

# THESE

Pour l'obtention du grade de

Docteur d'Aix-Marseille Université

Discipline : Géosciences de l'Environnement

Présentée par Romain VAN DEN BOGAERT

---

## Analyse des mécanismes du lessivage des argiles dans les sols par des approches expérimentales

---

Sous la direction de

Sophie Cornu, Jérôme Labille, Eric Michel et Stéphane Sammartino

Thèse soutenue publiquement le 11 Mars 2015  
Devant la commission d'examen composée de :

|                         |                         |                       |
|-------------------------|-------------------------|-----------------------|
| Yves Lucas              | Professeur              | Rapporteur            |
| Rafaël Angulo-Jaramillo | Chargé de recherche     | Rapporteur            |
| Philippe Ackerer        | Directeur de recherche  | Examineur             |
| Mathieu Lamandé         | Senior researcher       | Examineur             |
| Sophie Cornu            | Directrice de recherche | Directrice de Thèse   |
| Jérôme Labille          | Chargé de recherche     | Co-directeur de Thèse |
| Eric Michel             | Chargé de recherche     | Co-directeur de Thèse |
| Stéphane Sammartino     | Maitre de conférences   | Co-directeur de Thèse |



# REMERCIEMENTS

Cette thèse a été cofinancée par l'ANR 10 Blanc-605 AGRIPED et par la région PACA et a bénéficié du partenariat avec le Syndicat Mixte des Baronnies Provençales (SMBP).

Les travaux menés durant cette thèse ont été partagés entre plusieurs équipes et unités au cours de ces 3 années. J'ai donc bénéficié de différents environnements de travail et de nombreuses collaborations au sein de l'unité INRA, UR 1119 GSE (Géochimie des Sols et des Eaux), à Aix en Provence ; de l'équipe INTERFAST au CEREGE, UMR 7330, également à Aix en Provence ; et au sein de l'unité INRA, UMR 1114, EMMAH (Environnement Méditerranéen et Modélisation des Agro-Hydrosystèmes), à Avignon. A ce titre, je tiens à remercier les directeurs de ces différentes unités et équipes, pour m'avoir accueilli au sein de leurs locaux : Jérôme BALESSENT directeur de l'unité GSE, Jérôme ROSE ; directeur de l'équipe INTERFAST, Nicolas THOUVENY, directeur du CEREGE et Liliana DI PIETRO, directrice de l'unité EMMAH SOL.

J'exprime ma gratitude à Yves Lucas et Rafaël Angulo-Jaramillo qui ont accepté d'être rapporteurs de ma thèse et d'évaluer ce travail.

Je remercie également les examinateurs de ma thèse, Philippe Ackerer et Mathieu Lamandé, qui ont accepté de faire partie du jury.

Je tiens également à remercier les participants des différents comités de pilotage qui ont jalonné ce travail et dont les remarques et suggestions ont alimenté et structuré le projet : Pierre LEVITZ, François LAFOLIE, Olivier GRAUBY (notamment pour son aide et sa disponibilité pour le passage d'échantillons au MET et au MEB), Véronique Barthes, Samuel LEGROS et le partenaire socio-économique, le Syndicat Mixte des Baronnies Provençales (SMBP) représenté par Fabrice FLAMAIN.

Mes remerciements et reconnaissances les plus sincères vont à mon équipe encadrante, avec qui il a été un plaisir de collaborer. En premier lieu ma directrice de

---

thèse, Sophie CORNU pour son investissement constant sur la durée, son engagement scientifique et humain et pour sa vision globale du projet. Je salue également chaleureusement mes co-directeurs : Jérôme LABILLE, pour sa bonne humeur et sa curiosité constante ; Eric MICHEL pour son entrain scientifique débordant et Stéphane SAMMARTINO pour son perfectionnisme de chaque instant !

Merci aux équipes et personnels scientifiques et techniques qui ont pu interagir avec moi au long de ces trois années, et qui ont contribué à ce travail, ainsi qu'aux différents secrétariats qui ont épaulé mes démarches administratives. Merci à Laurence Quénard, dont le travail de thèse m'a permis de prendre le relai dans les meilleures conditions. Je remercie Daniel Borschnek, pour son aide scientifique avisée sur la DRX que ce soit au CEREGE ou lors de notre mission au Synchrotron, David Montagne pour ses compétences et ses enseignements en micromorphologie et ses cours de pédologie en Master II ; Yvan Capowiez pour les fructueuses discussions que nous avons pu mener au sujet de la structure et des écoulements dans les sols. Je remercie cordialement Dominique Renard (INRA, UMR 1114, EMMAH) et l'équipe technique de l'INRA Orléans, pour leur aide lors du prélèvement des échantillons de sol. Je salue Myriam Boyer, Cédric Mongellaz (IGMM, Montpellier) et la plateforme MRI pour les discussions scientifiques et techniques constructives concernant la cytométrie de flux. Je remercie cordialement Bruno Jouaud et Franck Tison (INRA, UMR 1114, EMMAH) et l'équipe technique de l'INRA Nancy, pour leur aide lors de la conception et réalisation des expérimentations sur le scanner médical ainsi que Romain Etievant pour sa contribution dans la programmation de l'automatisation du traitement des images 3D.

Oyé, oyé, place maintenant aux plus beaux marseillais et aixois ! Spécial thank à Marianna, co-bureau de choc, à Julien, Camille, Philippe et Carole ; également un très grand merci à Julie, Etienne, Sophie, Lise, Jade, Nicolas, Lucie, Adrien, Jim, Vincent, Prince, Nathan, Naresh, Fabienne, Alice, Eva, Remi, Claire et toutes les personnes que j'ai pu rencontrer et connaître dans le sud de la France durant cette période ! Pour tout ce que l'on a pu partager, les longues soirées à refaire le monde, les franches rigolades, les aventures et tout le tintouin ! Evidemment un coucou aux djeuns rencontrés à Avignon ! Alizée, Mounia, Mohammed, François, Guillaume,

Nicolas et aux stagiaires avec lesquels j'ai pu travailler et que j'ai en partie encadré, Loïs et Anne-Sophie.

A mes parents, ma famille et mes amis de toujours, qui ont tous contribué à ce travail de près ou de loin par leur soutien, leurs valeurs ou simplement grâce aux agréables moments que nous avons pu passer ensemble durant cette période.

A celle avec qui j'ai passé ces années.



## **Analyse des mécanismes du lessivage des argiles dans les sols par des approches expérimentales**

Parmi les processus pédogénétiques, le lessivage des argiles dans les sols est un processus très répandu qui consiste en un transfert de particules, d'un horizon supérieur éluvié vers un horizon illuvié. Néanmoins, un certain nombre de lacunes persiste dans la compréhension de ce processus. Nous avons donc étudié : les processus d'écoulement de l'eau dans la porosité active, l'effet des cycles pluie - interpluie sur la rétention des particules, et les conséquences des perturbations physico-chimiques de la solution du sol sur la stabilité en suspension des particules de sols. Pour aborder ces différents points, nous avons fait le choix d'une approche réductionniste de laboratoire couplée à des méthodes analytiques modernes, souvent peu usitées en sciences du sol. Comme matériaux modèle, des horizons E de luvisol non remanié et des particules argileuses naturelles extraites de ces mêmes horizons ont été utilisés. Pour la première fois nous avons pu visualiser que les écoulements macroporeux préférentiels s'effectuent sous forme de ruisselets. Notre travail permet en outre, une première avancée vers l'estimation de la surface de contact eau – sol. Nous montrons que la rétention des particules s'effectue dans une zone de matrice à proximité macropores actifs, zone plus ou moins importante selon la durée de l'interpluie. Nous avons enfin montré que les variations de la concentration en calcium et du pH de la solution, consécutives à l'infiltration de l'eau de pluie dans la porosité, provoquent une évolution de l'arrangement des particules en suspension sur une échelle de temps correspondant à la durée d'un évènement pluvieux.

---

# ABSTRACT

## **Analysis of clay lessivage mechanisms in soils by experimental approaches**

Clay translocation is a widespread process of particle transfer from a surface eluviated horizon to a deeper illuviated horizon. Nevertheless, a number of gaps persist in understanding this process. We therefore investigated: the water flow processes in the active porosity, the effect of rain-interrain cycles on the retention of particles, and the consequences of physical and chemical disturbances of the soil solution on the stability of soil particles in suspension. To address these issues, we have made the choice of a laboratory reductionist approach coupled with modern analytical methods, poorly used in soil science. As a model materials, we used undisturbed luvisol E horizons and natural clay particles extracted from these horizons. We show experimentally for the first time that macroporous preferential flow consist in rivulets. Our work also provides a first step towards estimating the water-soil specific surface area. We show that particle retention occurs in the matrix close to active macropores, the thickness of the concern matrix being a function of the interrain duration. Finally we have shown that the variations of the calcium concentration and pH of the soil solution, subsequent to the infiltration of rain water into the pores, cause a change in the arrangement of the particles in the soil suspension on a timescale corresponding to the duration of a rainfall event.

# SOMMAIRE

|  |           |
|--|-----------|
| <b>I. INTRODUCTION GENERALE.....</b>   | <b>5</b>  |
| I.1. LE LESSIVAGE : UN PROCESSUS DE PEDOGENESE .....   | 7         |
| I.2. NATURE DES PARTICULES SUSCEPTIBLES D’ETRE ELUVIEES ET ILLUVIEES .....   | 8         |
| I.3. LES MECANISMES DE MOBILISATION, DE TRANSPORT ET DE RETENTION DES PARTICULES DANS<br>LES SOLS .....  | 9         |
| I.4. CONSEQUENCES POUR LA COMPREHENSION DU LESSIVAGE.....  | 10        |
| I.5. MODELISATION DU LESSIVAGE .....   | 12        |
| I.6. PROBLEMATIQUE ET DEMARCHE.....  | 12        |
| <br>   |           |
| <b>II. MATERIEL .....</b>  | <b>15</b> |
| <br>   |           |
| <b>III. PROCESSUS D’ECOULEMENTS DE L’EAU EN SOL STRUCTURE ET INSATURE : IDENTIFICATION ET<br/>CARACTERISATION DE LA MACROPOROSITE ACTIVE .....</b> | <b>20</b> |
| III.1. INTRODUCTION .....  | 21        |
| III.2. MATERIELS ET METHODES .....   | 23        |
| III.3. RESULTATS ET DISCUSSION .....   | 31        |
| III.4. CONCLUSION .....  | 49        |
| <br>   |           |
| <b>IV. CONSEQUENCE DE LA CHRONOLOGIE DES PLUIES SUR LA RETENTION DE PARTICULES DANS<br/>LES SOLS STRUCTURES ET INSATURES .....</b>                 | <b>52</b> |
| IV.1. INTRODUCTION .....   | 53        |
| IV.2. MATERIELS ET METHODES.....   | 55        |
| IV.3. RESULTATS.....   | 64        |
| IV.4. DISCUSSION .....   | 76        |

|              |  |            |
|--------------|--|------------|
| IV.5.        | CONCLUSION .....   | 84         |
| <b>V.</b>    | <b>AGREGATION ET DISPERSION DE LA FRACTION INFÉRIEURE A 2-<math>\mu</math>M DES LUVISOLS .....</b>                   | <b>88</b>  |
| V.1.         | RESUME (FRANÇAIS) .....  |            |
| V.2.         | INTRODUCTION.....  |            |
| V.3.         | MATERIALS AND METHODS .....  |            |
| V.4.         | RESULTS .....  |            |
| V.5.         | DISCUSSION.....  |            |
| V.6.         | CONCLUSION.....  |            |
| V.7.         | ACKNOWLEDGEMENTS.....  |            |
| V.8.         | REFERENCES.....  |            |
| <b>VI.</b>   | <b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....</b>   |            |
| VI.1.        | AU DELA DE LA BOITE NOIRE .....  |            |
| VI.2.        | QUELS LIENS ENTRE LA STRUCTURE, LA REPARTITION DE L'ÉCOULEMENT ET LES MECANISMES DE RETENTION DES PARTICULES ? ..... | 105        |
| VI.3.        | LES PHENOMENES TRANSITOIRES DANS LE LESSIVAGE DES PARTICULES DES SOLS : QUELS IMPACTS ?.....                         | 107        |
| VI.4.        | CONSEQUENCES EN TERME DE MODELISATION .....  | 108        |
| VI.5.        | CONSEQUENCES DES MECANISMES ET PROCESSUS ETUDIES EN TERME D'ÉVOLUTION DES SOLS                                       | 111        |
| <b>VII.</b>  | <b>TABLE DES MATIERES .....</b>  | <b>113</b> |
| <b>VIII.</b> | <b>LISTE DES TABLEAUX .....</b>  | <b>118</b> |
| <b>IX.</b>   | <b>LISTE DES FIGURES .....</b>   | <b>120</b> |
| <b>X.</b>    | <b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>   | <b>126</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>XI. ANNEXES .....</b>  | <b>148</b> |
| XI.1. ANNEXE 1 : DONNEES COMPLEMENTAIRES SUR L'EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE DES EFFLUENTS DE COLONNES DE SOL NON REMANIE DURANT LE DRAINAGE ..... | 149        |
| XI.2. ANNEXE 2 : LOCALIZATION OF PARTICLE DEPOSITION IN SOILS: PROCESS IDENTIFICATION TOWARDS MODELLING .....                                     | 150        |



## Chapitre I

### INTRODUCTION GENERALE



Les sols sont des milieux fragiles et non renouvelables à l'échelle de la vie humaine. L'écrivain Jared Diamond, dans son ouvrage « Effondrements » (Diamond, 2009), nous offre une vision historique et sociologique de la place centrale qu'occupe depuis toujours le sol dans la stabilité des sociétés humaines. Sa conclusion est sans appel : sans gestion durable de la ressource sol, les sociétés humaines se mettent en danger. Notre appréciation du problème évolue néanmoins, car la valeur sociétale du sol est de plus en plus une question émergente dans la communauté scientifique (Robinson et al., 2012). Notre compréhension du fonctionnement et de l'évolution de cette ressource non renouvelable devrait permettre d'adapter nos pratiques et nos activités afin de la protéger. Mais cette protection n'ira pas sans une prise de conscience de la part du grand public et de choix politiques courageux (de Jonge et al., 2012).

Les sols se situent à l'interface de l'atmosphère, de la lithosphère, de l'hydrosphère et de la biosphère. Ils ne représentent qu'une fine pellicule à la surface du globe, leur épaisseur variant de quelques cm à quelques mètres ou dizaines de mètres. Ce sont des milieux hétérogènes à organisation spatiale complexe et emboîtée, dont l'agrégat, l'horizon et le pédons constituent les niveaux d'organisation les plus remarquables. L'horizon est un volume homogène de sol. L'ensemble des processus qui conduisent à la différenciation de ces horizons par altération, dégradation, remaniement et structuration des matériaux minéraux et/ou organiques sous l'action du climat et de la biologie (racines, macro et micro-faune) est appelé pédogenèse. Ils résultent des interactions de ces différentes sphères à différentes échelles, que ce soit dans l'espace ou dans le temps.

Malgré leurs faibles épaisseurs, leurs fonctions font qu'ils contribuent à de nombreux services rendus à l'humanité, et formalisés par le terme service écosystémiques, par le Millennium Ecosystem Assessment (2005).

Les sols évoluent constamment sous l'impact des flux d'énergies et de matière (Chadwick and Chorover, 2001; Cornu, 2005). Certaines variables de forçage jouent un rôle crucial dans l'évolution des sols, notamment le climat (Sombroek, 1990; Rounsevell et al., 1999) ou les forçages anthropiques comme l'agriculture. Certains auteurs montrent que les pratiques agricoles (drainage, chaulage, occupation du sol) affectent l'évolution des sols sur des échelles de temps allant de 10 à 100 ans (Cornu et al., 2007, 2008; Montagne et al., 2009; Guo et al., 2010), et souvent de façon irréversible. Néanmoins nous avons peu de recul scientifique pour évaluer ces

évolutions pour le siècle à venir (Tugel et al., 2005). En outre, les pressions anthropiques accrues, ces dernières années, sur les sols représentent des dangers majeurs pour cette ressource, dangers reconnues par la Commission Européenne en 2006 (EU, 2006) : imperméabilisation, érosion hydrique ou éolienne, perte de biodiversité, appauvrissement en matière organique, acidification, salinisation, pollutions diverses et compaction.

## 1.1. Le lessivage : un processus de pédogénèse

Parmi les processus pédogénétiques, le lessivage (ou argilluviation) est un processus très répandu. Il consiste en un transfert de particules, d'un horizon supérieur de départ dit « éluvié (E) », vers un horizon inférieur de dépôt dit « illuvié (Bt) », aboutissant à un contraste textural entre ces deux horizons. Le lessivage est le processus de formation majeur des acrisols, alisols, albéluisols, lixisols, luvisols et solonetz, groupes de sols de la classification WRB (Bockheim and Gennadiyev, 2000; WRB, 2006). Il est également impliqué dans la formation des sous-groupes argid des aridosols, des molisols, des kandic oxisols et des alfic spodosols de la classification américaine, la Soil Taxonomy (Soil Survey Staff, 1998; Bockheim and Gennadiyev, 2000). La séquence des luvisols (Jamagne, 1973; FAO, 2007) représente l'orthotype des sols développés par le lessivage. Ils couvrent 5 à 6 million de km<sup>2</sup> mondialement et 20 % de la surface des sols en Europe (Jones et al., 2005). Ces sols sont également présents sur tout le pourtour méditerranéen, et dans les grands dépôts de loess en Chine et aux États-Unis. Certains auteurs décrivent la formation des luvisols comme résultant de processus anciens ayant eu lieu sous des climats plus chauds et humides (Jamagne, 1978; Jamagne and Pedro, 1981; Zykina and Zykina, 2003) alors que d'autres affirment que ces processus sont encore actifs, notamment sur le pourtour méditerranéen (Fedoroff, 1997).

