/2015	nd	2,96E-02	1,14E-01	8,69E-04	1,38E-02	2,84E-01	3,61E-01	6,49E-01
Ru-0304-S-2 analysé SPE	analysé SPE	_	15/10/2015	<lq< td=""><td>3,20E-02</td><td>4,70E-01</td><td>9,00E-04</td><td>1,60E-02</td><td>3,10E-01</td><td>3,70E-01</td><td>5,80E-01</td></lq<>	3,20E-02	4,70E-01	9,00E-04	1,60E-02	3,10E-01	3,70E-01	5,80E-01
Ru-0804-S-1 analysé SPE	analysé SPE	_	15/10/2015	<lq< td=""><td>1,20E-01</td><td>1,61E+00</td><td>1,50E-02</td><td>8,20E-02</td><td>3,50E-01</td><td>4,50E-01</td><td>6,60E-01</td></lq<>	1,20E-01	1,61E+00	1,50E-02	8,20E-02	3,50E-01	4,50E-01	6,60E-01
Ru-0804-S-2 analysé SPE	analysé SPE		05/08/2015	pu	7,33E-02	1,65E+00	1,07E-02	1,10E+00	3,89E-01	2,31E-01	5,61E-01
Ru-0804-S-3 analysé SPE	analysé SPE	_	15/10/2015	<lq< td=""><td>4,30E-02</td><td>7,90E-01</td><td>3,00E-03</td><td>1,86E-01</td><td>3,70E-01</td><td>4,10E-01</td><td>7,00E-01</td></lq<>	4,30E-02	7,90E-01	3,00E-03	1,86E-01	3,70E-01	4,10E-01	7,00E-01
Ru-0804-S-4 analysé SPE	analysé SPE	_	15/10/2015	<lq< td=""><td>8,60E-02</td><td>1,61E+00</td><td>6,00E-03</td><td>6,65E-01</td><td>3,90E-01</td><td>4,40E-01</td><td>7,00E-01</td></lq<>	8,60E-02	1,61E+00	6,00E-03	6,65E-01	3,90E-01	4,40E-01	7,00E-01
Ru-0804-S-10 analysé SPE	analysé SPE	_	15/10/2015	<لم	3,20E-02	7,40E-01	1,00E-03	1,00E-02	3,40E-01	4,10E-01	6,30E-01
Ru-0804-S-14 analysé SPE	analysé SPE	_	15/10/2015	<lq< td=""><td>3,00E-02</td><td>3,30E-01</td><td>6,00E-04</td><td>7,00E-03</td><td>2,20E-01</td><td>3,70E-01</td><td>6,50E-01</td></lq<>	3,00E-02	3,30E-01	6,00E-04	7,00E-03	2,20E-01	3,70E-01	6,50E-01
Ru-1304-S-1 analysé SPE	analysé SPE		05/08/2015	<lq< td=""><td>2,99E-02</td><td>9,11E-02</td><td>9,40E-04</td><td>1,24E-02</td><td>2,92E-01</td><td>2,20E-01</td><td>5,36E-01</td></lq<>	2,99E-02	9,11E-02	9,40E-04	1,24E-02	2,92E-01	2,20E-01	5,36E-01
Ru-0405-S-1 analysé SPE	analysé SPE		05/08/2015	<lq< td=""><td>7,40E-02</td><td>3,07E-01</td><td>5,63E-03</td><td>3,38E-02</td><td>2,60E-01</td><td>2,28E-01</td><td>4,46E-01</td></lq<>	7,40E-02	3,07E-01	5,63E-03	3,38E-02	2,60E-01	2,28E-01	4,46E-01
Ru-0405-S-2 analysé SPE	analysé SPE		15/10/2015	<lq< td=""><td>4,70E-02</td><td>2,70E-01</td><td>2,00E-03</td><td>1,60E-02</td><td>2,40E-01</td><td>3,60E-01</td><td>5,00E-01</td></lq<>	4,70E-02	2,70E-01	2,00E-03	1,60E-02	2,40E-01	3,60E-01	5,00E-01
Ru-0405-S-3 analysé SPE	analysé SPE		15/10/2015	<lq< td=""><td>4,90E-02</td><td>1,30E-01</td><td>9,00E-04</td><td>2,00E-02</td><td>2,70E-01</td><td>3,50E-01</td><td>5,30E-01</td></lq<>	4,90E-02	1,30E-01	9,00E-04	2,00E-02	2,70E-01	3,50E-01	5,30E-01
Ru-0405-S-4 analysé SPE	analysé SPE		15/10/2015	<lq< td=""><td>5,10E-02</td><td>5,00E-01</td><td>3,00E-03</td><td>1,50E-02</td><td>2,70E-01</td><td>3,90E-01</td><td>5,00E-01</td></lq<>	5,10E-02	5,00E-01	3,00E-03	1,50E-02	2,70E-01	3,90E-01	5,00E-01
Ru-0405-S-7 analysé SP	analysé SP	ш	05/08/2015	<lq< td=""><td>5,12E-02</td><td>4,89E-01</td><td>1,60E-03</td><td>1,46E-02</td><td>2,50E-01</td><td>2,40E-01</td><td>4,56E-01</td></lq<>	5,12E-02	4,89E-01	1,60E-03	1,46E-02	2,50E-01	2,40E-01	4,56E-01
Ru-0705-S-4 analysé SPI	analysé SPI		05/08/2015	pu	4,14E-02	3,84E-02	2,76E-03	1,02E-02	2,87E-01	2,48E-01	5,08E-01
Ru-0705-S-7 analysé SPE	analysé SPE		05/08/2015	pu	3,79E-02	2,48E-02	2,01E-03	1,24E-02	2,42E-01	1,92E-01	4,35E-01
Ru-1305-S-2 analysé SPE	analysé SPE		05/08/2015	pu	3,81E-02	1,86E-02	3,98E-03	2,57E-02	2,27E-01	1,93E-01	3,58E-01

## 3. Concentrations dans le ruissellement mesuré dans le canal Venturi

Houro	Báfáranaa	Actions	Date	CDM (ug/l)	DRAMA (ug/L)	ENAX (ug/L)	SDV (ug/l)	
neure	neierence	Actions	analyse	CPIVI (µg/L)	Dialiai (hg\r)	FIVIA (µg/L)	SPA (µg/L)	1 DZ (µg/L)
01/05/2014 20:30:15	Ru-0205-R	analysé SPE	02/07/2015	2,17E-02	6,59E-03	2,88E+01	2,55E-02	1,22E-02
10/06/2014 17:03:00	Bu-1106-B-1	analysé ID	02/07/2015	nd	<10	2.29E+00	2.00E-02	1.90E+01
10/06/2014 17:11:00	Bu-1106-B-10	analysé SPF	02/07/2015	1 35E-01	2 15E-01	2.91E+01	3 21E-02	1.28E+01
10/06/2014 19:27:00	Bu-1106-B-C	analyse SFE	02/07/2015	1,552 01	2,102 01	1.32E+00	<10	9.33E+00
02/06/2014 17:12:00	Bu 2406 B 1	analyse ID	11/08/2014	110		0.105.00	4 205 02	3,33L+00
23/06/2014 17:12:00	Ru-2406-R-1	analyse SPE	11/08/2014	<lq< td=""><td>2,07E-01</td><td>9,10E-02</td><td>4,20E-02</td><td>1,46E-01</td></lq<>	2,07E-01	9,10E-02	4,20E-02	1,46E-01
23/06/2014 17:12:45	Ru-2406-R-2	analyse SPE	11/08/2014	4,79E-02	5,01E-01	1,09E+01	1,28E-01	1,70E+01
23/06/2014 17:13:15	Ru-2406-R-3	analysé SPE	11/08/2014	6,29E-02	5,76E-01	2,13E+01	1,56E-01	2,32E+01
23/06/2014 17:13:45	Ru-2406-R-4	analysé SPE	11/08/2014	5,97E-02	5,33E-01	2,67E+01	1,56E-01	1,35E+01
23/06/2014 17:14:15	Ru-2406-R-5	analysé SPE	11/08/2014	6,40E-02	5,30E-01	2,60E+01	1,30E-01	1,27E+01
23/06/2014 17:14:45	Ru-2406-R-6	analysé SPE	11/08/2014	5,28E-02	5,10E-01	2,55E+01	1,26E-01	1,50E+01
23/06/2014 17:15:15	Ru-2406-R-7	analysé SPE	11/08/2014	6.50E-02	4.95E-01	2.99E+01	1.17E-01	1.42E+01
23/06/2014 17:15:45	Bu-2406-B-8	analysé SPF	11/08/2014	5 72E-02	5.01E-01	2 87F+01	1.47E-01	1 33E+01
23/06/2014 17:16:30	Bu-2406-B-9	analyse SFE	11/08/2014	4.025.02	4 965 01	2,0701	1,472-01	2 805+01
23/00/2014 17:10:30	Du 0406 D 10	analyse SFL	11/08/2014	4,022-02	4,800-01	3,232+01	1,000-01	2,000+01
23/06/2014 17:17:30	Ru-2406-R-10	analyse SPE	11/08/2014	5,80E-02	4,34E-01	2,73E+01	2,02E-01	1,42E+01
23/06/2014 17:18:30	Ru-2406-R-11	analyse ID	19/11/2014	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>5,98E+00</td><td>2,60E-01</td><td>2,19E+01</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>5,98E+00</td><td>2,60E-01</td><td>2,19E+01</td></lq<>	5,98E+00	2,60E-01	2,19E+01
23/06/2014 17:19:45	Ru-2406-R-12	analysé SPE	11/08/2014	5,92E-02	4,43E-01	2,87E+01	1,60E-01	2,27E+01
23/06/2014 17:21:00	Ru-2406-R-13	analysé ID	19/11/2014	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>7,63E+00</td><td>2,40E-01</td><td>2,15E+01</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>7,63E+00</td><td>2,40E-01</td><td>2,15E+01</td></lq<>	7,63E+00	2,40E-01	2,15E+01
23/06/2014 17:22:15	Ru-2406-R-14	analysé ID	19/11/2014	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>7,86E+00</td><td>2,50E-01</td><td>2,13E+01</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>7,86E+00</td><td>2,50E-01</td><td>2,13E+01</td></lq<>	7,86E+00	2,50E-01	2,13E+01
23/06/2014 17:23:30	Ru-2406-R-15	analysé SPE	11/08/2014	6,05E-02	4,58E-01	3,12E+01	1,64E-01	2,11E+01
23/06/2014 17:24:45	Ru-2406-R-16	analysé ID	19/11/2014	<lo< td=""><td><l0< td=""><td>8.47E+00</td><td>2.10E-01</td><td>2.18E+01</td></l0<></td></lo<>	<l0< td=""><td>8.47E+00</td><td>2.10E-01</td><td>2.18E+01</td></l0<>	8.47E+00	2.10E-01	2.18E+01
23/06/2014 17:26:00	Bu-2406-B-17	analysé ID	19/11/2014	<10	<10	7.46E+00	2 30F-01	2 03E+01
23/06/2014 17:27:15	Bu-2406-B-18	analyse ID	19/11/2014			9 38E±00	2,30E-01	2,052+01
23/06/2014 17:29:20	Ru 2406 R 10	analyse ID	11/09/2014	F 425 02	4 755 01	3,385+00	1,295,01	2,000+01
23/06/2014 17.20.30	Ru-2400-R-19	analyse SPE	11/08/2014	5,42E-02	4,752-01	3,28E+01	1,28E-01	2,00E+01
23/06/2014 17:29:45	Ru-2406-R-20	analyse ID	19/11/2014	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>5,64E+00</td><td>1,30E-01</td><td>2,11E+01</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>5,64E+00</td><td>1,30E-01</td><td>2,11E+01</td></lq<>	5,64E+00	1,30E-01	2,11E+01
23/06/2014 17:31:00	Ru-2406-R-21	analysé ID	19/11/2014	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>7,80E+00</td><td>2,10E-01</td><td>2,14E+01</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>7,80E+00</td><td>2,10E-01</td><td>2,14E+01</td></lq<>	7,80E+00	2,10E-01	2,14E+01
23/06/2014 17:32:30	Ru-2406-R-22	analysé ID	19/11/2014	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>8,71E+00</td><td>2,20E-01</td><td>2,08E+01</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>8,71E+00</td><td>2,20E-01</td><td>2,08E+01</td></lq<>	8,71E+00	2,20E-01	2,08E+01
23/06/2014 17:34:00	Ru-2406-R-23	analysé ID	19/11/2014	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>8,72E+00</td><td>2,10E-01</td><td>2,12E+01</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>8,72E+00</td><td>2,10E-01</td><td>2,12E+01</td></lq<>	8,72E+00	2,10E-01	2,12E+01