Cependant certains auteurs remettent en cause le moteur du processus de différenciation texturale des sols. En effet, Quénard (2011), sur la base de bilan de masse, décrit que le contraste textural de seulement 1 à 12 % des Luvisols et Albeluisols décrits dans la base de données française DONESOL ([www.gissol.fr](http://www.gissol.fr)),

est formé par le lessivage, i.e. le transfert vertical de particules. Plusieurs autres mécanismes pourraient donc contribuer à cette différenciation et aboutir u contraste observé : Krull et al. (2006) concluent par datation que les horizons E et Bt des Luvisols de leur étude proviennent de différence de texture des matériaux parentaux. Legros (2007) avance d'un point de vue conceptuel, que l'altération in situ des minéraux est une des causes de l'enrichissement en particules fines de l'horizon illuvié, en quoi il est soutenu par les études de Presley et al. (2004) et Gunal and Ransom, (2006). Des processus de bioturbation sont évoqués par Phillips (2004, 2007) ainsi que des transferts latéraux de particules et de solutés à l'échelle du paysage.

## 1.2. Nature des particules susceptibles d'être éluviées et illuviées

La grande majorité des particules susceptibles d'être transportées en suspension est constituée d'éléments, de taille inférieure à 2  $\mu\text{m}$  ou 10  $\mu\text{m}$  selon les auteurs (Mercier et al., 2000; de Jonge et al., 2004), de natures très variées, allant d'éléments minéraux ou organo-minéraux, à des bio-colloïdes (virus, bactéries) ou encore des matières organiques particulières. Certains auteurs observent que les particules argileuses fines (inférieures à 0,2  $\mu\text{m}$ ), majoritairement composées de smectites, constituent la majorité des particules transportées (Jamagne, 1973; Worrall et al., 1993; Mercier et al., 2000; Montagne et al., 2009). D'autres observent un transport moins sélectif, de composition proche de celle de la fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$  du sol (Kaplan et al., 1993; Pernes-Debuyser et al., 2003; de Jonge et al., 2004; Cornu et al., 2014), constituée d'argiles variées minéralogiquement (smectites, kaolinites, vermiculites, chlorites) et de minéraux non argileux comme des quartz, des micas et des feldspaths de petites tailles. La surface du sol et la paroi des pores constituent la principale source des particules mises en suspension suite à des perturbations d'origines variées (physiques ou physico-chimiques) (Biielders and Grymonprez, 2010).

### 1.3. Les mécanismes de mobilisation, de transport et de rétention des particules dans les sols

Le processus du lessivage peut être conceptuellement scindé en sous-processus : la mobilisation, le transport et la rétention des particules. Chaque sous-processus n'est pas indépendant des autres et malgré leur séparation conceptuelle, ils ont lieu simultanément dans le temps et l'espace. Le phénomène d'éluviation a lieu lorsque la mobilisation est supérieure à la rétention alors que l'illuviation intervient lorsque la mobilisation est inférieure à la rétention. Le transport module l'ensemble. Chacun de ces sous-processus est le résultat combiné de l'action d'un ensemble de mécanismes physiques et physico-chimiques (Ryan and Elimelech, 1996; Ryan et al., 1998; Bradford et al., 2007, 2013; Shang et al., 2008; Bin et al., 2011). Si de nombreux mécanismes de mobilisation, de transport et de rétention de particules ont été mis en évidence dans la littérature, leur hiérarchisation i.e. leurs contributions respectives, dans le cas d'écoulements insaturés dans les sols structurés reste à établir (DeNovio et al., 2004 ; Sang et al., 2013).

Nous présentons ici succinctement les grands mécanismes physiques et physico-chimiques identifiés dans la littérature. Ceux-ci seront détaillés dans les introductions respectives de chacun des chapitres. Parmi les principaux mécanismes physiques certains n'affectent que la mobilisation, ou que la rétention, alors que d'autres affectent les deux. Les mécanismes physiques de mobilisation de particules, ont lieu soit à la surface du sol (i.e. premiers millimètres), tels que la dissipation de l'énergie cinétique des gouttes de pluie, appelée effet splash (Bielders and Grymonprez, 2010; Styczen et al., 2011), soit sur toute l'épaisseur du sol tels que les « stress » hydrodynamiques ayant lieu à la surface des pores lors du passage de l'eau (Gao et al., 2006, 2004; Kaplan et al., 1993; Laegdsmand et al., 1999; Rousseau et al., 2004; Saiers and Lenhart, 2003; Shang et al., 2008), les « stress » capillaires (Majdalani et al., 2008; Michel et al., 2010; Schelde et al., 2002; Zhuang et al., 2007). Les mécanismes physique de rétention de particules sont la déposition des particules dans des zones de faible courant sous l'effet des forces de gravité (Crist et al., 2005; Torkzaban et al., 2008) ou la filtration physique dans des pores de

faible diamètre (Bradford et al., 2004, 2002). Pour finir les mécanismes physiques influençant la mobilisation et la rétention, sont par exemple, l'amincissement (« film straining »), l'extension des films d'eau lors de l'avancée du front d'humectation et de drainage (Gao et al., 2006; Lenhart and Saiers, 2003; Veerapaneni et al., 2000; Wan and Tokunaga, 1997) ou les mécanismes de sorption préférentielle des particules sur l'interface eau - air et eau - air - solide (El-Farhan et al., 2000; Gomez-Suárez et al., 2001; Gomez Suárez et al., 1999; Laegdsmand et al., 1999; Saiers and Lenhart, 2003; Sirivithayapakorn and Keller, 2003; Wan and Wilson, 1994; Zhuang et al., 2007).

Les mécanismes physico-chimiques contrôlent, quant à eux, les interactions entre particules, et déterminent l'agrégation et la dispersion de celles-ci. Ils dépendent de facteurs tels que la quantité de charges de surface, la nature minéralogique des particules, du pH, de la concentration en sel de la solution du sol, de la valence des ions, de la présence de matière organique dissoute ou particulaire, ou encore du rapport solide/solution (Bergaya et al., 2011; Cheng and Saiers, 2010 ; Goldberg, 1991; Goldberg and Forster, 1990; Goldberg and Glaubig, 1987; Kaplan et al., 1996, 1993 ; Kretzschmar and Sticher, 1998; Ryan and Elimelech, 1996; Sharma et al., 2008; Torkzaban et al., 2008; Zhuang et al., 2007).

L'eau étant le vecteur principal des particules, la façon avec laquelle celle-ci s'infiltré et s'écoule dans le sol, conditionne l'ensemble des mécanismes physiques et physico-chimiques. Certains auteurs montrent que le partage de l'écoulement de l'eau entre écoulements de types matriciels et écoulements de types préférentiels dépend de la structure du sol, et affecte la mobilisation (Levin et al., 2006), le transport et la rétention des particules (Cey et al., 2009; Cey and Rudolph, 2009; Jiang et al., 2005; Kretzschmar et al., 1994).

## 1.4. Conséquences pour la compréhension du lessivage

Ainsi un projet ANR Agriped (2011-2014) s'est donné comme ambition de revisiter les connaissances sur le lessivage de façon à le quantifier, le modéliser, identifier et hiérarchiser les processus et mécanismes qui le composent et analyser

l'impact des actions de l'homme et du climat sur celui-ci. Un premier travail expérimental sur colonnes de sol non remanié (Quénard, 2011 et Cornu et al., 2014) a permis de conclure que :

- i) la mobilisation des particules ne constitue pas un facteur limitant du processus de lessivage, car les quantités de particules mobilisées depuis l'horizon éluvié ne sont pas supérieures dans les luvisols par rapport à d'autres types de sols ;
- ii) la mobilisation et la rétention des particules sont affectées par la physico-chimie de la solution du sol. Néanmoins, les mécanismes responsables de la dispersion des agrégats, de l'arrangement des particules entre elles (i.e. leur mode d'agrégation) ainsi que de leur stabilité en suspension ne sont pas suffisamment connus dans les conditions physico-chimiques représentatives de celles de la solution des sols ;
- iii) le transfert de particules dépend du fonctionnement hydrodynamique du sol i.e. le partage entre des écoulements préférentiels et des écoulements matriciels. Des expérimentations précisant les relations entre types d'écoulements, caractéristiques de la structure du sol et mécanismes de mobilisation et de rétention de particules seraient les bienvenues.
- iv) une fraction variable (25-90%) des particules en suspension dans l'eau du sol se fixent dans l'horizon d'illuviation. Au-delà de cette rare quantification de la rétention de particules autochtones dans des colonnes de sol non remanié, les facteurs déterminant cette variabilité ne sont pas identifiés. D'autres expérimentations sont donc nécessaires afin de formaliser les mécanismes qui déterminent ces variations.

Dans une synthèse sur les transferts de particules dans les sols, DeNovio et al. (2004) suggèrent un certain nombre de pistes de recherches qui rejoignent en partie les conclusions précédentes : la nécessité i) d'améliorer la visualisation de l'écoulement insaturé ; ii) de mieux caractériser les phénomènes d'écoulements transitoires (cycles d'humectation - dessiccation) ; iii) de poursuivre l'analyse des effets de la structure du sol sur la mobilisation des colloïdes et de leur transport ; iv) de mieux quantifier l'impact de la rétention des colloïdes sur le colmatage des pores. Le développement de techniques telles que la tomographie d'absorption X ou l'imagerie par résonance magnétique, leur semble être des techniques de choix pour aborder certaines de ces questions.

## 1.5. Modélisation du lessivage

Enfin, si les modèles mécanistes de la pédogénèse sont rares (Samouëlian and Cornu, 2008; Minasny et al., 2008), parmi ceux-ci, le modèle SOILGEN2 (Finke, 2012) propose une représentation explicite du lessivage. Dans ce modèle, le transfert d'eau se base sur l'équation de Darcy-Richard ; la mobilisation des particules est quant à elle contrôlée par l'effet splash (Rose et al., 1983 ; Sharma et al., 1995), par la concentration en sel de la solution du sol (Goldberg et al., 1990) et par le stock de particules mobilisable en subsurface défini comme proportionnel au volume des macropores (par un paramètre global «  $h(\Theta_{macro})$  »). Pour finir, la rétention de particules est décrite par deux mécanismes : un mécanisme de coagulation (lié à la concentration critique de sel en solution) et un mécanisme de filtration dont le formalisme, proposé par Jarvis et al. (1999), permet de modéliser la rétention des particules dans les sols structurés, lors d'écoulements transitoires et insaturés. Ce formalisme est global, et incorpore l'effet de nombreux mécanismes, sans pour autant les décrire de façon explicite contrairement aux théories développées pour les milieux poreux modèles proposées par Yao et al. (1971), McDowell-Boyer et al. (1986) et Tufenkji et Elimelech (2004), mais qui ne sont pas applicables dans les conditions d'écoulements insaturés en sol non remanié.

Une analyse de sensibilité menée sur le modèle SOILGEN2 (Finke et al., 2014), a mis en évidence que deux paramètres étaient particulièrement importants pour le transport des particules argileuses : le paramètre «  $n$  », un terme empirique inclus dans le facteur global de filtration et le paramètre  $h(\Theta_{macro})$ , qui décrit le stock de particules disponibles pour l'éluviation. Le processus de rétention et la surface de contact eau-sol sont donc d'une importance capitale dans le lessivage.

## 1.6. Problématique et démarche

Ainsi nous concluons de l'analyse des travaux précédents (DeNovio et al., 2004; Quénard, 2011; Finke, 2012; Cornu et al., 2014; Finke et al., 2014) qu'un certain nombre de lacunes persiste dans la compréhension du processus de

lessivage. En effet,

- i) certains mécanismes de rétention ne sont pas bien décrits ;
- ii) l'influence de certaines conditions initiales sur la rétention n'est pas prise en compte dans le cas des sols structurés en conditions naturelles ;
- iii) l'influence de la structure et de l'écoulement de l'eau dans les sols structurés sur la hiérarchisation des mécanismes ne sont pas assez compris et donc pas correctement modélisés.

Sur la base de cette analyse, nous avons étudié :

- i) les processus d'écoulement de l'eau dans la porosité active au cours d'une pluie (macroporosité active) (Chapitre III) ;
- ii) les divers effets des phénomènes transitoires dans les sols : l'effet des cycles pluie - interpluie sur la rétention des particules, et les liens que ces cycles peuvent avoir sur l'écoulement de l'eau dans les sols (Chapitre IV) ;
- iii) les conséquences des perturbations physico-chimiques (pH et concentration en calcium) de la solution du sol, lors de l'infiltration de l'eau de pluie, sur la stabilité en suspension des particules de sols (Chapitre V).

Pour aborder ces différents points, nous avons fait le choix d'une approche réductionniste de laboratoire couplée à des méthodes analytiques modernes, souvent peu utilisées en sciences du sol (tomographie d'absorption X, utilisation de microsphères fluorescentes analysée en cytométrie de flux, cartographies minéralogiques de lames minces au synchrotron, notamment). Comme matériaux modèle, des horizons E de luvisol non remanié et des particules argileuses naturelles extraites de ces mêmes horizons ont été utilisés. Les choix en sont explicités dans le chapitre qui suit.

## Chapitre II

### II. Matériel



Comme nous l'avons précédemment introduit, le processus de lessivage est un processus majeur d'évolution des sols, notamment en Europe pour deux principaux types de sol : les luvisols et les albeluvisols (Bockheim and Gennadiyev, 2000). Les albeluvisols, récemment renommés en retisols (WRB, 2014), représentent un stade d'évolution plus avancé de la séquence des luvisols (Jamagne, 1973), pour lequel un processus de dégradation morphologique de l'horizon d'illuviation est amorcé. Pour les expérimentations de cette étude, notre choix s'est donc dirigé vers les luvisols, dans lesquels seul le processus du lessivage est majoritairement exprimé.

L'éluviation et l'illuviation dépendent de la minéralogie des particules (Seta and Karathanasis, 1996, 1997), et des interactions entre ces particules. Ces interactions dépendent de la balance de leurs charges de surface, de la présence de matière organique ou de ciments tels que des oxydes de fer et de manganèse. L'éluviation est favorisée lorsque les minéraux ont une forte charge de surface (Goldberg and Forster, 1990). Il en résulte que les horizons contenant de la smectite se dispersent mieux que les horizons contenant des minéraux interstratifiés, de la kaolinite, de l'illite ou du quartz (Jamagne, 1978; Jamagne and Pedro, 1981; Duchaufour, 1983; Seta and Karathanasis, 1996, 1997; Mercier et al., 2000; Rousseau et al., 2004). Dans la solution du sol, le pH et la nature des cations échangeables sont étroitement mêlés et conditionnent pour partie la dispersion des particules (Duchaufour, 1956; Gal et al., 1984; Kaplan et al., 1997; Soil Survey Staff, 1998; WRB, 2006). Les pH < 4,5 favorisent la solubilité de  $Al^{3+}$  causant une floculation rapide des argiles. D'autre part, les pH > 6,5 s'accompagnent souvent d'une concentration élevée en  $Ca^{2+}$  qui cause également la floculation des argiles. Certaines fenêtres de pH de la solution du sol semblent donc favoriser : i) l'éluviation entre pH 4,5 et 6,5 ; ou ii) l'illuviation pour des pH supérieurs à 6,5 ou inférieurs à 4,5.

La texture du sol est également un paramètre déterminant, notamment dans le développement de la structure du sol, qui conditionne les écoulements. Duchaufour, (1983) mentionne une gamme de 7,5 à 30 %, de particules inférieures à 2  $\mu m$ ,

favorisant le lessivage. Les sols utilisés dans cette étude ont été sélectionnés par Quénard (2011) sur la base des critères pédologiques que nous venons de lister (Tableau II-1).

Nos expérimentations se divisent en trois grandes catégories : les expérimentations sur colonnes de sol non remanié portant sur les mécanismes de rétention de particules en cause dans l'illuviation ; les expérimentations sur colonnes de sol non remanié portant sur l'étude des processus d'écoulements et sur la reconnaissance de la macroporosité active et pour finir, les expérimentations sur des suspensions de la fraction inférieure à  $2\mu\text{m}$ , appelée lutum (Stichting voor Bodemkaartering, 1965), fraction en jeu dans l'éluviation.

- i) Afin de définir un cadre et des conditions expérimentales favorables au processus d'illuviation nous avons prélevé des colonnes de sol non remanié, dans le luvisol sélectionné pour son pH supérieur à 6,5 par Quénard (2011) et localisé au lieu-dit « la Pilotière ».
- ii) Les expérimentations concernant l'étude des processus d'écoulements de l'eau dans la porosité se sont portées sur les colonnes de luvisol non remanié utilisées dans les expérimentations d'éluviation de Quénard (2011). Ces colonnes, prélevées au lieu-dit « la Brosse », avaient des comportements hydriques variés (Cornu et al., 2014) liés à un partage de l'écoulement préférentiel vs. matriciel important, et représentaient donc un cadre d'étude idéal pour notre problématique.
- iii) Concernant, les expérimentations de stabilité de suspensions de particules, le choix s'est porté sur la fraction fine du luvisol prélevé par Quénard (2011) au lieu-dit « la Brosse », supposé favorable à l'éluviation et qui contenait des smectites.

**Tableau II-1 Principales caractéristiques des horizons E des luvisols étudiés, issues de Quénard (2011)**

| <b>Caractéristiques</b>                        | <b>Luvisol</b> | <b>Luvisol</b> |
|--|----------------|----------------|
| Nom du site                                    | La Brosse      | La Pilotière   |
| horizon  | E              | E              |
| <2 µm (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>1</sup>       | 307            | 156            |
| 2–20 µm (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>1</sup>     | 285            | 319            |
| 20–50 µm (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>1</sup>    | 302            | 380            |
| 50–200 µm (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>1</sup>   | 80             | 109            |
| 200–2000 µm (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>1</sup> | 26             | 36             |
| pH   | 6,2            | 7              |
| Carbone organique (g kg <sup>-1</sup> )        | 3,5            | 2,8            |
| Densité apparente (g cm <sup>-3</sup> )        | 1,6            | 1,5            |
| Porosité                                       | 0,39           | 0,44           |
| Smectite <sup>2</sup>                          | présente       | absente        |

<sup>1</sup> La granulométrie a été déterminée par fractionnement selon la méthode de la pipette de Robinson au Laboratoire d'Analyses des Sols de l'INRA d'Arras (AFNORX31-107).

<sup>2</sup> La minéralogie a été déterminée par diffraction des rayons X sur des lames minces orientées selon la méthode de Robert and Tessier's (1974).



## Chapitre III

III. Processus d'écoulements de l'eau en sol structuré et insaturé : identification et caractérisation de la macroporosité active



### III.1. Introduction

Dans les sols, la structure hétérogène du milieu naturel donne généralement lieu à un écoulement non uniforme, i.e. localisé dans une partie réduite de la porosité et incluant des processus hors équilibre. Flury et al. (1994) ont montré que ce phénomène d'écoulement préférentiel était davantage une règle qu'une exception dans de nombreux sols. L'écoulement préférentiel conduit à un transfert d'eau et un transport de solutés et de particules plus rapides que celui observé dans la matrice de sol, par un contournement de celle-ci. Les écoulements préférentiels dans les macropores s'initient lorsque le flux d'équilibration de la pression matricielle est moins important que le flux vertical.

Un lien a rapidement été établi entre la notion d'écoulements préférentiels et les caractéristiques de certains pores de grande taille, i.e. les macropores. Les processus d'écoulements dans les macropores sont différents de ceux contrôlant l'écoulement matriciel (Beven and Germann, 2013). Selon Jarvis (2007), les processus hors équilibre sont dominants dans des pores de diamètre supérieur à 0,3-0,5 mm, en dessous, les processus à l'équilibre dominant. D'autres auteurs placent cette limite pour des tailles équivalentes de macropores allant de 0,075 mm à 3 mm (Brewer, 1964; Germann and Beven, 1981; Luxmoore, 1981; Perret et al., 1999; Ghezzehei and Or, 2005; Schaap and Van Genuchten, 2006; Jarvis, 2007), aucun seuil n'étant réellement admis par tous car de nombreux facteurs autres influent les processus d'écoulement qui s'y déroulent, tels que la perméabilité de l'interface, la teneur en eau de la matrice aux abords des macropores, l'intensité de la pluie, l'hydrophobicité des parois (teneur en matière organique). Si une définition exacte de la taille des macropores est encore sujette à débat, il est communément admis que la macroporosité du sol résulte de processus variés tels que les processus d'humectation-dessiccation, le gel-dégel (fissures et espaces inter-agrégats), la croissance racinaire et l'activité de la macrofaune (vers de terre essentiellement).

La multiplication des études de traçage coloré pour caractériser les chemins d'écoulements préférentiels (communément au bleu brillant FCF) à l'échelle du profil

(Weiler and Flühler, 2004; Weiler, 2005; Kasteel et al., 2007) ou de sections de colonne de sol (Flury and Wai, 2003) a montré que tous ces macropores n'étaient pas actifs. De ce fait, la notion de « porosité active » a été introduite, i.e. la partie « active » de la porosité du sol qui participe effectivement à l'écoulement de l'eau, par opposition à la porosité totale du sol (que nous appellerons « structure totale » par la suite) qui englobe indifféremment tous les pores du sols. Quelques publications estiment que la « partie active » de la porosité est généralement réduite à 1-10% de l'espace poral total (Bouma and De Laat, 1981; de Jonge et al., 1998a). Ces approches par traçage au bleu ne permettent pas d'accéder à la dynamique de l'écoulement et aux processus impliqués, ni d'établir clairement des liens avec les caractéristiques tridimensionnelles du réseau de macropores (Luo et al., 2008; Kodešová et al., 2012).

Récemment, une nouvelle approche a été proposée pour déterminer la macroporosité active dans des colonnes de sol non remanié par acquisitions d'images 3D de tomographie d'absorption X résolues dans le temps durant des pluies simulées (Sammartino et al. 2012). La méthode a permis une première quantification de la partie active de la porosité en fonction de la profondeur, à l'échelle de la colonne de sol (Sammartino et al. 2012). Elle a également été utilisée par Kutawal et al. (2014) lors de l'étude de corrélations entre la géométrie des macropores et les propriétés hydrodynamiques de colonnes de sol. Ces auteurs concluent à la nécessité de ne prendre en compte que la partie active de la porosité pour améliorer les corrélations.

En effet, ces études ont des difficultés à mettre en relation des propriétés effectives des colonnes (i.e. propriétés hydrodynamiques, vitesse et voies de l'écoulement, conductivité à saturation, dispersion des solutés, transport des particules) avec les caractéristiques du réseau de (macro)pores (i.e. leurs caractéristiques topologiques et morphologiques). Pour progresser dans la compréhension de ces relations et dans la modélisation de l'écoulement dans les sols insaturés, l'identification de la porosité dite « active » et des processus à l'interface macropores-matrice est reconnue comme une question clef (Jarvis, 2007; Luo et al., 2008; Mooney and Morris, 2008; Köhne et al., 2009; Allaire et al., 2009; Nimmo, 2012; Sammartino et al., 2012; Beven and Germann, 2013). Les techniques d'imagerie ont notamment permis des avancées en ce sens ces dernières années

(Perret et al., 2000; Vogel, 2000; Vogel and Roth, 2001; Pierret et al., 2002; Vervoort and Cattle, 2003; Bastardie et al., 2003; Luo et al., 2008, 2010; Elliot et al., 2010; Köhne et al., 2011; Naveed et al., 2013b; Capowiez et al., 2014).

Nous proposons donc (i) d'identifier sur des colonnes de sol non remanié la porosité active par simulation de pluie sous tomographie d'absorption X ; (ii) de déterminer les processus gouvernant la dynamique de l'eau au sein de la colonne ; (iii) d'établir un lien entre les caractéristiques de la structure totale et celles de la macroporosité active pour le type de sol étudié (i.e. luvisol), permettant ainsi d'estimer un fonctionnement effectif du sol sans passer par la technique lourde et coûteuse développée précédemment.

## III.2. Matériels et méthodes

### III.2.1. Principe de l'approche

Des simulations de pluie sur des colonnes de sol non remanié sont réalisées dans un scanner médical. Cette approche expérimentale permet d'enregistrer des images 3D de colonnes de sol durant un évènement pluvieux (Sammartino et al., 2012). L'avantage de la tomographie d'absorption X par scanner médical repose sur sa calibration en « densité ». Cette calibration est réalisée par comparaison avec l'atténuation de l'air et de l'eau, au moyen de la transformation en unités Hounsfield (HU) (Hounsfield, 1973; Kalender, 2011). Chaque matériau ou mélange de matériaux est ainsi caractérisé sur les images 3D par une valeur de niveau de gris. Selon cette échelle, -1000 HU est la valeur des voxels (pixels tridimensionnels) remplis d'air et 0 HU la valeur des voxels remplis d'eau. Le mode de la distribution de niveau de gris du sol est centré vers 1000-1300 HU, ce qui correspond habituellement à la matrice de sol et dépend de son potentiel hydrique. Au-delà de 2000 HU, on trouve les densités HU des grains minéraux les plus denses. Par conséquent, cette échelle est appropriée pour distinguer les différentes phases du sol et par différence avec un état de référence, acquis avant la pluie, les mouvements d'eau et d'air dans la porosité (Sammartino et al., 2012).

### III.2.1.1. *Acquisition des images 3D avec un scanner hélicoïdal multi-coupes*

Le scanner médical (General Electric BrightSpeed Excel 4) installé au LERFOB, laboratoire de l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA), a été utilisé lors des expérimentations. Chaque scan avait une durée de 125 s avec le paramétrage suivant : tension du tube à 120 kV, flux d'électron à 50 mA et le pas de scan (pitch factor) de 1,0. Le temps entre deux acquisitions successives n'a pas pu être réduit à moins de 3 min afin d'éviter toute surchauffe du tube. Les coupes ont été reconstruites en utilisant le logiciel interne GE et un filtre BonePlus a été sélectionné comme le meilleur compromis entre réduction du bruit et conservation des contours des macropores. Dans les images brutes, la taille du pixel de 410  $\mu\text{m}$  a été obtenue pour un champ de vue de 210 mm et une matrice numérique de 512x512 pixels. L'épaisseur des coupes a été réduite à son minimum (625  $\mu\text{m}$ ). Les sections reconstruites sont exportées au format image standard DICOM (Digital Imaging and Communications in Medicine), encodées en 16-bit signé avec une échelle de gris étendue de -1024 à 3072.

### III.2.1.2. *Segmentation de la structure du sol*

Les images 3D des colonnes de sol acquises avant la pluie (utilisées comme référence pour la détermination du passage de l'eau) sont segmentées afin de séparer la matrice des macropores (tous deux définissant la structure du sol)

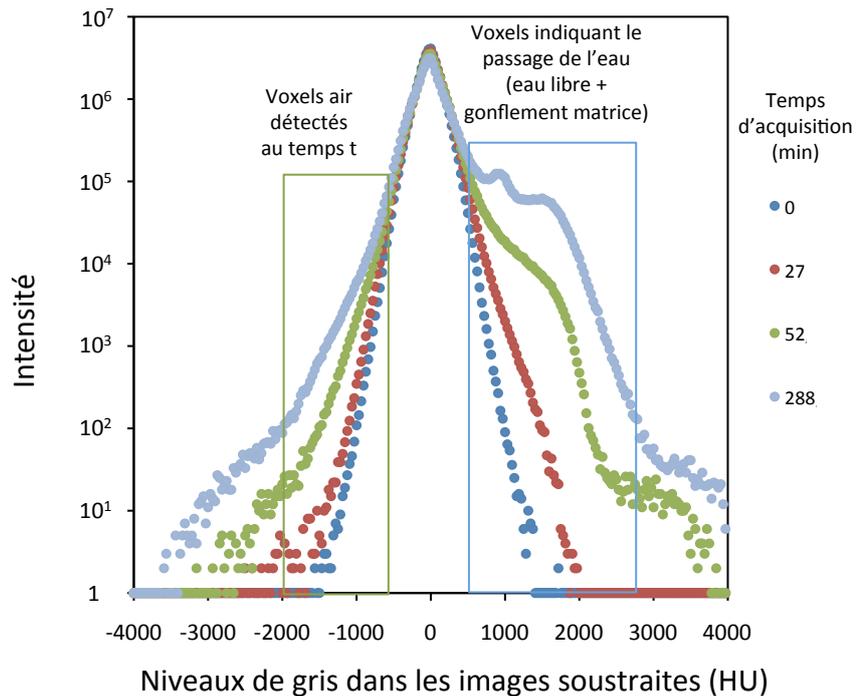
L'approche de segmentation proposée par Sammartino et al. (2012) ne tient pas compte d'une limite de taille de macropores a priori mais utilise l'information de niveau de gris de chaque voxel, calibré en densité Hounsfield. Cette calibration de l'échelle Hounsfield limite la part de subjectivité importante dans le choix des seuils comme récemment démontré par Baveye et al (2010). Chaque voxel est potentiellement composé de matrice, d'air et d'eau, et de tous les mélanges possibles entre ces éléments. D'après une loi de mélange simple des atténuations caractéristiques de l'eau, de l'air et de la matrice, dans laquelle les atténuations des trois phases principales sont pondérées par leurs fractions volumiques (Luo et al.,

2008; Sammartino et al., 2012), la macroporosité a été seuillée sur les images 3D. Les limites de niveau de gris définissant la macroporosité ont été placés entre -1024 HU (le minimum de densité dans l'échelle Hounsfield) et 623 HU (i.e. des voxels remplis d'un mélange d'air - jusqu'à 50 % de leur volume - et de matrice de sol). Cet intervalle de niveau de gris inclus une part de macroporosité dont la taille peut être inférieure à la résolution du scanner (Sammartino et al., 2012). Ce seuillage de la macroporosité permet de définir la structure des colonnes de sol, appelée par la suite « structure totale ».

### III.2.1.3. *Segmentation des zones affectées par le passage de l'eau*

Afin de déterminer les évolutions de densité dans les colonnes par rapport à l'état de référence avant le début de la pluie, des soustractions entre images 3D de référence (à  $t=0$ ) et images 3D à chaque temps d'acquisition ( $t$ ) ont été réalisées. L'évolution de la forme des histogrammes de ces images 3D soustraites durant la pluie (Figure III-1) illustre les changements de densité de l'échantillon consécutifs à l'infiltration de l'eau dans la colonne de sol. Chaque niveau de gris sur ces images 3D soustraites correspond au remplacement d'air, d'eau ou de matrice présentes sur l'image de références par de l'eau, de l'air ou de la matrice dans des proportions différentes, au temps  $t$ . De la même façon que pour la segmentation de la structure, des seuils de niveau de gris sont définis afin de segmenter les zones affectées par l'infiltration de l'eau dans la colonne de sol. Quelques valeurs caractéristiques correspondantes au remplacement de voxels remplis d'air par des voxels constitués d'eau ou de matrice sont listées Tableau III-1. La valeur 0 HU correspond aux voxels pour lesquels aucun changement n'a été détecté entre l'image 3D de référence et l'image 3D au temps  $t$ . Deux pics s'individualisent au cours du temps sur les histogrammes entre 500 et 2500 HU. Le premier pic est centré sur la valeur de 1000 HU qui correspond aux voxels contenant initialement de l'air et qui sont totalement remplacés par de l'eau au temps  $t$ . Ce pic nous indique la présence d'eau libre dans l'échantillon. Cependant, contrairement aux résultats présentés par Sammartino et al. (2012), un deuxième pic situé à la valeur de 2200 HU apparaît et correspond aux voxels contenant initialement de l'air et remplacés par de la matrice. Ce pic est interprété comme un gonflement de la matrice argileuse après hydratation

des cations interfoliaires des minéraux argileux gonflants de type smectite. Dans cette étude, nous n'avons pas distingué les zones d'eau libre des zones de gonflement de la matrice, en considérant l'ensemble de ces deux zones (deux pics sur l'histogramme) comme des indicateurs du passage de l'eau durant la pluie. Le troisième pic au-delà de 2800 HU est dans le bruit de fond (Figure III-1) (i.e. très faible nombre de voxels devant les autres pics d'intérêts).



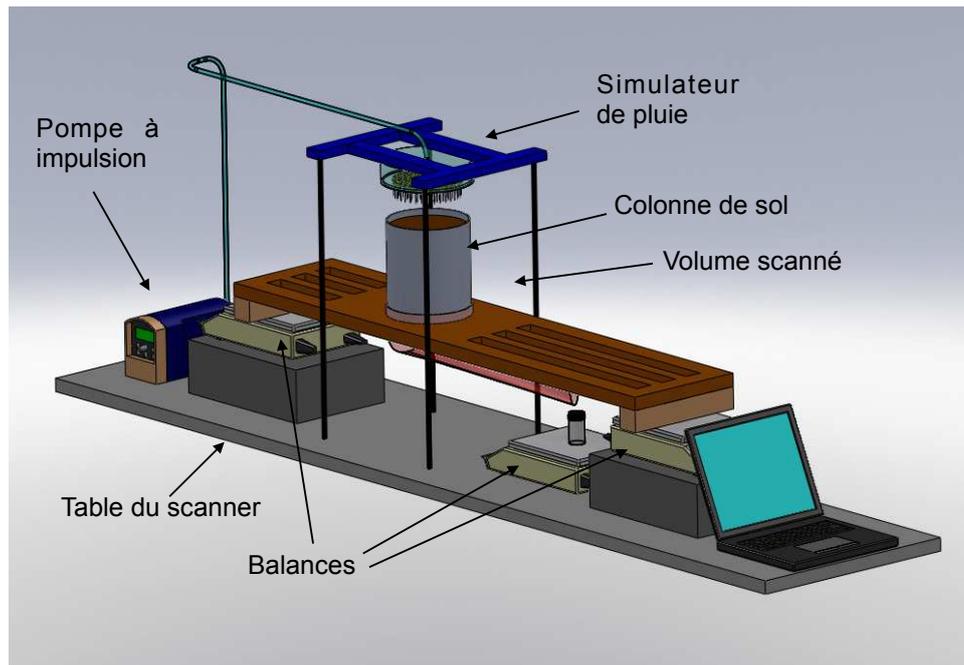
**Figure III-1** Distribution des niveaux de gris des images 3D différences (chaque image 3D au temps  $t$  est soustraite à l'image 3D de référence) au cours de l'essai d'infiltration. Seulement 7 des 36 histogrammes sont présentés ici. Les limites de seuillage ont été fixées en fonction de l'évolution de la forme des histogrammes à -700 et -2000 HU pour l'air et à 440 et 2800 HU pour les zones marquées par le passage de l'eau.