23/06/2014 17:35:30	Ru-2406-R-24	analysé SPE	11/08/2014	3,76E-02	4,48E-01	4,18E+01	1,74E-01	1,50E+01
28/06/2014 14:31:30	Ru-3006-R-1	analysé SPE	11/08/2014	3,55E-02	2,74E-01	1,60E+01	1,17E-01	1,30E+01
28/06/2014 14:32:45	Ru-3006-R-2	analysé SPE	11/08/2014	1.57E-02	2.35E-01	1.10E+01	1.72E-01	8.14E+00
28/06/2014 14:33:15	Bu-3006-B-3	analysé SPF	11/08/2014	1 86F-02	2 24F-01	9.07E+00	1 58F-01	6.27E+00
28/06/2014 14:33:45	Bu-3006-B-4	analyse SPE	11/08/2014	1,002 02	2,242.01	1 16E±01	1,382.01	8 39E±00
20/00/2014 14:33:43	Ru 2006 B 5	analyse SPE	10/11/2014	1,75E-02	2,502-01	1,102+01	1,75E-01	8,39E+00
20/00/2014 14:34:15	Ru-3000-R-5	analyse ID	19/11/2014	< <u>L</u> Q	<lq< td=""><td></td><td>2,502-01</td><td>1,100+01</td></lq<>		2,502-01	1,100+01
28/06/2014 14:34:45	Ru-3006-R-6	analyse ID	19/11/2014	nd	<lq< td=""><td>4,71E+00</td><td>2,30E-01</td><td>1,02E+01</td></lq<>	4,71E+00	2,30E-01	1,02E+01
28/06/2014 14:35:30	Ru-3006-R-7	analysé ID	19/11/2014	nd	<lq< td=""><td>4,91E+00</td><td>2,40E-01</td><td>1,11E+01</td></lq<>	4,91E+00	2,40E-01	1,11E+01
28/06/2014 14:36:15	Ru-3006-R-8	analysé SPE	11/08/2014	1,28E-02	2,59E-01	1,34E+01	1,57E-01	1,05E+01
28/06/2014 14:37:00	Ru-3006-R-9	analysé ID	19/11/2014	nd	<lq< td=""><td>5,43E+00</td><td>2,50E-01</td><td>1,11E+01</td></lq<>	5,43E+00	2,50E-01	1,11E+01
28/06/2014 14:38:30	Ru-3006-R-10	analysé SPE	11/08/2014	2,08E-02	2,42E-01	1,62E+01	1,39E-01	9,55E+00
28/06/2014 17:50:15	Ru-3006-R-11	analysé SPE	11/08/2014	1,71E-02	8,56E-02	6,31E+00	8,00E-02	6,12E+00
28/06/2014 17:52:00	Ru-3006-R-12	analysé SPE	11/08/2014	1.20E-02	1.18E-01	9.01E+00	9.16E-02	7.47E+00
28/06/2014 17:58:15	Ru-3006-R-13	analysé SPE	11/08/2014	1.73E-02	1.47E-01	1.70E+01	9.08E-02	7.21E+00
28/06/2014 18:51:15	Bu-3006-B-14	analysé SPE	11/08/2014	1 23E-02	5 74E-02	9.96E+00	4 43E-02	5 50E+00
28/06/2014 18:52:30	Ru-3006-R-15	analyse SFE	11/08/2014	1,252.02	6 795 02	9 70E+00	4,432.02	6 505+00
20/00/2014 10:52:30	Ru 2006 B 16	analyse SPE	11/08/2014	1,126-02	0,78E-02	8,79E+00	4,072-02	0,50E+00
20/00/2014 10:04:15	Du 2000 D 47	analyse SPE	11/06/2014	<lq 110</lq 	1,29E-01	1,09E+01	5,12E-U2	7,902+00
20/00/2014 19:05:45	RU-3006-R-17	analyse SPE	11/08/2014	<lq< td=""><td>1,27E-01</td><td>1,57E+01</td><td>3,85E-02</td><td>7,68E+00</td></lq<>	1,27E-01	1,57E+01	3,85E-02	7,68E+00
28/06/2014 23:10:30	HU-3006-R-21	analyse SPE	11/08/2014	1,09E-02	1,24E-01	1,51E+01	8,60E-02	7,08E+00
29/06/2014 14:06:45	Ru-3006-R-22	analysé ID	19/11/2014	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>nd</td><td><lq< td=""><td>8,22E+00</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>nd</td><td><lq< td=""><td>8,22E+00</td></lq<></td></lq<>	nd	<lq< td=""><td>8,22E+00</td></lq<>	8,22E+00
29/06/2014 14:22:45	Ru-3006-R-23	analysé ID	19/11/2014	nd	<lq< td=""><td>nd</td><td><lq< td=""><td>8,70E+00</td></lq<></td></lq<>	nd	<lq< td=""><td>8,70E+00</td></lq<>	8,70E+00
04/07/2014 15:01:00	Ru-0507-R-1	analysé ID	19/11/2014	<lq< td=""><td>1,37E+02</td><td>4,50E+00</td><td>4,36E+01</td><td>7,06E+00</td></lq<>	1,37E+02	4,50E+00	4,36E+01	7,06E+00
04/07/2014 15:04:00	Ru-0507-R-3	analysé ID	19/11/2014	<lq< td=""><td>1,51E+02</td><td>5,00E+00</td><td>3,82E+01</td><td>8,58E+00</td></lq<>	1,51E+02	5,00E+00	3,82E+01	8,58E+00
04/07/2014 15:26:00	Ru-0507-R-5	analysé ID	19/11/2014	<lq.< td=""><td>1,11E+02</td><td>4,12E+00</td><td>1,89E+01</td><td>6,11E+00</td></lq.<>	1,11E+02	4,12E+00	1,89E+01	6,11E+00
04/07/2014 15:52:00	Ru-0507-R-7	analysé ID	19/11/2014	<l0< td=""><td>1,59E+02</td><td>5,48E+00</td><td>2,03E+01</td><td>6.88E+00</td></l0<>	1,59E+02	5,48E+00	2,03E+01	6.88E+00
04/07/2014 21:36:00	Bu-0507-B-9	analysé ID	19/11/2014	<10	1 50E+02	3 96E+00	1.61E+01	6.23E+00
06/07/2014 17:02:15	Bu-0707-B-1	analysé SDF	11/08/2014	1 545-01	2 885±01	6 205±00	7 665±00	4.655±00
06/07/2014 19:24:00	Bu-0707 B 0	analyse SPE	11/08/2014	6 575 02	2,000-01	5,201+00	6 925-00	4,050+00
00/07/2014 18:24:00	Ru-0707-R-2	analyse SPE	11/08/2014	0,57E-02	2,80E+U1	5,93E+00	0,82E+00	4,46E+00
07/07/2014 08:23:45	RU-0/0/-R-3	analyse SPE	11/08/2014	7,25E-02	1,41E+01	4,66E+00	2,01E+00	3,26E+00
0//0//2014 09:47:45	Ru-0707-R-4	analysé SPE	11/08/2014	4,87E-02	1,94E+01	5,38E+00	3,30E+00	3,91E+00
07/07/2014 09:53:30	Ru-0707-R-5	analysé SPE	11/08/2014	6,25E-02	1,29E+01	4,51E+00	2,21E+00	3,17E+00
07/07/2014 10:46:30	Ru-0707-R-6	analysé SPE	11/08/2014	8,13E-02	8,27E+00	2,31E+00	1,59E+00	2,69E+00
20/07/2014 05:33:00	Ru-2107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,41E+00	1,86E+01	1,34E+00	4,93E-01	4,38E+00
20/07/2014 05:42:45	Ru-2107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,41E+00	1,86E+01	1,34E+00	4,93E-01	4,38E+00
20/07/2014 05:44:15	Ru-2107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,41E+00	1,86E+01	1,34E+00	4,93E-01	4,38E+00