**Tableau III-1 : Valeurs théoriques du niveau de gris des voxels remplis d'air et remplacés par de l'eau ou de la matrice (en proportions variables) durant l'infiltration de l'eau de pluie dans la colonne.**

| état initial (image 3D références) | état final (image 3D (t))   | Niveau de gris théorique des images 3D différences (HU) |
|------------------------------------|-----------------------------|---|
| air                                | eau (100 %)                 | 1000  |
| air                                | eau (50 %) + air (50%)      | 500   |
| air                                | air (100%)                  | 0   |
| air                                | matrice (50 %) + air (50%)  | 1100  |
| air                                | matrice (100 %)             | 2200  |
| air                                | eau (50 %) + matrice (50 %) | 1600  |

### III.2.2. Conditions expérimentales

Deux colonnes de sol non remanié ont été échantillonnées dans un horizon E de Luvisol développé sur loess, entre 35 et 50 cm de profondeur dans un champ cultivé au lieu-dit « la Brosse » (Tableau II-1). Les colonnes sont prélevées dans des cylindres en PVC d'un diamètre intérieur de 135 mm et de 150 mm de hauteur. Après le prélèvement, une grille en PVC comportant des trous de 2,5 mm tous les 2 mm et un voile poreux de 100 µm sont collés à la base du tube. Le tube est ensuite collé sur un porte-échantillon cylindrique protégeant le bas de la colonne. La teneur en eau initiale des colonnes étudiées est en dessous de la capacité au champ (0,15 et 0,13 respectivement pour la colonne L6-3 et L6-4).



**Figure III-2** Dispositif expérimental permettant de simuler des pluies tout en réalisant des acquisitions 3D de la colonne, adaptée d'après Sammartino et al. (2012).

Les colonnes de sol sont placées sur un support rigide en bois supporté par deux balances. Un simulateur de pluies connecté à une pompe à impulsion est maintenu fermement au-dessus de la colonne et applique un créneau de pluie (Figure III-2).

L'intensité de la pluie imposée par la pompe à impulsion est de  $6 \text{ mm h}^{-1}$  durant 5 h. De l'eau dé-ionisée est utilisée pour l'eau de pluie, ses propriétés physico-chimiques (pH et salinité) étant proches de celles des pluies naturelles de la région d'origine du sol considéré (Quenard, 2011). Le drainage est laissé libre en bas de colonne. Des séquences d'acquisitions résolues dans le temps composées d'au moins 30 images 3D pour chaque colonne sont obtenues durant l'essai de pluie. Trois images 3D sont prises avant la pluie afin de définir l'état hydrique et structural initial. Pendant la pluie, les acquisitions ont lieu environ toutes les 3 minutes.

### III.2.3. Traitement des images 3D résolues dans le temps

Le traitement des séries d'images 3D a été réalisé au moyen de procédures automatiques regroupées dans un programme Java et dans un plugin ImageJ (programme libre de traitement d'image en Java, Rasband, 1997). Le traitement a été adapté de Sammartino et al. (2012). Les images 3D ont été recoupées perpendiculairement à l'axe de la colonne et ré-échantillonnées afin d'obtenir des voxels cubiques de 410  $\mu\text{m}$  de côté. Sur toutes les images et toutes les coupes, les zones correspondant au tube PVC entourant les colonnes sont éliminées. A la suite de cela, les sections de colonnes sont recalées coupe à coupe afin de corriger les décalages possibles liés au biais de la colonne par rapport à la verticale au moment de l'acquisition. Une régression linéaire est réalisée sur les centres de masse des sélections dans deux plans perpendiculaires et ces droites sont utilisées pour corriger la verticalité de l'axe de la colonne. Aucune correction d'illumination n'a été nécessaire en raison de l'acquisition hélicoïdale et de la calibration en HU. Cependant, des artefacts "en X" sont légèrement visibles sur quelques coupes centrales verticales. Ces artefacts sont causés par la taille variable de l'objet scanné dans le plan vertical, la colonne étant perpendiculaire à l'axe de déplacement de la table du scanner (Figure III-2) (Akin and Kovscek, 2003). Il en résulte une augmentation du bruit dans les sections horizontales ré-échantillonnées. Un filtre médian sur 8 voisins est appliqué afin de réduire le bruit tout en préservant les limites des macropores (Wildenschild and Sheppard, 2013).

### III.2.4. Traitement des données

#### III.2.4.1. *Création des images 3D de fréquence de présence de l'eau*

Nous considérons que la macroporosité active est la macroporosité dans laquelle l'eau est la plus fréquemment détectée au cours d'un évènement pluvieux. Nous avons obtenu une image 3D de la fréquence des voxels affectés par le passage de l'eau, sur l'ensemble de l'évènement pluvieux (en pourcentage du temps

de l'essai), en sommant les images acquises à chaque acquisition. Plus spécifiquement, pour une séquence de  $n$  images 3D acquises durant l'évènement pluvieux, si un voxel de coordonnées  $(x, y, z)$  est identifié comme ayant contenu de l'eau un nombre de fois  $i$  dans la séquence des  $n$  images 3D, la fréquence de ce voxel est égale à  $100 * \frac{i}{n}$ .

#### III.2.4.2. *Calcul des paramètres morphologiques et topologiques*

Des paramètres de forme et de taille (i.e. morphologiques) et de connectivité (i.e. topologiques) caractérisant les macropores et la structure globale des colonnes ont été obtenus grâce au logiciel commercial AvizoFire<sup>1</sup>. Les caractéristiques suivantes ont notamment été calculées : la macroporosité (volume des macropores rapporté au volume total de la colonne) ; la densité de macropore (nombre de macropores rapporté au volume total de la colonne) ; la densité de surface (surface totale 3D des macropores rapportée au volume total de la colonne) ainsi que les caractéristiques spécifiques de la population de macropores telles que la distribution des volumes et des surfaces. Le réseau de macropores peut être squelettisé (ici en calculant les maxima locaux de la carte de distance, puis en érodant les objets jusqu'à ne garder que les voxels correspondant à ces maxima locaux). Il est alors possible de calculer des caractéristiques de longueur pour chaque macropore (Luo et al., 2010) et la densité de longueur (longueur totale des macropores rapportée au volume total de la colonne). La connectivité d'un système de macropores n'a pas de définition standardisée, son évaluation peut grandement être affectée par l'échelle d'observation, l'échelle des objets considérés et du point de vue numérique, par le choix du voisinage et le seuillage des objets (Luo et al., 2010; Capowiez et al., 2014). Nous avons choisi d'utiliser le nombre d'Euler-Poincaré pour estimer la connectivité de notre système (Vogel, 1997; Vogel and Roth, 2001; Arns et al., 2002; Vogel et al., 2010; Katuwal et al., 2015).

---

<sup>1</sup> Version 8.0.1. Visualization Sciences Group, SAS. <http://www.vsg3d.com/>.

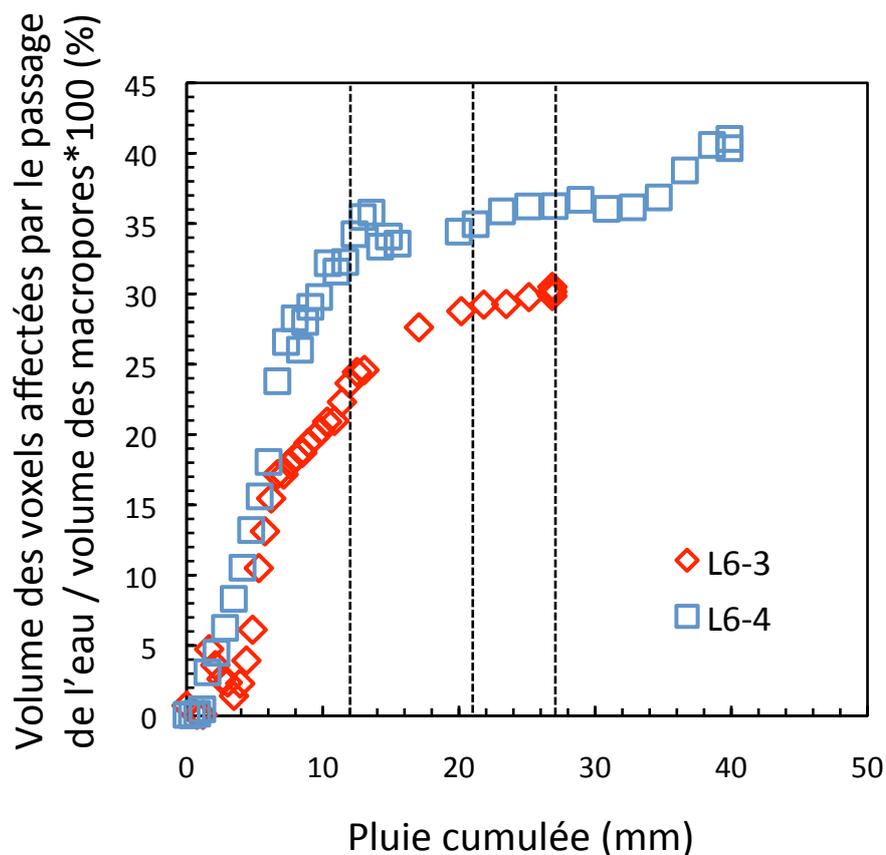
### III.3. Résultats et discussion

La répartition spatiale et temporelle de l'eau détectée dans la structure du sol est utilisée afin de caractériser les processus d'écoulement et de déterminer précisément la macroporosité active. Les caractéristiques de la structure totale, la partie active et non-active de la macroporosité sont ensuite comparées afin de déterminer quelles caractéristiques morphologiques et topologiques sont déterminantes pour l'écoulement de l'eau dans un macropore. Pour finir, nous avons recherché des caractéristiques de la structure totale permettant de s'approcher de la macroporosité active pour ce type de sol, permettant ainsi d'estimer un fonctionnement effectif du sol sans passer par la technique lourde et coûteuse développée précédemment.

#### III.3.1. Quels processus d'écoulement dans les macropores ?

##### III.3.1.1. *Processus d'écoulement à l'échelle de la colonne*

L'établissement et la stabilisation de l'écoulement dans les colonnes de sol sont suivis au cours du temps par le rapport entre le volume des zones (i.e. les voxels) affectées par l'eau sur le volume de macroporosité (Figure III-3). Ce rapport, bien qu'incluant indifféremment les zones d'eau libre et le gonflement de la matrice, permet d'évaluer la progression et la stabilisation de l'écoulement à l'échelle de la colonne. Ce rapport augmente rapidement au début de l'essai pour les deux colonnes, puis atteint progressivement un plateau à 30 et 40% respectivement pour les colonnes L6-3 et L6-4. La première partie de la tendance décrit le régime transitoire de l'écoulement, puis le plateau matérialise l'établissement du régime d'écoulement pseudo-permanent.



**Figure III-3** Evolution du volume des voxels affectées par le passage de l'eau rapporté au volume des macropores, en fonction de la pluie cumulée. Les lignes pointillées matérialisent les quantités de pluies cumulées pour lesquelles des profils sont présentés Figure III-4a).

### III.3.1.2. Variation avec la profondeur des processus d'écoulement

De la même façon, nous pouvons suivre selon la profondeur de la colonne (i.e. dans chaque coupe), l'évolution du volume des zones affectées par l'eau rapporté au volume de la macroporosité, et ce, pour chaque acquisition durant la pluie. Pour la colonne L6-4, des profils sont présentés pour trois temps (correspondant à 12 ; 21,5 et 27 mm de pluie). Ils sont superposés et indiquent que le régime d'écoulement pseudo-permanent est atteint dès 12 mm de pluie cumulée Figure III-4a). Pour la colonne L6-3, le profil après 12 mm de pluie ne se superpose pas avec les deux derniers profils, suggérant que le régime pseudo-permanent n'est atteint qu'entre 12 et 21,5 mm de pluie.

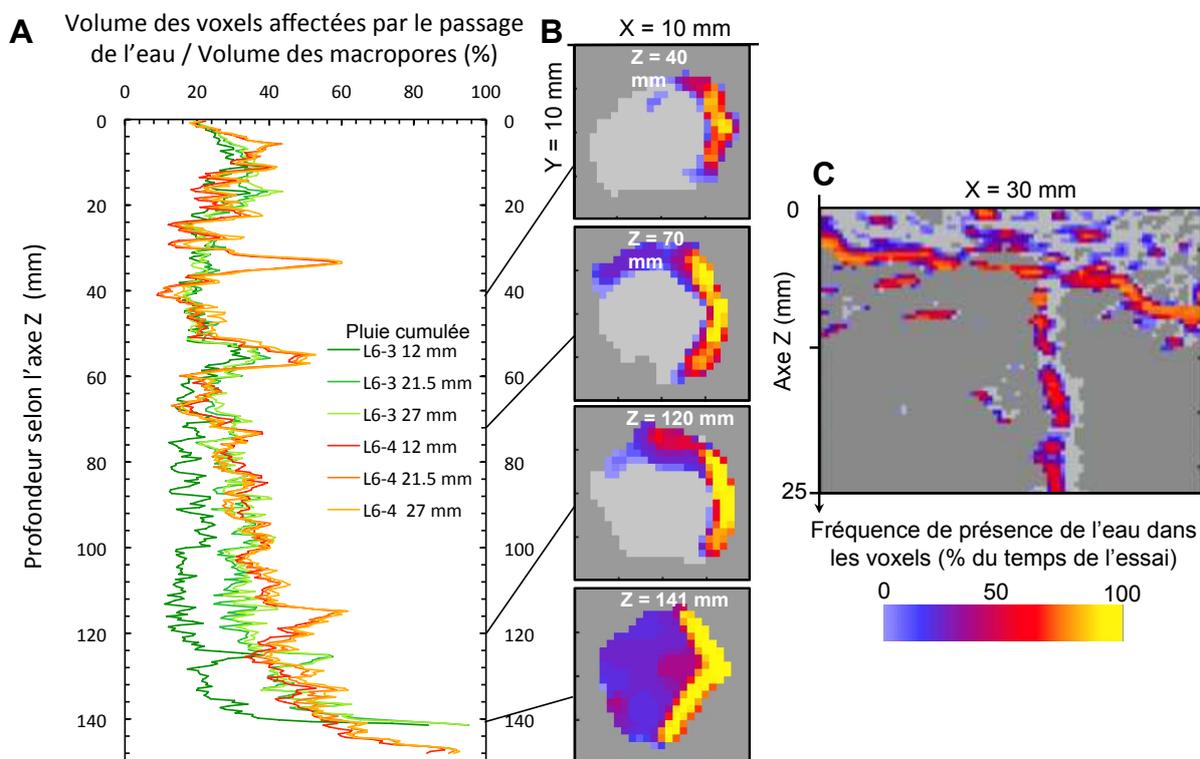
Le volume affecté par l'eau en comparaison de celui de la macroporosité est variable en fonction de la profondeur de la colonne : il correspond en moyenne à 30 % du volume de la macroporosité jusqu'à 100 mm de profondeur, puis augmente pour atteindre quasiment 100 % en bas de colonne. L'augmentation de ce rapport est probablement causée par les conditions de drainage libre en bas de colonne, causant une rupture de la conductivité hydraulique (Sharma et al., 2008; Lewis and Sjöstrom, 2010). D'autre part, quelques pics sur ces profils, suggérant des zones particulièrement affectées par le passage de l'eau, sont observés à différentes profondeurs de la colonne. Ils représentent sans doute des processus d'écoulements particuliers, comme des zones de stockage ou de canalisation du flux.

#### III.3.1.3. *Variations des processus d'écoulement le long d'un macropore*

La répartition des zones affectées par le passage de l'eau dans les macropores est illustrée sur quelques exemples représentatifs et permet d'analyser localement, de façon qualitative, les processus d'écoulement à l'échelle du macropore (Figure III-4b et c). La répartition des zones affectées par le passage de l'eau y est illustrée sur des coupes, par une information de fréquence de présence de l'eau dans chaque voxel. Dans l'ensemble, les macropores participant à l'écoulement montrent des zones affectées par le passage de l'eau qui sont fréquemment localisées sur une fraction réduite de leur paroi, i.e. un écoulement insaturé. Néanmoins en bas de colonne, certains macropores semblent se saturer localement et temporairement (Figure III-4b). Enfin, la répartition des zones affectées par le passage de l'eau, sur une coupe verticale de la colonne (Figure III-4c), montre que l'écoulement est connecté depuis la zone de surface (i.e. les 1,5 premiers cm) jusque dans les macropores d'origine biologique sous-jacents.

Différents types d'écoulements gravitaires et insaturés ont été mis en évidence dans les travaux de Wan and Tokunaga (1997) ; Kneafsey and Pruess (1998) ; Ghezzehei and Or (2005) ; Su et al. (2001) qui décrivent des écoulements insaturés complexes, allant de films réguliers, à des ruisselets et des gouttes intermittentes. Dans notre étude, la répartition spatiale et temporelle de l'eau dans

les macropores - à cette résolution spatiale - est cohérente avec les écoulements sous la forme de films et de ruisselets décrits dans la littérature. D'autre part nos images montrent que les premiers centimètres du sol sont déterminant pour assurer la connectivité et la distribution de l'eau depuis la surface du sol vers les macropores verticaux sous-jacents. Cette fonction de distribution puis de canalisation de l'écoulement en profondeur, a été également observée par tomographie d'absorption X dans l'étude de Vanderborght et al. (2002).



**Figure III-4** Distribution des zones affectées par le passage de l'eau dans les colonnes (échelle colorée) : a) en fonction de la profondeur de la colonne et pour trois temps au cours de la pluie (i.e. 12 mm, 21,5 mm et 27 mm de pluie). b) au sein d'un macropore actif (sections horizontales, i.e. perpendiculaires à l'axe-Z). c) dans la zone de subsurface proche du sommet de la colonne (section verticale, i.e. parallèle à l'axe-Z).

Nous sommes actuellement limités par les résolutions spatiales (400  $\mu$ m) et temporelles (3 min entre chaque acquisition) disponibles dans notre configuration expérimentale, ne permettant pas de rendre compte de toute la dynamique et de toute la complexité des processus d'écoulement. Cependant, l'approche employée

dans cette étude, en regroupant la répartition de l'eau durant l'essai de pluie sous forme de fréquence permet de déduire de façon robuste, de l'échelle de la colonne à celle du macropore, les zones où l'écoulement de l'eau a été le plus fréquent et les processus d'écoulement les plus probables, compte tenu de la résolution de la méthode. Cette approche va être utilisée par la suite afin de sélectionner et de caractériser la macroporosité active dans toute la colonne.