Heure	Référence	Actions	Date analyse	CPM (µg/L)	DMM (µg/L)	FMX (µg/L)	SPX (µg/L)	TBZ (μg/L)
20/07/2014 16:53:45	Ru-2107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,41E+00	1,86E+01	1,34E+00	4,93E-01	4,38E+00
20/07/2014 16:55:00	Ru-2107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,41E+00	1,86E+01	1,34E+00	4,93E-01	4,38E+00
20/07/2014 16:57:00	Ru-2107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,41E+00	1,86E+01	1,34E+00	4,93E-01	4,38E+00
20/07/2014 17:07:15	Ru-2107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,41E+00	1,86E+01	1,34E+00	4,93E-01	4,38E+00
20/07/2014 17:08:15	Ru-2107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,41E+00	1,86E+01	1,34E+00	4,93E-01	4,38E+00
20/07/2014 17:09:00	Ru-2107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,41E+00	1,86E+01	1,34E+00	4,93E-01	4,38E+00
20/07/2014 17:09:45	Ru-2107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,41E+00	1,86E+01	1,34E+00	4,93E-01	4,38E+00
20/07/2014 17:10:30	Ru-2107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,41E+00	1,86E+01	1,34E+00	4,93E-01	4,38E+00
20/07/2014 17:11:15	Ru-2107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,41E+00	1,86E+01	1,34E+00	4,93E-01	4,38E+00
20/07/2014 17:12:00	Ru-2107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,41E+00	1,86E+01	1,34E+00	4,93E-01	4,38E+00
20/07/2014 17:12:45	Ru-2107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,41E+00	1,86E+01	1,34E+00	4,93E-01	4,38E+00
20/07/2014 17:13:30	Ru-2107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,41E+00	1,86E+01	1,34E+00	4,93E-01	4,38E+00
20/07/2014 17:14:15	Ru-2107-R-1	analyse SPE	08/10/2014	1,41E+00	1,86E+01	1,34E+00	4,93E-01	4,38E+00
20/07/2014 17:15:15	Ru-2107-R-1	analyse SPE	08/10/2014	1,41E+00	1,86E+01	1,34E+00	4,93E-01	4,38E+00
20/07/2014 17:16:45	Ru-2107-R-1	analyse SPE	08/10/2014	1,41E+00	1,86E+01	1,34E+00	4,93E-01	4,38E+00
20/07/2014 17:20:15	Ru-2107-R-1	analyse SPE	08/10/2014	1,41E+00	1,86E+01	1,34E+00	4,93E-01	4,38E+00
21/07/2014 17:35:45	Ru-2107-R-1	analyse SPE	08/10/2014	1,410+00	1,00001	2,025,01	4,95E-01	4,36E+00
21/07/2014 12:20:45	Ru-2307-R-1		08/10/2014	5,410-01	1,376+01	3,02E-01	7,372-01	4,65E+00
21/07/2014 12:30:45	Ru-2307-R-1	analysé SPE	08/10/2014	5,41E-01	1,376+01	3,02E-01	7,37E-01	4,65E+00
30/07/2014 01:15:30	Ru-3107-R-1	analyse SPL	08/10/2014	2 125-02	1,370+01	9.855-03	6.69E-01	4,03E+00
30/07/2014 01:19:45	Bu-3107-B-1	analysé SPE	08/10/2014	2,12E-02	1,11E+01	9.85E-03	6,69E-01	6.02E+00
30/07/2014 03:01:45	Bu-3107-B-1	analysé SPE	08/10/2014	2,12E-02	1,11E+01	9.85E-03	6 69E-01	6.02E+00
30/07/2014 03:04:00	Bu-3107-B-1	analysé SPE	08/10/2014	2,12E-02	1,11E+01	9.85E-03	6.69E-01	6.02E+00
30/07/2014 03:05:00	Ru-3107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	2,12E-02	1.11E+01	9.85E-03	6.69E-01	6.02E+00
30/07/2014 03:05:45	Ru-3107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	2,12E-02	1.11E+01	9.85E-03	6.69E-01	6.02E+00
30/07/2014 03:06:30	Ru-3107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	2.12E-02	1.11E+01	9.85E-03	6.69E-01	6.02E+00
30/07/2014 03:07:15	Ru-3107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	2,12E-02	1,11E+01	9,85E-03	6,69E-01	6,02E+00
30/07/2014 03:08:00	Ru-3107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	2,12E-02	1,11E+01	9,85E-03	6,69E-01	6,02E+00
30/07/2014 03:08:45	Ru-3107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	2,12E-02	1,11E+01	9,85E-03	6,69E-01	6,02E+00
30/07/2014 03:10:00	Ru-3107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	2,12E-02	1,11E+01	9,85E-03	6,69E-01	6,02E+00
30/07/2014 03:18:15	Ru-3107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	2,12E-02	1,11E+01	9,85E-03	6,69E-01	6,02E+00
30/07/2014 03:30:30	Ru-3107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	2,12E-02	1,11E+01	9,85E-03	6,69E-01	6,02E+00
30/07/2014 04:01:45	Ru-3107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	2,12E-02	1,11E+01	9,85E-03	6,69E-01	6,02E+00
30/07/2014 05:34:45	Ru-3107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	2,12E-02	1,11E+01	9,85E-03	6,69E-01	6,02E+00
30/07/2014 06:15:00	Ru-3107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	2,12E-02	1,11E+01	9,85E-03	6,69E-01	6,02E+00
30/07/2014 19:11:30	Ru-3107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	2,12E-02	1,11E+01	9,85E-03	6,69E-01	6,02E+00
30/07/2014 20:08:00	Ru-3107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	2,12E-02	1,11E+01	9,85E-03	6,69E-01	6,02E+00
30/07/2014 21:03:30	Ru-3107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	2,12E-02	1,11E+01	9,85E-03	6,69E-01	6,02E+00
30/07/2014 21:56:45	Ru-3107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	2,12E-02	1,11E+01	9,85E-03	6,69E-01	6,02E+00
30/07/2014 22:48:00	Ru-3107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	2,12E-02	1,11E+01	9,85E-03	6,69E-01	6,02E+00
30/07/2014 23:38:30	Ru-3107-R-1	analysė SPE	08/10/2014	2,12E-02	1,11E+01	9,85E-03	6,69E-01	6,02E+00
31/07/2014 00:28:30	Ru-3107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	2,12E-02	1,11E+01	9,85E-03	6,69E-01	6,02E+00
31/07/2014 01:18:15	Ru-3107-R-1	analyse SPE	08/10/2014	2,12E-02	1,11E+01	9,85E-03	6,69E-01	6,02E+00
31/07/2014 02:08:00	RU-3107-R-1	analyse SPE	08/10/2014	2,12E-02	1,11E+01	9,85E-03	6,69E-01	6,02E+00
31/07/2014 02:30:45	Ru-3107-R-1	analyse SPE	08/10/2014	2,12E-02	1,11E+01	9,85E-03	0,09E-UI	6,02E+00
31/07/2014 03:44:00	Bu-3107 P 1	analyse SPE	08/10/2014	2,12E-02	1 115-01	9,03E-U3	6,69E-01	6,02E+00
31/07/2014 04:29:45	Ru-3107-R-1	analyse SPE	08/10/2014	2,12E-02	1,110+01	9,855-03	6,695-01	6,02E+00
31/07/2014 06:13:00	Ru-3107-R-1	analysé SPE	08/10/2014	2,12E-02	1,110+01	9,85E-03	6,69E-01	6,02E+00
03/08/2014 13:53:30	Bu-0508-R-1	analyse SFE	08/10/2014	1 26F-02	1 30F+01	7 23F-03	4 34F-01	3 43F+00
03/08/2014 13:54:15	Bu-0508-B-1	analysé SPE	08/10/2014	1,20E-02	1,30E+01	7,23E-01	4,34E-01	3,43E+00
03/08/2014 13:55:00	Ru-0508-R-1	analysé SPF	08/10/2014	1,26E-02	1.30E+01	7.23E-01	4.34E-01	3,43E+00
03/08/2014 13:55:45	Ru-0508-R-1	analysé SPF	08/10/2014	1.26E-02	1.30E+01	7.23E-01	4.34E-01	3,43E+00
03/08/2014 13:56:30	Ru-0508-R-1	analysé SPF	08/10/2014	1.26E-02	1.30E+01	7,23E-01	4,34E-01	3,43E+00
03/08/2014 13:57:15	Ru-0508-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,26E-02	1,30E+01	7,23E-01	4,34E-01	3,43E+00
03/08/2014 13:58:00	Ru-0508-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,26E-02	1,30E+01	7,23E-01	4,34E-01	3,43E+00
03/08/2014 13:59:00	Ru-0508-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,26E-02	1,30E+01	7,23E-01	4,34E-01	3,43E+00
03/08/2014 14:00:30	Ru-0508-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,26E-02	1,30E+01	7,23E-01	4,34E-01	3,43E+00
03/08/2014 14:05:45	Ru-0508-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,26E-02	1,30E+01	7,23E-01	4,34E-01	3,43E+00
03/08/2014 14:18:15	Ru-0508-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,26E-02	1,30E+01	7,23E-01	4,34E-01	3,43E+00
03/08/2014 14:33:00	Ru-0508-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,26E-02	1,30E+01	7,23E-01	4,34E-01	3,43E+00