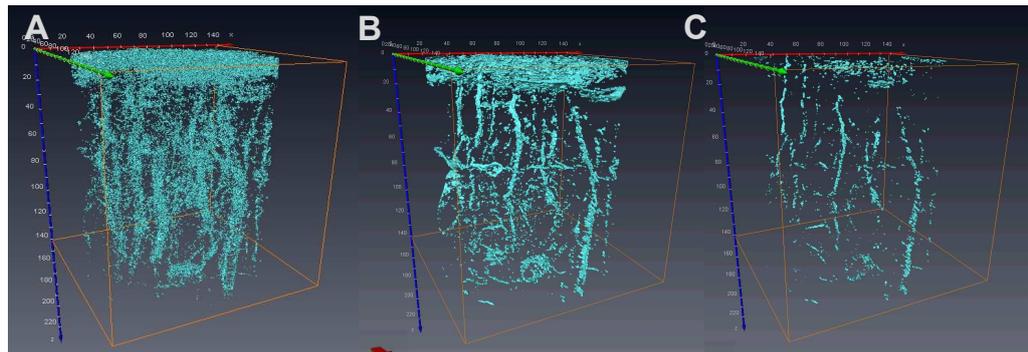
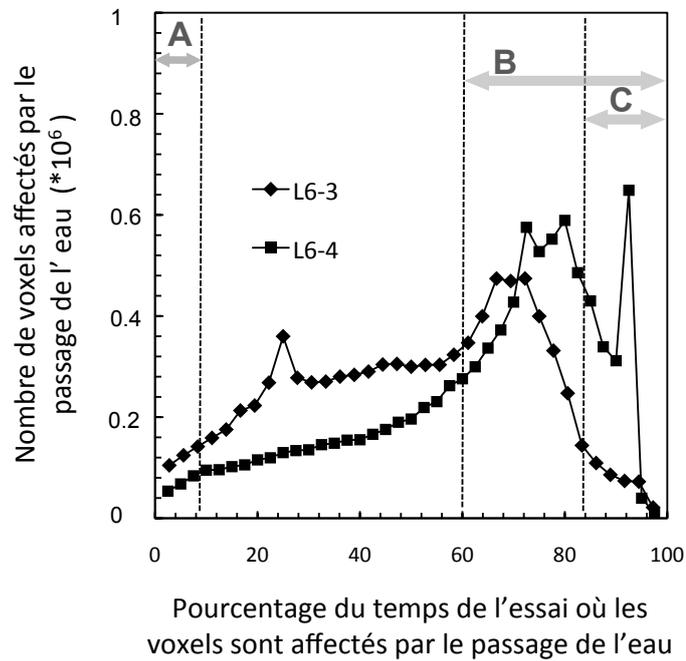
### III.3.2. Définition et caractérisation de la macroporosité active

Nous considérons que la macroporosité active est la macroporosité la plus visitée par l'eau à la résolution de notre méthode. Ainsi la répartition spatiale de la fréquence de présence de l'eau permet de discriminer la macroporosité active du reste de la macroporosité.

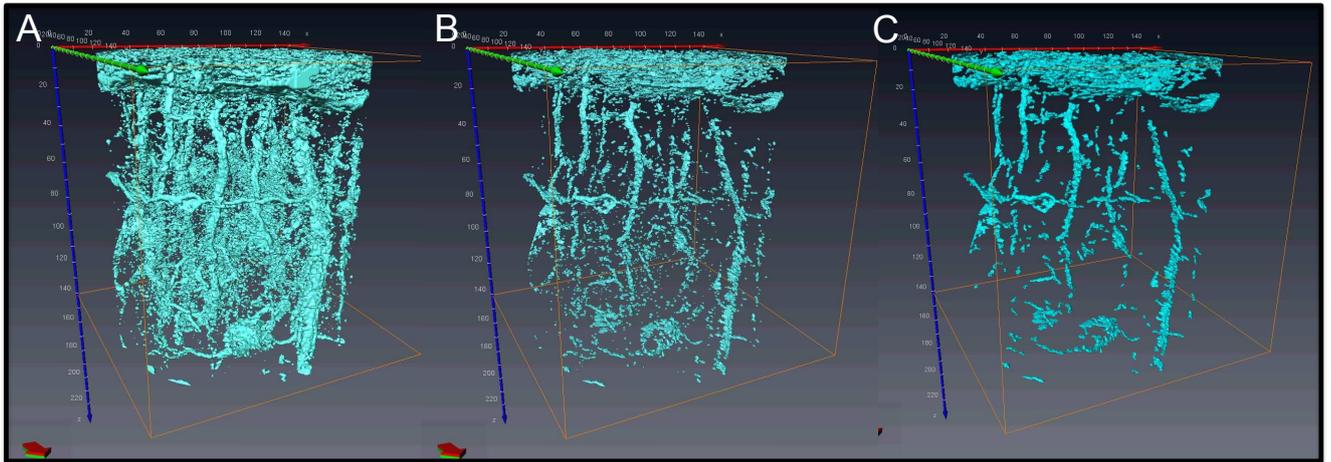
#### III.3.2.1. *Sélection des zones les plus fréquemment affectées par le passage de l'eau*

La première étape de l'identification de la macroporosité active consiste à sélectionner les zones où l'eau a été le plus fréquemment détectée.

Ainsi, nous avons calculé le pourcentage du temps de l'essai pour lequel chaque voxel est affecté par le passage de l'eau (Figure III-5). Les voxels affectés peu de fois par l'eau durant l'essai de pluie peuvent relever du bruit méthodologique, comme le montre leur distribution très morcelée dans l'ensemble du volume de la colonne (Figure III-5, encart A). Nous ne considérons donc que les zones affectées par le passage de l'eau durant plus de 60% du temps de l'essai (Figure III-6b). Parmi les zones les plus fréquemment affectées par l'eau, certaines sont encore de très petites tailles et déconnectées les unes des autres, suggérant la persistance d'un bruit gaussien dans l'information spatiale. Afin de réduire ce bruit, les objets inférieurs à 27 voxels (soit environ 2 mm<sup>3</sup>) ont été supprimés des images (Figure III-6c).



**Figure III-5** Pourcentage du temps de l'essai où les voxels sont affectés par l'eau. Les lignes pointillées démarquant les zones A, B et C représentent des seuils pour lesquels les voxels (exemple de la colonne L6-3) sont représentés spatialement dans les encarts A, B et C, en bas de figure. Les seuils A, B et C représentent respectivement les voxels où l'eau est détectée moins de 10% du temps, plus de 60 et plus de 85 % du temps de l'essai.



**Figure III-6** Distribution spatiale des zones affectées par le passage de l'eau pour la colonne L6-3. a) Totalité des zones affectées par le passage de l'eau sur l'essai de pluie ; b) zones où l'eau est détectée plus de 60 % du temps de l'essai ; c) zones où l'eau est détectée plus de 60 % du temps de l'essai, après suppression des zones de volume inférieur à 27 voxels.

### III.3.2.2. *Sélection de la macroporosité active dans la structure totale*

La seconde étape du processus de sélection de la macroporosité active consiste à utiliser les zones où l'eau a été le plus fréquemment détectée, obtenues comme décrit précédemment Figure III-6), afin d'extraire l'ensemble des macropores dont au moins une partie du volume a été fréquemment visitée par l'eau (Figure III-7). Pour ce faire, les zones où l'eau a été détectée le plus fréquemment sont superposées avec la structure totale. Une première observation qualitative montre que ces zones sont préférentiellement localisées dans des grands macropores d'origine biologique et dans la zone de foisonnement de surface (Figure III-7b). Puis, une reconstruction géodésique 3D est effectuée à partir de ces zones afin de ne sélectionner dans la structure totale que la macroporosité active (Figure III-7c).

Nous pouvons revenir ici sur le sens porté et sur les relations spatiales entre les zones où l'eau a été vue le plus fréquemment et la structure des colonnes de sol. Les zones où l'eau a été vue le plus fréquemment intègrent sans distinction plusieurs statuts de l'eau et plusieurs processus d'écoulement : ces zones peuvent représenter des zones de stockage d'eau libre (i.e. d'engorgement), des zones d'écoulement préférentiel ou de gonflement. Cependant la superposition de la structure totale et de ces zones (Figure III-7b) met en évidence des relations spatiales étroites avec les macropores. La morphologie de ces zones et leur répartition dans la structure aux diverses échelles d'observation (i.e. à l'échelle de la colonne Figure III-7b et à l'échelle du macropore Figure III-4b et c) permettent néanmoins de privilégier des processus d'écoulements préférentiels sous forme de ruisselets dans les grands macropores biologiques, sans exclure pour autant l'existence ponctuelle de zones de stockage dans la zone de foisonnement de surface ou dans des macropores non percolant.

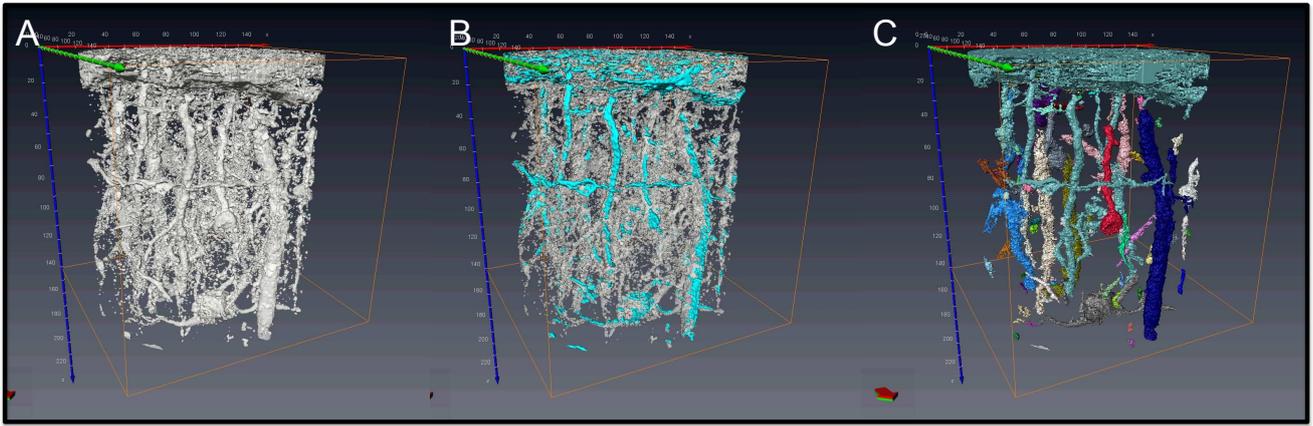


Figure III-7 Etapes successives de reconstruction de la macroporosité active pour la colonne L6-3. Rendus volumiques 3D de a) la structure totale (i.e. macroporosité seuillée à partir de l'image 3D référence) ; b) la superposition de la structure totale et des zones affectées le plus souvent par l'eau ; c) la macroporosité active après reconstruction géodésique 3D ( $\mathcal{R}$ ). Sur l'image 3D, chaque macropore indépendant a été labélisé par une couleur distincte.

La reconstruction géodésique 3D ( $\mathcal{R}$ ) consiste en l'itération d'une dilatation géodésique ( $\delta$ ) de zones de considérées comme des marqueurs (ici les zones affectées fréquemment par le passage de l'eau) ( $W$ ) dans un masque constitué par la structure totale ( $S$ ), jusqu'à l'idempotence (i.e.) (Serra, 1982; Beucher, 2001) :  $\mathcal{R}_S(W) = \delta_S^{+\infty}(W) = \lim_{\lambda \rightarrow +\infty} \delta_{S,\lambda}(W)$

Afin de valider notre méthode de sélection de la macroporosité active, nous avons calculé la proportion de l'ensemble des zones affectées par le passage de l'eau, effectivement localisées dans la macroporosité active : la macroporosité active contient 79 % de la totalité des voxels affectés par l'eau pour la colonne L6-3 et 92 % de ceux de la colonne L6-4. La macroporosité active est donc bien représentative de la majorité des zones affectées par le passage de l'eau durant l'essai.

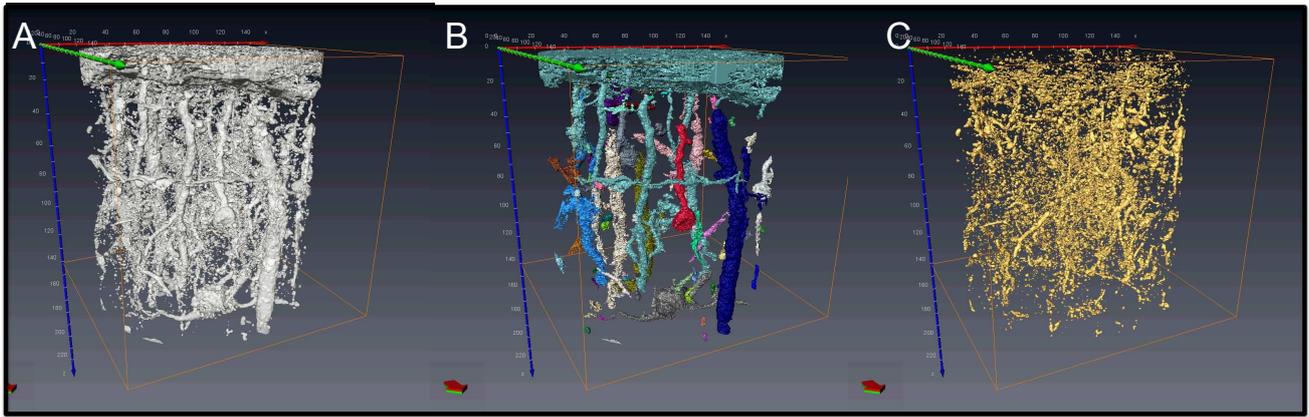
L'approche employée nous a permis de sélectionner la macroporosité active dans la structure totale, grâce aux zones où l'eau a été le plus fréquemment détectée. Nous sommes maintenant en mesure de caractériser ces différentes structures afin de mettre en évidence leurs différences ou leurs similitudes.

### III.3.3. Comparaison de la macroporosité active, non-active et de la structure totale

Grace à l'approche employée, nous avons sélectionné dans la structure totale la macroporosité active et la macroporosité non-active qui est son complémentaire (Figure III-8). Notre objectif est de caractériser quantitativement ces différentes structures afin de les comparer.

La connectivité de la macroporosité active (estimée par le nombre d'Euler), est plus importante que celle de la structure totale et de la macroporosité non-active (Tableau III-2). Rappelons que plus le nombre d'Euler est faible, plus la connectivité est élevée (Vogel and Roth, 2001). D'autre part, la densité de macropores (nombre de macropores par unité de volume) est très faible ( $6 \text{ à } 12 \times 10^{-5}$  macropores  $\text{mm}^3$ ) dans la macroporosité active en comparaison de la structure totale ou non-active (environ  $630 \text{ à } 720 \times 10^{-5}$  macropores  $\text{mm}^3$ ). La macroporosité active correspond à seulement 1 à 2% du nombre total de macropores de la structure totale (Tableau III-2). La macroporosité active, bien que constituée d'un très faible nombre de macropore représente la majeure partie du volume macroporeux (82 à 89 %), de la surface totale (69 à 81 %) et de la longueur totale (82 à 95 %) de la structure totale (Tableau III-2). Le volume médian des macropores constituant les structures totales et non-actives est d'environ  $0,2 \text{ mm}^3$  alors que ceux de la macroporosité active sont significativement plus grands (ANOVA test de Fisher au seuil de 5%) avec un volume

médian de 30 mm<sup>3</sup>. Les surfaces et longueurs médianes des macropores constituant les structures totales et non-actives (respectivement environ 1 mm<sup>2</sup> et 3,5 mm) sont significativement plus petites que celles des macropores actifs (respectivement environ 60 mm<sup>2</sup> et 9 mm) (Figure III-9).