Heure	Référence	Actions	Date analyse	CPM (µg/L)	DMM (µg/L)	FMX (µg/L)	SPX (µg/L)	TBZ (μg/L)
03/08/2014 14:49:15	Ru-0508-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,26E-02	1,30E+01	7,23E-01	4,34E-01	3,43E+00
03/08/2014 15:08:45	Ru-0508-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,26E-02	1,30E+01	7,23E-01	4,34E-01	3,43E+00
03/08/2014 15:34:30	Ru-0508-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,26E-02	1,30E+01	7,23E-01	4,34E-01	3,43E+00
03/08/2014 16:12:30	Ru-0508-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,26E-02	1,30E+01	7,23E-01	4,34E-01	3,43E+00
03/08/2014 16:59:00	Ru-0508-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,26E-02	1,30E+01	7,23E-01	4,34E-01	3,43E+00
03/08/2014 17:42:00	Ru-0508-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,26E-02	1,30E+01	7,23E-01	4,34E-01	3,43E+00
03/08/2014 18:19:15	Ru-0508-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,26E-02	1,30E+01	7,23E-01	4,34E-01	3,43E+00
03/08/2014 18:52:45	Ru-0508-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,26E-02	1,30E+01	7,23E-01	4,34E-01	3,43E+00
03/08/2014 19:26:15	Ru-0508-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,26E-02	1,30E+01	7,23E-01	4,34E-01	3,43E+00
03/08/2014 19:59:45	Ru-0508-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,26E-02	1,30E+01	7,23E-01	4,34E-01	3,43E+00
03/08/2014 20:36:00	Ru-0508-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,26E-02	1,30E+01	7,23E-01	4,34E-01	3,43E+00
03/08/2014 21:13:00	Ru-0508-R-1	analysé SPE	08/10/2014	1,26E-02	1,30E+01	7,23E-01	4,34E-01	3,43E+00
09/08/2014 19:32:15	Ru-1408-R-1	analyse SPE	19/11/2014	<lq< td=""><td>4,36E+00</td><td>3,98E-02</td><td>8,36E-02</td><td>1,11E+00</td></lq<>	4,36E+00	3,98E-02	8,36E-02	1,11E+00
09/08/2014 19:36:00	Ru-1408-R-1	analyse SPE	19/11/2014	<lq< td=""><td>4,36E+00</td><td>3,98E-02</td><td>8,36E-02</td><td>1,11E+00</td></lq<>	4,36E+00	3,98E-02	8,36E-02	1,11E+00
10/08/2014 16:02:00	Ru-1408-R-1	analyse SPE	19/11/2014	<lq< td=""><td>4,36E+00</td><td>3,98E-02</td><td>8,36E-02</td><td>1,11E+00</td></lq<>	4,36E+00	3,98E-02	8,36E-02	1,11E+00
10/08/2014 16:03:00	Ru-1408-R-1	analyse SPE	19/11/2014	<lq< td=""><td>4,36E+00</td><td>3,98E-02</td><td>8,36E-02</td><td>1,11E+00</td></lq<>	4,36E+00	3,98E-02	8,36E-02	1,11E+00
10/08/2014 16:04:00	Ru-1408-R-1	analyse SPE	19/11/2014	<lq< td=""><td>4,36E+00</td><td>3,98E-02</td><td>8,36E-02</td><td>1,11E+00</td></lq<>	4,36E+00	3,98E-02	8,36E-02	1,11E+00
10/08/2014 16:06:45	Ru-1408-R-1	analyse SPE	19/11/2014	<lq< td=""><td>4,36E+00</td><td>3,98E-02</td><td>8,36E-02</td><td>1,11E+00</td></lq<>	4,36E+00	3,98E-02	8,36E-02	1,11E+00
19/09/2014 20:35:00	Ru-1310-R-1	analyse SPE	19/11/2014	na	1,12E+00	2,06E-02	5,57E-02	2,88E-01
10/10/2014 11:02:00	Ru-1310-R-1	analyse SPE	19/11/2014	na	1,12E+00	2,06E-02	5,57E-02	2,88E-01
10/10/2014 10:20:45	Ru-1310-R-1	analyse SPE	19/11/2014	nd	1,12E+00	2,06E-02	5,57E-02	2,00E-01
10/10/2014 17:10:30	Ru-1310-R-1	analyse SPE	19/11/2014	nd	1,120+00	2,000-02	5,57E-02	2,000-01
10/10/2014 17:12:43	Ru-1310-R-1	analyse SPE	19/11/2014	nd	1,120+00	2,002-02	5,57E-02	2,000-01
10/10/2014 17:18:00	Ru-1310-R-1	analyse SPE	19/11/2014	nd	1,120+00	2,002-02	5,57E-02	2,000-01
10/10/2014 17:10:00	Ru-1310-R-1	analysé SPE	19/11/2014	nd	1,122+00	2,06E-02	5,57E-02	2,885-01
10/10/2014 17:25:00	Ru-1310-R-1	analysé SPE	19/11/2014	nd	1,120+00	2,002-02	5,57E-02	2,885-01
10/10/2014 17:28:00	Bu-1310-B-1	analysé SPE	19/11/2014	nd	1,12E+00	2,002-02	5,57E-02	2,88E-01
10/10/2014 17:30:30	Bu-1310-B-1	analysé SPE	19/11/2014	nd	1,12E+00	2,002-02	5,57E-02	2,88E-01
10/10/2014 17:33:45	Bu-1310-B-1	analysé SPE	19/11/2014	nd	1,12E+00	2,00E-02	5,57E-02	2,88E-01
10/10/2014 17:41:30	Bu-1310-B-1	analysé SPE	19/11/2014	nd	1,12E+00	2.06E-02	5.57E-02	2,88F-01
10/10/2014 17:47:00	Bu-1310-B-1	analysé SPE	19/11/2014	nd	1,12E+00	2.06E-02	5.57E-02	2,88F-01
10/10/2014 17:51:15	Ru-1310-R-1	analysé SPE	19/11/2014	nd	1.12E+00	2.06E-02	5.57E-02	2.88E-01
10/10/2014 17:54:45	Ru-1310-R-1	analysé SPE	19/11/2014	nd	1.12E+00	2.06E-02	5.57E-02	2.88E-01
10/10/2014 17:58:00	Ru-1310-R-1	analysé SPE	19/11/2014	nd	1.12E+00	2.06E-02	5.57E-02	2.88E-01
10/10/2014 18:01:30	Ru-1310-R-1	analysé SPE	19/11/2014	nd	1,12E+00	2,06E-02	5,57E-02	2,88E-01
10/10/2014 18:09:30	Ru-1310-R-1	analysé SPE	19/11/2014	nd	1,12E+00	2,06E-02	5,57E-02	2,88E-01
10/10/2014 19:13:15	Ru-1310-R-1	analysé SPE	19/11/2014	nd	1,12E+00	2,06E-02	5,57E-02	2,88E-01
10/10/2014 19:37:45	Ru-1310-R-1	analysé SPE	19/11/2014	nd	1,12E+00	2,06E-02	5,57E-02	2,88E-01
10/10/2014 19:39:45	Ru-1310-R-1	analysé SPE	19/11/2014	nd	1,12E+00	2,06E-02	5,57E-02	2,88E-01
10/10/2014 19:42:45	Ru-1310-R-1	analysé SPE	19/11/2014	nd	1,12E+00	2,06E-02	5,57E-02	2,88E-01
10/10/2014 19:48:00	Ru-1310-R-1	analysé SPE	19/11/2014	nd	1,12E+00	2,06E-02	5,57E-02	2,88E-01
10/10/2014 20:34:30	Ru-1310-R-1	analysé SPE	19/11/2014	nd	1,12E+00	2,06E-02	5,57E-02	2,88E-01
10/10/2014 21:20:45	Ru-1310-R-1	analysé SPE	19/11/2014	nd	1,12E+00	2,06E-02	5,57E-02	2,88E-01
10/10/2014 21:25:15	Ru-1310-R-1	analysé SPE	19/11/2014	nd	1,12E+00	2,06E-02	5,57E-02	2,88E-01
10/10/2014 21:29:30	Ru-1310-R-1	analysé SPE	19/11/2014	nd	1,12E+00	2,06E-02	5,57E-02	2,88E-01
10/10/2014 21:33:15	Ru-1310-R-1	analysé SPE	19/11/2014	nd	1,12E+00	2,06E-02	5,57E-02	2,88E-01
10/10/2014 21:36:30	Ru-1310-R-1	analysé SPE	19/11/2014	nd	1,12E+00	2,06E-02	5,57E-02	2,88E-01
10/10/2014 21:40:30	Ru-1310-R-1	analysé SPE	19/11/2014	nd	1,12E+00	2,06E-02	5,57E-02	2,88E-01
10/10/2014 21:47:45	Ru-1310-R-1	analysé SPE	19/11/2014	nd	1,12E+00	2,06E-02	5,57E-02	2,88E-01
10/10/2014 22:39:30	Ru-1310-R-1	analysé SPE	19/11/2014	nd	1,12E+00	2,06E-02	5,57E-02	2,88E-01
10/10/2014 23:24:30	Ru-1310-R-1	analysé SPE	19/11/2014	nd	1,12E+00	2,06E-02	5,57E-02	2,88E-01
10/10/2014 23:33:00	Ru-1310-R-1	analysé SPE	19/11/2014	nd	1,12E+00	2,06E-02	5,57E-02	2,88E-01
03/11/2014 23:16:00	Ru-0411-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
03/11/2014 23:19:30	Ru-0411-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
03/11/2014 23:44:00	Ru-0411-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
03/11/2014 23:56:45	Ru-0411-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 00:07:45	Ru-0411-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 00:18:15	RU-0411-R-1	analysė SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 00:27:15	RU-0411-R-1	analysė SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 00:30:15	Ru-0411-K-1	analyse SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,/UE-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,/UE-01
04/11/2014 00:33:45	mu-0411-K-1	analyse SPE	107/04/2015	<lq< td=""><td>/,90E-01</td><td>3,/UE-01</td><td>Z,90E-02</td><td>Z,/UE-01</td></lq<>	/,90E-01	3,/UE-01	Z,90E-02	Z,/UE-01

Heure	Référence	Actions	Date analyse	CPM (µg/L)	DMM (µg/L)	FMX (µg/L)	SPX (µg/L)	TBZ (µg/L)
04/11/2014 00:34:45	Ru-0411-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 00:35:45	Ru-0411-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 00:36:45	Ru-0411-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 00:37:45	Ru-0411-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 00:38:45	Ru-0411-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 00:39:45	Ru-0411-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 00:40:45	Ru-0411-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 00:41:45	Ru-0411-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 00:42:45	Ru-0411-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 00:43:45	Ru-0411-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 00:44:45	Ru-0411-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 00:45:45	Ru-0411-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 00:46:45	Ru-0411-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 00:47:45	Ru-0411-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 00:48:45	Ru-0411-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 00:49:45	Ru-0411-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 00:50:45	Ru-0411-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 00:51:45	Ru-0411-R-1	analyse SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 00:52:45	Ru-0411-R-1	analyse SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 00:53:45	Ru-0411-R-1	analyse SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 00:54:45	Ru-0411-R-1	analyse SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 00:55:45	Ru-0411-R-1	analyse SPE	07/04/2015		7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 00:55:45	Ru-0411-R-1	analyse SPE	07/04/2015		7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 00:58:45	Ru-0411-R-1	analyse SPE	07/04/2015		7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 00:58:45	Ru-0411-R-1	analyse SPE	07/04/2015		7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 01:00:45	Ru-0411-R-1	analysé SPE	07/04/2013		7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 01:01:45	Ru-0411-R-1	analysé SPE	07/04/2015		7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 01:02:45	Bu-0411-B-1	analysé SPE	07/04/2015		7,90E-01	3,70E-01	2,901-02	2,70E-01
04/11/2014 01:03:45	Bu-0411-B-1	analysé SPE	07/04/2015		7,90E-01	3,70E-01	2,50E-02	2,70E-01
04/11/2014 01:04:45	Bu-0411-B-1	analysé SPE	07/04/2015		7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 01:05:45	Ru-0411-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<1.0	7.90E-01	3.70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 01:06:45	Ru-0411-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7.90E-01</td><td>3.70E-01</td><td>2.90E-02</td><td>2.70E-01</td></lq<>	7.90E-01	3.70E-01	2.90E-02	2.70E-01
04/11/2014 01:07:45	Ru-0411-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 01:08:45	Ru-0411-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
04/11/2014 01:09:45	Ru-0411-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>7,90E-01</td><td>3,70E-01</td><td>2,90E-02</td><td>2,70E-01</td></lq<>	7,90E-01	3,70E-01	2,90E-02	2,70E-01
27/11/2014 05:23:15	Ru-2811-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>4,00E-01</td><td>6,90E-02</td><td>3,20E-02</td><td>1,90E-01</td></lq<>	4,00E-01	6,90E-02	3,20E-02	1,90E-01
27/11/2014 05:35:00	Ru-2811-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>4,00E-01</td><td>6,90E-02</td><td>3,20E-02</td><td>1,90E-01</td></lq<>	4,00E-01	6,90E-02	3,20E-02	1,90E-01
27/11/2014 06:20:00	Ru-2811-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>4,00E-01</td><td>6,90E-02</td><td>3,20E-02</td><td>1,90E-01</td></lq<>	4,00E-01	6,90E-02	3,20E-02	1,90E-01
27/11/2014 06:30:00	Ru-2811-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>4,00E-01</td><td>6,90E-02</td><td>3,20E-02</td><td>1,90E-01</td></lq<>	4,00E-01	6,90E-02	3,20E-02	1,90E-01
17/12/2014 11:28:45	Ru-2312-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,20E-01</td><td>4,10E-02</td><td>2,70E-02</td><td>1,50E-01</td></lq<>	3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
17/12/2014 12:16:30	Ru-2312-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,20E-01</td><td>4,10E-02</td><td>2,70E-02</td><td>1,50E-01</td></lq<>	3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
17/12/2014 13:10:15	Ru-2312-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,20E-01</td><td>4,10E-02</td><td>2,70E-02</td><td>1,50E-01</td></lq<>	3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
17/12/2014 14:44:45	Ru-2312-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,20E-01</td><td>4,10E-02</td><td>2,70E-02</td><td>1,50E-01</td></lq<>	3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
17/12/2014 14:56:00	Ru-2312-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,20E-01</td><td>4,10E-02</td><td>2,70E-02</td><td>1,50E-01</td></lq<>	3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
17/12/2014 15:09:30	Ru-2312-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,20E-01</td><td>4,10E-02</td><td>2,70E-02</td><td>1,50E-01</td></lq<>	3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
17/12/2014 15:24:45	Ru-2312-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,20E-01</td><td>4,10E-02</td><td>2,70E-02</td><td>1,50E-01</td></lq<>	3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
17/12/2014 15:43:00	Ru-2312-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,20E-01</td><td>4,10E-02</td><td>2,70E-02</td><td>1,50E-01</td></lq<>	3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
17/12/2014 16:04:00	Ru-2312-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,20E-01</td><td>4,10E-02</td><td>2,70E-02</td><td>1,50E-01</td></lq<>	3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
17/12/2014 16:14:00	Ru-2312-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,20E-01</td><td>4,10E-02</td><td>2,70E-02</td><td>1,50E-01</td></lq<>	3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
17/12/2014 16:20:30	Ru-2312-R-1	analyse SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,20E-01</td><td>4,10E-02</td><td>2,70E-02</td><td>1,50E-01</td></lq<>	3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
17/12/2014 16:26:30	Ru-2312-R-1	analyse SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,20E-01</td><td>4,10E-02</td><td>2,70E-02</td><td>1,50E-01</td></lq<>	3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
17/12/2014 16:36:45	Ru-2312-R-1	analyse SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,20E-01</td><td>4,10E-02</td><td>2,70E-02</td><td>1,50E-01</td></lq<>	3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
17/12/2014 16:53:15	Ru-2312-R-1	analyse SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,20E-01</td><td>4,10E-02</td><td>2,70E-02</td><td>1,50E-01</td></lq<>	3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
17/12/2014 17:09:45	RU-2312-R-1	analyse SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,20E-01</td><td>4,10E-02</td><td>2,70E-02</td><td>1,50E-01</td></lq<>	3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
17/12/2014 17:21:00	Bu-2212 B 4	analyse SPE	07/04/2015		3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
17/12/2014 19.15:45	Bu-2312-D-1		07/04/2015		3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
18/12/2014 19:45:45	Ru-2312-R-1	analyse SPE	07/04/2015		3 205-01	4,100-02	2,70E-02	1 505 01
18/12/2014 02:02:20	Ru-2312-R-1	analyse SPE	07/04/2015		3.205-01	4,100-02	2,70E-02	1 505-01
18/12/2014 02:57:00	Bu-2312-R-1	analyse SFE	07/04/2015		3 205-01	4 105-02	2,701-02	1 505-01
18/12/2014 03:37:45	Ru-2312-R-1	analysé SPF	07/04/2015	<10	3.20F-01	4,10F-02	2,70E-02	1.50F-01