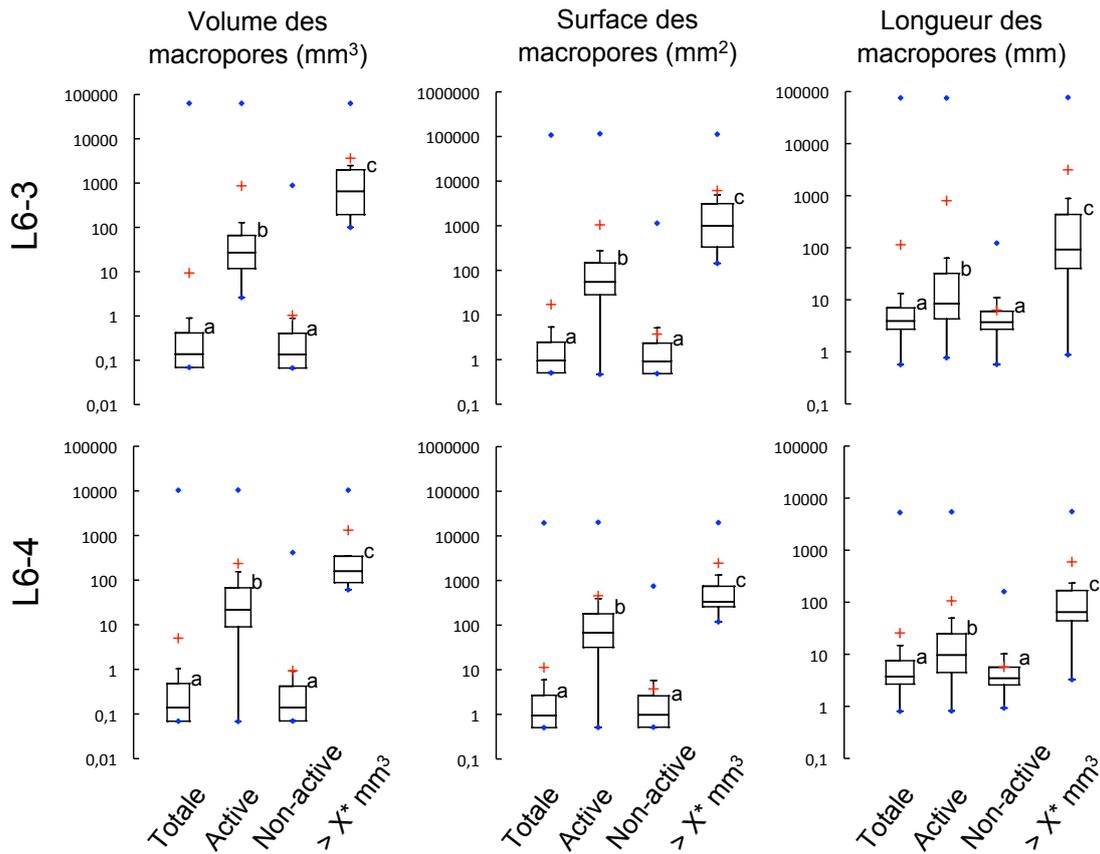


**Figure III-8. Rendus volumiques pour la colonne L6-3 de a) la structure totale b) la macroporosité active c) la macroporosité non-active (i.e. la partie complémentaire de la macroporosité active).**

**Tableau III-2 Caractéristiques des structures totales, de la macroporosité actives, non-actives et des macropores supérieurs à 100 ou 60 mm<sup>3</sup> respectivement pour la colonne L6-3 et L6-4.**

|  | Colonne N°. | Euler (-) | Densité de macropore (x 10 <sup>-5</sup> ) (no. mm <sup>-3</sup> ) | Macroporosité (mm <sup>3</sup> mm <sup>-3</sup> ) | Densité de surface (mm <sup>2</sup> mm <sup>-3</sup> ) | Densité de longueur (x 10 <sup>-3</sup> ) (mm mm <sup>-3</sup> ) |
|--|-------------|-----------|--|---|--|--|
| Structure totale de référence  | L6-3        | 4684      | 632  | 0,06  | 0,11   | 50,24  |
|  | L6-4        | 9600      | 719  | 0,04  | 0,08   | 14,05  |
| Structure active   | L6-3        | -6054     | 6  | 0,05  | 0,09   | 47,90  |
|  | L6-4        | -5525     | 12,5   | 0,03  | 0,06   | 11,58  |
| Structure non active   | L6-3        | 4839      | 626  | 0,01  | 0,02   | 2,34   |
|  | L6-4        | 11677     | 706  | 0,01  | 0,03   | 2,47   |
| Macropores > 100 mm <sup>3</sup>   | L6-3        | -5644     | 1,4  | 0,05  | 0,08   | 47,4   |
| Macropores > 60 mm <sup>3</sup>  | L6-4        | -2230     | 4  | 0,03  | 0,05   | 8,6  |
| Caractéristiques de la structure active relativement à celles de la structure totale (%) | L6-3        | nd        | 0,96   | 89,01   | 81,12  | 95,34  |
|  | L6-4        | nd        | 1,74   | 81,99   | 68,58  | 82,45  |

La structure totale et les macroporosités actives et non-actives sont constituées d'un assemblage de plusieurs types de macropores (Figure III-8) dont l'origine semble variée. Nous pouvons alors relier leur répartition, leur forme et leur origine probable à leurs caractéristiques. Les macropores les plus volumineux, longs et verticaux sont vraisemblablement d'origine biologique (passage de racines et galeries vers de terre). Ils sont pour partie connectés aux premiers centimètres supérieurs de la colonne, (encore appelée « zone de foisonnement »). Cette dernière présente un agencement dense de macropores déjà observé dans du sol non remanié par tomographie d'absorption X par Vanderborght et al. (2002). D'autre part, les petits macropores distribués dans l'ensemble du volume sont qualifiés de macropores inter-agrégats, et leur origine est attribuée à des cycles d'humectation-dessiccation et de gel-dégel par analogie avec les conclusions de Luo et al. (2010) et Naveed et al. (2013b).



**Figure III-9** Caractéristiques des structures totales, de la macroporosité active, non-active et des macropores supérieurs à  $X^*$  (i.e. 100 et 60 mm<sup>3</sup> respectivement pour la colonne L6-3 et L6-4). La croix rouge représente la moyenne de chaque caractéristique, les points bleus représentent le maximum et le minimum, la boîte est composée de la médiane (trait central) ainsi que du premier quartile et du 3<sup>ème</sup> quartile (base et sommet de la boîte, respectivement). Les indices a, b et c représentent les résultats de l'ANOVA (test de Fisher au seuil de 5%).

De notre analyse des différences quantitatives entre caractéristiques calculées sur la macroporosité active, non-active et la structure totale, nous suggérons que certaines caractéristiques judicieusement choisies, telles que le volume de chaque macropore et leur connectivité, sont particulièrement importantes pour distinguer les macropores actifs des macropores non-actif.

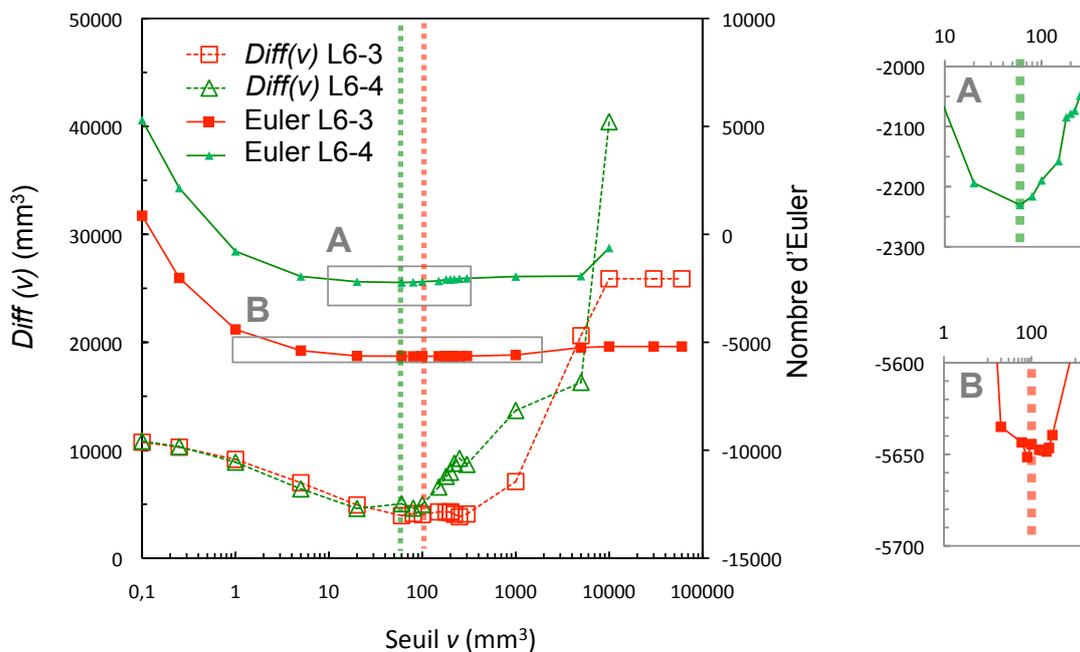
### III.3.4. Comment estimer la macroporosité active sur la base de caractéristiques de la structure totale ?

La macroporosité active des colonnes (i.e. la partie assurant leur fonctionnement hydrique) étant identifiée, notre objectif est d'utiliser une ou des caractéristiques de la structure totale, permettant sans passer par la technique lourde et coûteuse développée précédemment, d'estimer la macroporosité active.

Nous cherchons donc par la suite à obtenir la meilleure estimation de la structure active au moyen d'un double critère de volume des macropores et de connectivité du réseau de macropores. D'une part, en sélectionnant dans la structure totale les macropores supérieurs à un volume seuil ( $v$ ) et d'autre part en calculant, pour chaque volume seuil ( $v$ ), le nombre d'Euler (i.e. connectivité du réseau) des macropores supérieurs à ce seuil. Afin de définir le seuil optimal de volume des macropores, la différence entre la structure active et les macropores supérieurs au volume seuil ( $v$ ) est calculée en fonction de ce volume seuil et nous permet de quantifier l'erreur faite par l'estimation (Figure III-10). Cette fonction passe par un minimum qui définit la meilleure estimation de la structure active par les macropores supérieurs au volume seuil. Le volume seuil optimal est relativement proche pour les deux colonnes, compte tenu de l'étendue des distributions de volume des macropores (i.e. sur plusieurs décades) et correspond à une plage de volume de macropores allant de 60 à 300 mm<sup>3</sup> (Figure III-10). En parallèle, le nombre d'Euler diminue fortement (i.e. la connectivité augmente) lorsque l'on augmente le seuil, puis atteint un minimum lorsque les valeurs de volume seuil se situent dans la plage optimale. Ce deuxième critère de connectivité permet de préciser le volume seuil optimal à 60 et 100 mm<sup>3</sup> respectivement pour la colonne L6-4 et L6-3.

L'erreur associée à l'estimation de la macroporosité active par les critères de volume (le seuil  $v$ ) et de connectivité (Euler) montre que le volume résiduel  $Diff(v)$  au seuil optimal (100 et 60 mm<sup>3</sup> respectivement pour L6-3 et L6-4) s'élève à 4,5 % du volume de la macroporosité active pour la colonne L6-3 et 10 % pour la colonne L6-4. Cette erreur peut s'interpréter comme la somme de deux composantes (Figure III-11c) : d'une part l'erreur causée par des macropores actifs inférieurs à 100 mm<sup>3</sup>

et d'autre part l'erreur causée par des macropores non-actifs supérieurs à  $100 \text{ mm}^3$ . Les petits macropores ne sont en effet pas systématiquement inactifs, certains participent fréquemment à l'écoulement. La résolution de notre méthode étant limitée, les chemins d'écoulement de l'eau qui alimentent ces petits macropores actifs ne peuvent vraisemblablement pas tous être détectés. D'autre part, même si la majorité des grands macropores verticaux d'origine biologique sont susceptibles de participer activement à l'écoulement, certains n'y participent pas s'ils ne sont pas connectés à la surface supérieure de la colonne (i.e. zone de foisonnement) ou à d'autres macropores actifs (Figure III-11c).



**Figure III-10 Evolution de  $Diff(v)$  (i.e. la différence entre la structure active et les macropores supérieurs à  $v$ ) et du nombre d'Euler des macropores supérieurs à  $v$ , en fonction de  $v$ , le volume seuil des macropores. Les lignes pointillées verticales indiquent les valeurs optimales de  $v$  (i.e. Euler et  $Diff(v)$  minimum)**

Nous pouvons également comparer les caractéristiques de la macroporité active avec les caractéristiques des ensembles de macropores supérieurs à respectivement  $100$  et  $60 \text{ mm}^3$  pour les colonnes L6-3 et L6-4. On constate pour ces

ensembles de macropores que la macroporosité, la densité de macropores, de surface et de longueur sont proches de celles de leur macroporosité active respective (Tableau III-2), bien que les valeurs moyennes du volume, de la surface et de la longueur de leurs macropores soient significativement plus élevées (ANOVA test de Fisher au seuil de 5%) Figure III-9. Par ailleurs, le choix du seuil, entre 60 ou 100 mm<sup>3</sup>, a un impact négligeable sur les caractéristiques de ces structures (résultats non présentés).

Ces résultats indiquent qu'une estimation de la macroporosité active - telle nous nous l'avons définie dans ce travail – est possible sur la base de critères de volume et de connectivité (i.e. Euler) des macropores. Les macropores supérieurs à ce volume seuil possèdent des caractéristiques raisonnablement similaires à celles de la macroporosité active, à cette résolution et pour ce type de sol. Ces résultats sont concordants avec d'autres études qui mettent en avant la macroporosité comme une caractéristique déterminante vis-à-vis de l'écoulement de l'eau et des propriétés effectives des sols (Vogel and Roth, 2001; Vervoort and Cattle, 2003; Elliot et al., 2010; Luo et al., 2010; Köhne et al., 2011; Arthur et al., 2012, 2013; Paradelo et al., 2013; Naveed et al., 2013a, b; Capowiez et al., 2014).

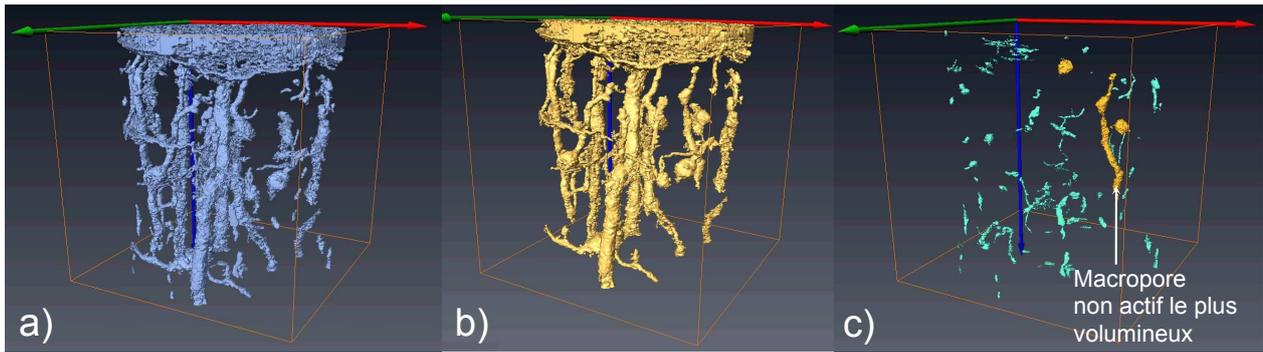


Figure IIII-11 Exemple de la colonne L6-3 a) Macroporosité active b) Macropores de volume supérieur à  $v = 100 \text{ mm}^3$  c) Différence entre les deux images 3D calculée par l'équation :

$$Diff(v) = \overline{\text{Macroporosité active}} \cup \overline{\text{Structure totale}(v)}$$

Avec  $v$  le seuil de volume des macropores appliqué sur la structure totale. En vert sont figurés les macropores actifs inférieurs à  $100 \text{ mm}^3$  et en jaune les macropores non-actifs supérieurs à  $100 \text{ mm}^3$ .

### III.4. Conclusion

La réalisation de séquences d'images 3D de tomographie d'absorption X sur des colonnes de sol non remanié nous permet de suivre les processus d'écoulement, à l'échelle de la colonne. La structure des premiers centimètres supérieurs de la colonne a un rôle clef dans la distribution de l'écoulement dans les différents macropores. Dans ces derniers les écoulements insaturés ont lieu sous forme de ruisselets.

Notre méthodologie permet d'extraire la macroporosité active des colonnes de sol non remanié sur la base des zones où l'eau est détectée le plus fréquemment durant la pluie, compte tenu de la résolution de la méthode. Cette macroporosité active est représentative de la majorité des zones affectées par le passage de l'eau durant l'essai. Nous suggérons que la notion de macroporosité active devrait être prise en compte pour progresser dans la modélisation du transfert d'eau dans les sols.

La macroporosité active est par ailleurs constituée d'un faible nombre de macropores volumineux, d'origine biologique, connectés à la zone de foisonnement de surface, alors que la macroporosité non-active est constituée principalement de nombreux petits macropores isolés, vraisemblablement inter-agrégats. Compte tenu de la résolution spatiale et temporelle limitée de la méthode, un ensemble de petits macropores actifs, vraisemblablement connectés au reste de la porosité ne sont pas détectés, car en dessous de la résolution du scanner. Ces petits macropores sont également ceux où il est le plus difficile de détecter l'eau avec fiabilité. Des pistes de réflexions sont néanmoins prometteuses pour affiner les résolutions spatiales : des approches de caractérisation de la structure et des écoulements en échelles emboîtées sont envisageables sur les colonnes de sol, grâce à des techniques d'imagerie 3D de résolution croissante (Gerke et al., 2010; Köhne et al., 2011; Gerke, 2012; Sammartino et al., 2012).

Nos résultats montrent également que la macroporosité active peut être estimée avec une erreur limitée (5-10%), pour ce type de sol (Luvisol) et cette résolution, sur la base de critères de volume des macropores et de connectivité

(nombre d'Euler). Ces résultats représentent une première étape concluante dans l'établissement de liens entre propriétés effectives de l'écoulement et caractéristiques de la structure du sol, permettant de s'affranchir d'expérimentations lourdes et coûteuses de simulation de pluies au sein de scanners médicaux. Des investigations supplémentaires seront nécessaires pour élargir ces conclusions à d'autres types de sols. D'autre part, des progrès dans la segmentation des images 3D réalisées dans des sols contenant des argiles gonflantes permettraient de découpler les variations locales de structure, des processus d'écoulement de l'eau libre à la surface des macropores.

## Chapitre IV

### IV. Conséquence de la chronologie des pluies sur la rétention de particules dans les sols structurés et insaturés



## IV.1. Introduction

Le transfert vertical de particules de sol est connu pour faciliter le transport de polluants adsorbés à leur surface vers les nappes d'eau souterraine ou le transport de particules polluantes en elles-mêmes (exemple: virus, bactéries, nanoparticules) pouvant causer des risques sanitaires importants pour la nappe d'eau (McCarthy and Zachara, 1989 ; Gerba and Smith, 2005). C'est aussi le moteur d'un des processus majeurs de l'évolution des sols : le lessivage (Mackeague and Arnaud, 1969; Jamagne and Pedro, 1981). Ce dernier résulte de deux sous-processus : l'un de départ, supposé massif, de particules dans les horizons de surface (éluviation), l'autre de rétention également importante de particules en subsurface (illuviation).

Transfert et rétention de particules ont été étudiés dans des milieux poreux modèles, souvent saturés, et constitués de sable, de billes de verre, de sédiments ou plus rarement d'agrégats de sol recomposé. Les facteurs mis en évidence comme affectant la rétention et les mécanismes sous-jacents sont la filtration physique des particules (Bradford et al., 2006), la rétention par les forces colloïdales, elles-mêmes contrôlées par la force ionique, le pH et la valence des contre-ions présents en solution (Torkzaban et al., 2006, 2008b; a; Bradford et al., 2007; Chowdhury et al., 2012), la sédimentation dans des zones de faible courant (Gao et al., 2006), la sorption aux interfaces eau-air (Wan and Wilson, 1994; Sirivithayapakorn and Keller, 2003) ou eau-air-solide (Crist et al., 2004; Gao et al., 2008; Sang et al., 2013) ou encore la rétention dans des films d'eau d'épaisseur inférieure à la taille des particules (Wan and Tokunaga, 1997; Lenhart and Saiers, 2002).

Des modèles ont été établis pour prendre en compte tout ou partie de ces mécanismes de rétention. Le modèle le plus usité est la théorie de la filtration (Yao et al., 1971) et ses améliorations ultérieures (Logan et al., 1995; Tufenkji and Elimelech, 2004). Il permet de prédire la rétention de particules dans certains cas simplifiés (absence de barrière de potentiel et milieu poreux modèle saturé et homogène). Cependant ce modèle n'est, par hypothèse, pas applicable dans les sols structurés, dans lesquels des écoulements gravitaires non saturés sont susceptibles de se produire à travers un faible nombre de chemins d'écoulements préférentiels

(macropores constitués par exemple de terriers de vers de terre, ou résultant de la décomposition de racines), court-circuitant ainsi la plus grande partie des pores les plus fins (matrice). Dans les sols, où les conditions physico-chimiques varient transitoirement (Jarvis et al., 1999; Schelde et al., 2002; Bin et al., 2011), l'attention s'est surtout portée sur la mobilisation de particules autochtones du sol. La rétention de particules a été comparativement peu étudiée, et même si elle a été quantifiée dans une fourchette de 25 à 90 % par Cornu et al. (2014) la rétention est encore mal comprise et mal modélisée (Jarvis et al., 1999; Finke et al., 2014).

Il est probable que les mécanismes de rétention décrits dans les milieux modèles soient également actifs dans les sols structurés, mais leur importance relative est vraisemblablement différente (Jacobsen et al., 1997; Jacobs, 2007). En effet, la structure du sol semble jouer un rôle important dans la rétention. Des études phénoménologiques montrent - au champ et dans des colonnes de sol non remanié et insaturé - que les particules sont fortement retenues (i) dans les premiers centimètres sous la surface du sol, (ii) sur les parois des macropores à travers lesquelles l'eau s'est écoulée et (iii) dans la matrice proche (Cumbie and McKay, 1999; Driese and McKay, 2004; Burkhardt et al., 2008; Cey et al., 2009; Passmore et al., 2010; Nielsen et al., 2011).

Par ailleurs, au champ, les sols subissent une succession de cycles de mouillage-séchage. La chronologie des pluies - et plus particulièrement la durée de la période sèche entre deux pluies - contrôle l'étendue de trois processus (drainage gravitationnel, évaporation, et redistribution de l'eau des chemins d'écoulement préférentiel vers la matrice) qui affectent la teneur en eau initiale des chemins d'écoulements préférentiels au début de la pluie suivante. Il a été montré que ces variations de teneur en eau contrôlent en partie la mobilisation de particules autochtones (Schelde et al., 2002 ; Majdalani et al., 2008 ; Michel et al., 2010). Ces variations sont aussi susceptibles d'influer sur la répartition et les quantités des particules retenues dans le sol. Ceci n'a pas été étudié jusqu'à présent à notre connaissance dans un sol structuré.

Dans cette étude, nous avons pour objectif de quantifier l'effet de la chronologie d'une succession de pluies identiques (durée, intensité, composition chimique de l'eau) - mais séparées par des périodes sèches de durées différentes - sur la rétention de particules allochtones (microsphères fluorescentes) contenues

dans l'eau de pluie, dans des colonnes de sol non remanié et non-saturé. Une méthodologie originale en science du sol, reposant sur la cytométrie de flux est employée pour dénombrer les microsphères fluorescentes présentes dans les effluents. Elle permet aussi de quantifier la fraction de ces microsphères adsorbées sur des particules naturelles du sol, ainsi que la remobilisation - au cours d'une pluie - de microsphères retenues lors de pluies précédentes. Ces informations, ainsi que le suivi du comportement hydrique des colonnes et de la physico-chimie des effluents nous permettent de proposer un modèle conceptuel permettant d'expliquer les variations de rétention observées lorsque la durée de la période sèche augmente de 5 à 1200 heures. L'importance relative de ce mécanisme – comparée à d'autres affectant aussi la rétention de particules dans les sols – sera discutée, ainsi que les conséquences environnementales de la remobilisation de particules précédemment retenues.

## IV.2. Matériels et méthodes

Le principe de notre approche expérimentale consiste à réaliser une succession de pluies simulées sur des colonnes de sol non remanié, ces pluies étant espacées d'une durée variable. Chaque pluie contient des microsphères (i.e. traceurs) dont le dénombrement précis dans les effluents des colonnes permet de quantifier la rétention par rapport à la quantité injectée dans la pluie.

### IV.2.1. Colonnes de sol non remanié : échantillonnage et préparation

Trois colonnes de sol non remanié (12 cm de diamètre intérieur et 15 cm de haut) ont été prélevées dans un horizon E de luvisol développé sur loess (WRB, 2006) dont les caractéristiques sont favorables au processus d'illuviation (Quénard et

al., 2011; Cornu et al., 2014). Les colonnes ont été prélevées entre 35 et 50 cm de profondeur dans un champs cultivé à Ruillé sur Loir sur le lieu-dit « la Pilotière » (France, X= 471090 and Y= 2316012; coordonnées en Lambert 2) au printemps 2013. Le luvisol sélectionné a été caractérisé en détails par Cornu et al., (2014). Le Tableau II-1 résume ses principales caractéristiques. Des vers de terre ont été observés lors du prélèvement, ils ont été électrocutés afin d'éviter toute perturbation de la structure des colonnes avant le début de l'expérimentation. Les colonnes ont été conservées dans des sacs plastiques fermés hermétiquement, à 5°C au réfrigérateur avant l'expérimentation, 8 mois plus tard. Au préalable, chaque colonne a été collée sur une grille en PVC perforée (1 mm par 1 mm) et une embase en PVC.

#### IV.2.2. Dispositif expérimental

Le simulateur de pluie consiste en un réservoir cylindrique se terminant par 57 aiguilles hypodermiques (25 gauge), distribuées selon une maille carrée sur la surface de ce réservoir, et qui permettent d'appliquer l'eau de pluie en haut de la colonne. Une pompe à impulsion est connectée à ce réservoir et permet de contrôler l'intensité de la pluie (Majdalani et al., 2008a). Le diamètre des gouttes générées est proche de 2 mm et les aiguilles sont placées 10 cm au-dessus de la surface du sol. La surface du sol est laissée nue, mais l'impact des gouttes de pluie est limité car la distance entre la surface du sol et les aiguilles est faible. Le bas de l'embase supportant la colonne est placé sur un entonnoir permettant de récolter les effluents. Durant chaque infiltration, le poids de l'eau de drainage (effluent) est pesé en continu et permet de dresser les hydrogrammes de drainage (flux d'eau versus temps). Les effluents récoltés à l'aplomb de l'entonnoir sont échantillonnés durant l'ensemble de la manipulation jusqu'à l'arrêt du drainage. La fréquence de l'échantillonnage a été adaptée en fonction de la vitesse de drainage. La concentration en particules autochtones du sol est déterminée par un spectrophotomètre UV-visible par atténuation de la lumière à 400 nm (Varian, Carry 50). Une courbe de calibration reliant la concentration en particules autochtones et la densité optique est réalisée au préalable (Majdalani et al., 2008a). La concentration en microsphères a été mesurée en utilisant un cytomètre de flux (voir paragraphes suivants) et la conductivité des

effluents a été mesurée au moyen d'une électrode standard (VWR pHenomenal C0 3000H). Toutes les manipulations sont réalisées à la température constante de 22 °C.

### IV.2.3. Procédure expérimentale

Un ensemble préliminaire de 5 infiltrations (1 heure d'irrigation à une intensité constante de  $20 \text{ mm h}^{-1}$ , et une pluie à la concentration de  $5 \times 10^{-5} \text{ M CaCl}_2$ ) a été effectué sur chaque colonne afin d'atténuer les stress mécaniques subis par les colonnes lors de leur extraction. Le drainage a été laissé libre en bas des colonnes. Entre deux évènements pluvieux les colonnes sont emballées dans des sacs en plastique non hermétiques pour limiter l'évaporation (Michel et al., 2010).

Les colonnes de sol ont ensuite été soumises à 7 pluies successives séparées par des pauses de durée variable. Le tableau 2 regroupe la chronologie des pluies successives pour les trois colonnes. Chaque pluie consiste en l'application d'une solution de  $5 \times 10^{-5} \text{ M CaCl}_2$  à une intensité de  $20.7 \pm 1.1 \text{ mm h}^{-1}$  durant une heure. La solution appliquée contient une suspension de microsphères fluorescentes monodisperse de  $0.5 \mu\text{m}$  de diamètre. Le nombre moyen de microsphères injectées dans chaque pluie est de  $3.7 \times 10^9 \pm 1.1 \times 10^9$  microsphères (équivalent à une concentration  $C_0 = 1.6 \times 10^{10} \pm 4.4 \times 10^9$  microsphères  $\text{L}^{-1}$ ). Ces microsphères, dont les caractéristiques sont rassemblées tableau 3, présentent des groupes carboxylates chargés négativement et une mobilité électrophorétique négative sur une large gamme de force ionique ( $10^{-5} - 10^{-3} \text{ M CaCl}_2$ ). Elles restent stables en suspensions sur cette gamme. Trois types de microsphères – différant uniquement par le type de fluorophore utilisé, voir tableau 3 - sont utilisées au cours de la succession de pluies. Cela permet d'identifier la présence de microsphères ayant été introduites dans la colonne lors de pluies  $n$ , et recueillies dans les effluents lors des pluies  $n+1$  et  $n+2$  (détails ci-dessous). Ces microsphères sont teintées dans la masse, les différents fluorophores ne modifient pas leurs propriétés de surface. Toute l'installation expérimentale est précautionneusement nettoyée et contrôlée entre chaque pluie afin d'éviter un mélange de microsphères d'une pluie à l'autre.

**Tableau IV-1 Chronologie des pluies successives et couleurs des microsphères appliquées correspondantes.**

| Évènement pluvieux # | Microsphères appliquées | Durée de la Pause (heure) |           |           |
|----------------------|-------------------------|---------------------------|-----------|-----------|
|                      |                         | Colonne 1                 | Colonne 2 | Colonne 3 |
| 1                    | Fluoresbrite® 641       | 5                         | 5         | 5         |
| 2                    | purple                  | 23                        | 23        | 23        |
| 3                    | Fluoresbrite® YG        | 48                        | 48        | 48        |
| 4                    | Fluoresbrite® 641       | 118                       | 118       | 148,5     |
| 5                    | purple                  | 335                       | 335       | 306       |
| 6                    | Fluoresbrite® YG        | 644                       | 644       | 670       |
| 7                    | Fluoresbrite® 641       | 1200                      | 1200      | 1200      |

**Tableau IV-2 Principales caractéristiques des microsphères.**

| Nom des microsphères | Fabriquant              | Taille ( $\mu\text{m}$ ) <sup>z</sup> | Mobilité électrophorétique ( $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) <sup>x</sup> | Excitation/émission optimale (nm) | Excitation effective (nm) | Filtre optique (nm) <sup>y</sup> | Position du détecteur |
|----------------------|-------------------------|---------------------------------------|--|-----------------------------------|---------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| Purple               | Spherotech Inc.         | 0.45 (0.0103)                         | -2,49 (0,21)   | 590/620                           | 561                       | 610/20                           | FL4                   |
| Fluoresbrite® YG     | Polysciences Inc.       | 0.5 (0.015)                           | -2,29 (0,23)   | 441/486                           | 488 et 405                | 530/30<br>450/50                 | FL1 et FL11           |
| Fluoresbrite® 641    | Polysciences Inc.       | 0.5 (0.015)                           | -2,59 (0,13)   | 641/662                           | 633                       | 670/14                           | FL8                   |
| dragon green         | Bangs laboratories Inc. | 0.51 (nd)                             | nd   | 480/520                           | 488 et 405                | 530/30<br>450/50                 | FL1 et FL11           |

<sup>x</sup> Mesurée à 20°C dans de l'eau ultrapure, valeur moyenne ( $\pm$  écart type)

<sup>y</sup> Bande passante centrée sur la première valeur, et dont la largeur mesure la deuxième valeur

<sup>z</sup> Diamètre indiqué par le fabriquant, valeur moyenne ( $\pm$  écart type)

#### IV.2.4. Mesures en cytométrie de flux

La cytométrie de flux, grâce à un dispositif de focalisation hydrodynamique de l'échantillon, permet de caractériser individuellement les particules d'une suspension. Des caractéristiques physiques sont enregistrées pour chaque événement analysé : i) l'intensité de la fluorescence (axes FL) et ii) la diffusion de lumière à 90° (Side Scattering, SSC-A) et iii) la diffusion de lumière aux petits angles (Forward Scattering, FSC-A). Les valeurs de fluorescence et de diffusion de lumière sont calculées par le cytomètre pour chaque événement, en multipliant l'intensité de

fluorescence (ou de la lumière diffusée) par la durée du passage de la particule devant le détecteur. La diffusion de la lumière (SSC-A et FSC-A) dépend de façon complexe de la taille, de(s) l'indice(s) de réfraction des matériaux composant la particule ainsi que de leur forme (Mishchenko et al., 2002). Les microsphères dans les effluents ont été dénombrées grâce à un cytomètre de flux BD LSRFortessa™. Ce cytomètre de flux possède quatre lasers émettant à 405, 488, 561 et 633 nm permettant d'exciter les fluorophores, et de dispositifs de détection associés (filtres, photomultiplicateurs). Les lasers d'excitation et les filtres associés utilisés pour détecter chaque type de microsphère sont détaillés tableau 3.

Toutes les mesures de cytométrie de flux ont été réalisées moins de 24h après l'échantillonnage des effluents. Les échantillons destinés à la mesure des concentrations en microsphères ont été préparés en ajoutant 50 µL d'effluent de drainage à 50 µL de microsphères de calibration (microsphères « dragon green ») de concentration connue, et dilués dans 2 mL d'eau ultrapure. L'ajout de microsphères de calibration permet de mesurer précisément le volume d'échantillon analysé par le cytomètre. Les échantillons sont ensuite homogénéisés juste avant la mesure. La mesure dure jusqu'à ce 10000 microsphères « dragon green » de calibration aient été dénombrées (en moyenne 90 secondes).

#### IV.2.5. Stratégie de dénombrement et incertitudes associées

L'acquisition ainsi que le traitement des données ont été réalisés pour tous les échantillons d'effluent à l'aide du logiciel BD FACSDiva fourni par le constructeur. Une stratégie de dénombrement a été élaborée afin de quantifier les microsphères de chaque couleur indépendamment les unes des autres et des particules de sol. Les microsphères analysées dans cette étude ayant systématiquement une SSC-A supérieure à  $2 \times 10^{-3}$  unités arbitraires [a.u.], une première étape a consisté à ne pas prendre en compte l'ensemble des évènements ayant une SSC-A inférieure à cette valeur. L'ensemble des évènements dénombrés est scindé en sous populations

d'intérêt dans des espaces de fluorescence à une ou deux dimensions selon les fluorophores. Chaque point de la Figure IV-1 (environ 200000 par échantillon) représente un événement (i.e. une particule ou un agrégat de particules) analysé par le cytomètre. Lorsque les fluorophores sont détectés uniquement dans un canal de fluorescence (exemple « purple »), les sous populations de microsphères d'intérêt sont séparées par de simples bornes sur l'histogramme de fluorescence. Dans l'espace de fluorescence FL 1 / FL 11 pour les microsphères YG, (Figure IV-1a) les sous populations sont matérialisées par des rectangles. Les particules autochtones du sol et le bruit de la mesure (impuretés dans l'eau des échantillons par exemple) se situent dans une zone l'espace de fluorescences FL 1 / FL 11 (Figure IV-1a) distincte de celles des microsphères, avec des intensités proches de 0 selon les deux axes. En revanche, les microsphères se distinguent clairement pour des intensités de fluorescence plus importantes et distinctes d'un type de microsphère à l'autre.

Les événements peuvent également être discriminés en analysant leur fluorescence et leur diffusion de lumière à 90°, dans un dans un espace SSC-A vs. Fluorescence (Figure IV-1b et 1c). La population de microsphères YG de la figure Figure IV-1a se subdivise en groupes distincts par leur intensité de fluorescence et par leur SSC-A. Ces groupes d'évènements sont caractéristiques de microsphères seules, homo-agrégées en doublets (intensité de fluorescence et SSC-A deux fois plus élevées), en triplets, voire en multiplets (Rollié and Sundmacher, 2008, 2010). Lorsqu'un échantillon contenant le même type de microsphères est mélangé avec des particules autochtones du sol (Figure IV-1c), on observe un étalement des sous populations de microsphères seules, de doublets et multiplets, selon l'axe de SSC-A. Cet étalement pour une fluorescence constante, correspond à une modification de la taille des événements analysés par le cytomètre. Nous interprétons cet étalement comme une hétéro-agrégation entre des microsphères et des particules autochtones du sol.