Heure	Référence	Actions	Date analyse	CPM (µg/L)	DMM (µg/L)	FMX (µg/L)	SPX (µg/L)	TBZ (μg/L)
18/12/2014 04:20:45	Ru-2312-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,20E-01</td><td>4,10E-02</td><td>2,70E-02</td><td>1,50E-01</td></lq<>	3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
18/12/2014 05:11:15	Ru-2312-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,20E-01</td><td>4,10E-02</td><td>2,70E-02</td><td>1,50E-01</td></lq<>	3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
18/12/2014 05:45:45	Ru-2312-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,20E-01</td><td>4,10E-02</td><td>2,70E-02</td><td>1,50E-01</td></lq<>	3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
18/12/2014 06:23:30	Ru-2312-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,20E-01</td><td>4,10E-02</td><td>2,70E-02</td><td>1,50E-01</td></lq<>	3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
18/12/2014 06:47:30	Ru-2312-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,20E-01</td><td>4,10E-02</td><td>2,70E-02</td><td>1,50E-01</td></lq<>	3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
18/12/2014 07:06:30	Ru-2312-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,20E-01</td><td>4,10E-02</td><td>2,70E-02</td><td>1,50E-01</td></lq<>	3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
18/12/2014 07:26:00	Ru-2312-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,20E-01</td><td>4,10E-02</td><td>2,70E-02</td><td>1,50E-01</td></lq<>	3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
18/12/2014 07:48:15	Ru-2312-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,20E-01</td><td>4,10E-02</td><td>2,70E-02</td><td>1,50E-01</td></lq<>	3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
18/12/2014 08:02:30	Ru-2312-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,20E-01</td><td>4,10E-02</td><td>2,70E-02</td><td>1,50E-01</td></lq<>	3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
18/12/2014 08:26:45	Ru-2312-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,20E-01</td><td>4,10E-02</td><td>2,70E-02</td><td>1,50E-01</td></lq<>	3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
18/12/2014 08:36:30	Ru-2312-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,20E-01</td><td>4,10E-02</td><td>2,70E-02</td><td>1,50E-01</td></lq<>	3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
18/12/2014 08:46:15	Ru-2312-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,20E-01</td><td>4,10E-02</td><td>2,70E-02</td><td>1,50E-01</td></lq<>	3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
18/12/2014 08:56:00	Ru-2312-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,20E-01</td><td>4,10E-02</td><td>2,70E-02</td><td>1,50E-01</td></lq<>	3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
18/12/2014 09:21:00	Ru-2312-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,20E-01</td><td>4,10E-02</td><td>2,70E-02</td><td>1,50E-01</td></lq<>	3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01
18/12/2014 09:41:45	Ru-2312-R-1	analysé SPE	07/04/2015	<lq< td=""><td>3,20E-01</td><td>4,10E-02</td><td>2,70E-02</td><td>1,50E-01</td></lq<>	3,20E-01	4,10E-02	2,70E-02	1,50E-01



## Annexe D : Pluviométrie, débit et flux latéraux



## Annexe E : Eléments et graphiques de modélisation

Paramètres		Pas de temps initial	Pas de temp minimal	os Pas d ma	le temps ximal	
	Valeurs	0,0005 h	0,0005 h	1	10 h	
Paramètr		Nombre maximal d'itération	Tolérance t d'humidi	aux Tol té pre	érance ession	
	Valeurs		0,0001 %	ő 0,0	001 m	
Paramèt	tres Gamm optima du noml d'itératio	e Facte le multipli ore minimal ons de ter	eur l icatif mu du pas ma nps pas	Facteur Iltiplicatif ximal du de temps	Gam pressi tat t'interp	me de on des oles oolation
Valeur	s 3à7	1,1		0,7	10-6 à	100 m
Paramètres	Gamme optimale du nombre d'itérations	Facteur multiplica minimal du de temps	Fac tif multij pas maxir s pas de	teur blicatif nal du temps	Gamme pression tables t'interpola	de des ation
Valeurs	3 à 7	1,1	0	,7	10-6 à 100	) m

## 1. Paramètres de résolution numérique

Solutés :

- schéma numérique temporel : Crank-Nicholson ;
- schéma numérique spatial : éléments finis de Galerkin ;
- critère de stabilité = 2.

## 2. Comparaison entre une condition de drainage libre (FrDr) et une condition de charge constante (Hcst) en fond d'horizon argileux

Notons que les périodes pour lesquelles le modèle n'a pas convergé ont été mises en évidence en imposant un débit négatif.



3. Hypothèse d'un transport hétérogène, autres résultats