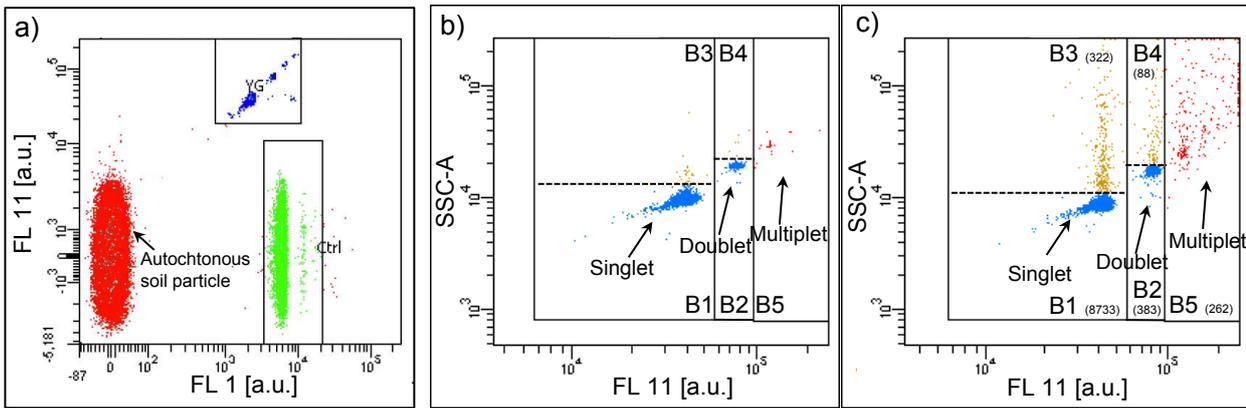


Figure IV-1 Stratégies de dénombrement des microsphères dans les effluents des colonnes a) Stratégie de dénombrement dans un double espace de fluorescence FL 11 / FL 1 pour un échantillon d'effluent contenant des microsphères YG, dragon green et des particules autochtones du sol. b) Stratégie de dénombrement dans un double espace SSC-A / FL 11 pour distinguer les microsphères seules, en doublets, en multiplets (pour un échantillon contenant uniquement des microsphères YG dans cet exemple). Dans les zones B1 et B2 sont dénombrées respectivement les microsphères seules et les doublets. c) Stratégie de dénombrement dans un double espace SSC-A / FL 11 pour distinguer les microsphères seules, en doublets, en multiplets et les microsphères YG adsorbées aux particules autochtones du sol (pour un échantillon contenant des microsphères YG et des particules de sol dans cet exemple). Outre les particules enregistrées dans B1 et B2, des particules sont dénombrées en B3 et B4 et correspondent respectivement aux microsphères seules et en doublets adsorbées à des particules autochtones du sol. La zone B5 correspond aux triplets et multiplets seuls ou adsorbées à des particules autochtones du sol. Le nombre d'évènements est indiqué entre parenthèse.

#### IV.2.6. Calcul des concentrations en microsphères

Pour chaque échantillon analysé par le cytomètre, nous obtenons  $Nb_{calib}$ , le nombre de microsphères de calibration dénombrées dans l'échantillon et  $Nb_{microsphere}$ , le nombre de microsphères d'intérêt total dénombrées dans l'échantillon (i.e. le nombre de microsphères contenue dans B1+B2+B3+B4+B5 (Figure IV-1)).

L'incertitude  $\Delta n$  sur le dénombrement des microsphères au cytomètre de flux ( $\Delta n = \Delta Nb_{microsphere}$  ou  $\Delta Nb_{calib}$ ) est évaluée en considérant que les  $n$  microsphères d'une sous population d'intérêt sont distribuées selon une loi binomiale de paramètres  $N$  et  $P$ . Ces microsphères sont individualisées parmi la totalité des particules dénombrées  $N$  lors de l'analyse de l'échantillon.  $P = n/N$  représente la probabilité que la particule analysée soit une particule d'intérêt (Waite and Shou, 2012; Vaux, 2014). L'incertitude sur  $n$  dans ce cas est :

$$\Delta n = \left( \sqrt{NP(1-P)} \right) \quad eq. (1)$$

Le nombre cumulé  $N_{inj}(i)$  de microsphères apportées par la pluie lors du prélèvement de l'échantillon  $i$  est calculé de la manière suivante :

$$N_{inj}(i) = I * C * t \quad eq. (2)$$

Avec  $I$  l'intensité de la pluie ( $L h^{-1}$ ) ;  $C$  la concentration en microsphère d'intérêt dans la pluie apportée (nombre  $L^{-1}$ ) mesurée au cytomètre et  $t$  la durée écoulée entre le début de la pluie et le prélèvement de l'échantillon  $i$ .

Pour chaque échantillon d'effluent  $i$  nous calculons  $N_{eff}$ , le nombre de microsphères dénombrées dans l'échantillon d'effluent  $i$  :

$$N_{eff}(i) = \left( \frac{C_{calib} * V_{sample\ cyto} * Nb_{microsphere}}{Nb_{calib}} \right) * \left( \frac{V_{effluent}}{V_{effluent\ cyto}} \right) \quad eq. (3)$$

Avec  $i$ , le rang de l'échantillons d'eau drainée ;  $V_{sample\ cyto}$ , le volume de l'échantillon préparé pour l'analyse au cytomètre (L) ;  $C_{calib}$ , la concentration de microsphère dragon green de calibration (nombre  $L^{-1}$ ) ;  $V_{effluent}$ , le volume de l'échantillon d'eau drainée (L) ;  $V_{effluent\ cyto}$ , le volume d'effluent prélevé pour préparer l'échantillon analysé au cytomètre (L).

L'incertitude sur  $N_{inj}$  est évaluée de la façon suivante :

$$\Delta N_{inj}(i) = \left( \frac{\Delta N_{microsphere}}{N_{microsphere}} + \frac{\Delta N_{calib}}{N_{calib}} + \frac{\Delta V_{sample}}{V_{sample}} + \frac{\Delta C_{calib}}{C_{calib}} + \frac{\Delta V_{effluent\ cyto}}{V_{effluent\ cyto}} + \frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta V_{inj}}{V_{inj}} \right) * N_{inj} \quad \text{eq. (4)}$$

L'incertitude sur  $N_{eff}$  est évaluée de la façon suivante :

$$\Delta N_{eff}(i) = \left( \frac{\Delta N_{microsphere}}{N_{microsphere}} + \frac{\Delta N_{calib}}{N_{calib}} + \frac{\Delta V_{sample}}{V_{sample}} + \frac{\Delta V_{effluent\ cyto}}{V_{effluent\ cyto}} + \frac{\Delta V_{effluent}}{V_{effluent}} \right) * N_{eff} \quad \text{eq. (5)}$$

Pour chaque échantillon  $i$ , la fraction de microsphère adsorbée à des particules autochtone du sol  $F$  a été calculée comme suivant :

$$F = \frac{Nb_{microsphere\ B3} + Nb_{microsphere\ B4}}{Nb_{microsphere\ total}} \quad \text{eq. (6)}$$

Avec  $Nb_{microsphere\ B3}$  et  $Nb_{microsphere\ B4}$  correspondant respectivement aux microsphères seules et aux doublets de microsphères adsorbées à des particules autochtones et  $Nb_{microsphere\ total}$ , le nombre total de microsphères dénombrées dans les zones B1 à B5 (Figure IV-1c). Nous avons négligé les triplets et autres multipléts de microsphères adsorbées à des particules de sol car leur identification sur les cytogrammes est difficile et leur nombre représente une fraction négligeable du nombre total de microsphères adsorbées.

#### IV.2.7. Calcul du taux de rétention de microsphères

La rétention totale,  $R$ , des microsphères dans la colonne de sol, depuis le début de la pluie jusqu'au prélèvement de l'échantillon  $i$  est calculée grâce à l'équation suivante :

$$R(i) = \left(1 - \frac{\sum_i N_{eff}(i)}{N_{inj}(i)}\right) * 100 \quad eq. (7)$$

L'incertitudes sur  $R(i)$  est évalué de la façon suivante :

$$\Delta R(i) = \left(\frac{\sum \Delta N_{eff}}{\sum N_{eff}(i)} + \frac{\Delta N_{inj}}{N_{inj}}\right) * R(i) \quad eq. (8)$$

Si l'on considère deux pluies successives, d'indice  $n$  et  $n+1$ , le pourcentage de récupération,  $Rec$ , à la pluie  $n+1$  des microsphères d'une couleur particulière, introduites lors de la pluie  $n$ , est défini comme :

$$Rec(n+1) = \left(\frac{N_{eff}(n+1)}{N_{inj}(n)}\right) * 100 \quad eq. (9)$$

### IV.3. Résultats

Les comportements hydriques de colonnes de sol non remanié durant la succession des pluies sont détaillés afin d'évaluer l'impact du temps de pause sur la répartition de l'écoulement dans les colonnes. Des indicateurs du fonctionnement hydrique (i.e. conductivité électrique et masse d'eau accumulée dans la colonne) sont également suivit afin d'évaluer quels comportements et quels mécanismes font évoluer la rétention des microsphères injectées en fonction du temps de pause. Pour finir, l'alternance des couleurs de microsphères injectées permettra d'évaluer la remobilisation de microsphères précédemment retenues dans la colonne, et le suivit

de l'état d'agrégation des microsphères à des particules autochtones du sol permettra de préciser les mécanismes à l'origine de leur rétention et remobilisation.

### IV.3.1. Comportements hydriques des colonnes durant les pluies

Les hydrogrammes de drainage enregistrés se décomposent le plus souvent en trois phases (Figure IV-2a) : i) L'écoulement s'établit dans la colonne durant un court régime transitoire d'une dizaine de minute. Lorsque les premières gouttes d'eau sortent de la colonne (percée), le flux d'eau drainée augmente rapidement (il passe de 0 à 20 mm h<sup>-1</sup> en 5 minutes environ) ; ii) passé cette première phase, le flux se stabilise à un plateau proche de l'intensité de pluie appliquée sur la colonne (20 mm h<sup>-1</sup>). La stabilisation du flux annonce le régime d'écoulement pseudo permanent de l'eau dans la colonne ; iii) à l'arrêt de la pluie, le flux décroît rapidement (i.e. il est divisé par 10 en 10 minutes) et devient nul en une heure en moyenne. Ce fonctionnement hydrique typique a été observé pour toutes les pluies de colonne 1, ainsi que pour les 3 dernières pluies appliquées sur la colonne 3 et les cinq dernières pluies de la colonne 2 (Figure IV-2a) et correspond à un fonctionnement principalement préférentiel.

La colonne 3 a présenté des fonctionnements hydriques variés durant les quatre premières pluies de la série (Figure IV-2c). Ces pluies ont été caractérisées par une accumulation d'eau en surface, suivie d'une vidange rapide de cette eau accumulée. La vidange est d'autant plus tardive que le temps de pause avant la pluie est grand, et elle se caractérise par une brusque augmentation du flux visible Figure IV-2c. Malgré cet effet de stockage temporaire d'eau en surface, ces hydrogrammes sont assez semblables à ceux observés pour la colonne 1, c'est à dire principalement contrôlés par des écoulements préférentiels.

La colonne 2 a eu des comportements hydriques très sensiblement différents des autres pluies durant les deux premières pluies (5h, 23h) de la série (Figure IV-2b). Ces deux premières pluies ont été caractérisées par une accumulation d'eau en surface et un flux de drainage très lent (inférieur à 7 mm h<sup>-1</sup> pour la deuxième pluie), témoignant d'une prépondérance des écoulements matriciels, malgré une percée rapide (inférieure à 10 min).

Il faut remarquer que, pour l'ensemble des pluies des colonnes, les temps de percée sont faibles même lors de phénomènes d'accumulation d'eau en surface (deux premières pluies de la colonne 2 et les quatre premières de la colonne 3). A l'arrêt de la pluie, le drainage est rapide et identique d'un événement pluvieux à l'autre pour toutes les pluies des colonnes 1, 2 et 3, excepté le drainage très lent ayant lieu pour les deux premières pluies de la colonne 2 (Figure IV-2). Cela suggère que des écoulements de types préférentiels existent dans les colonnes quel que soit le temps de pause. Vraisemblablement, ces chemins d'écoulements préférentiels de l'eau sont identiques d'une pluie sur l'autre lorsque les hydrogrammes des colonnes sont superposables.

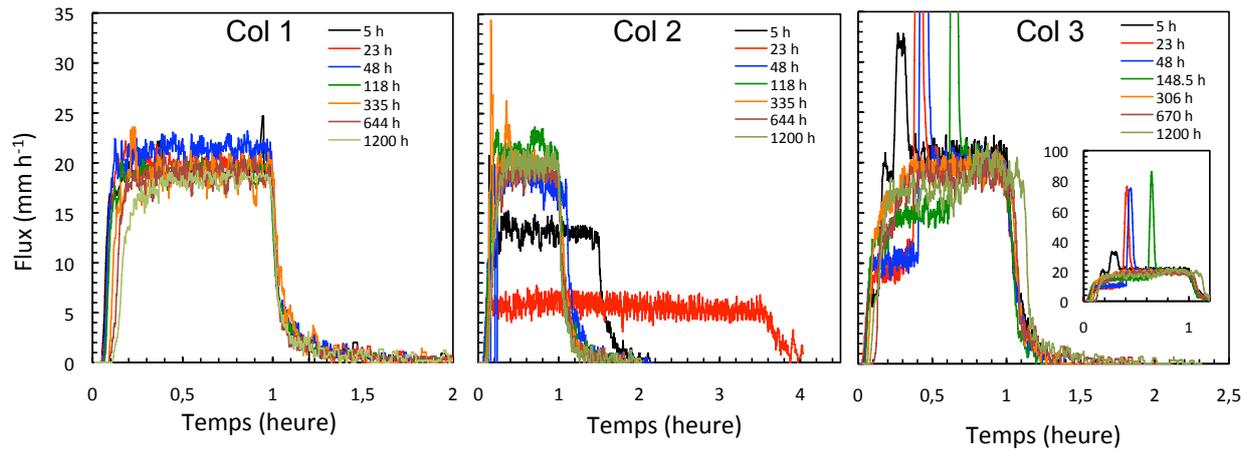
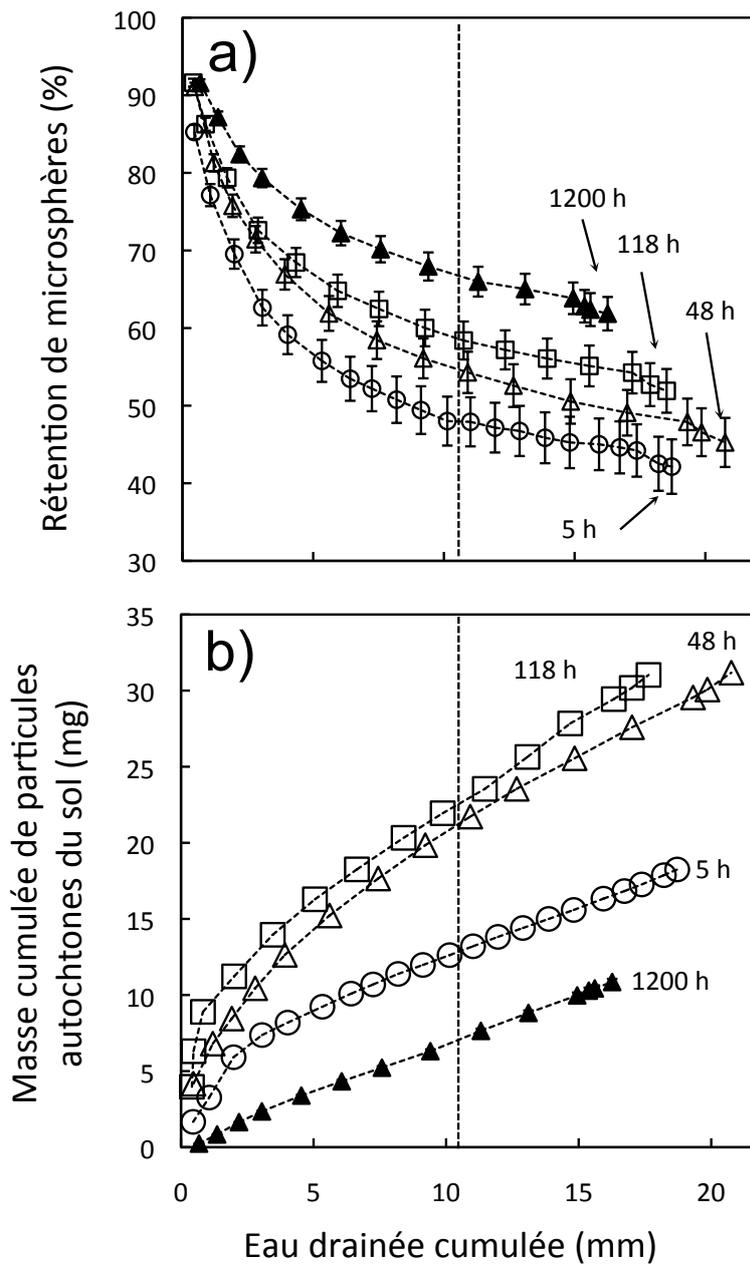


Figure IV-2 Flux d'eau drainée en fonction du temps pour les trois colonnes de sol et pour les différents temps de pause avant l'évènement pluvieux.

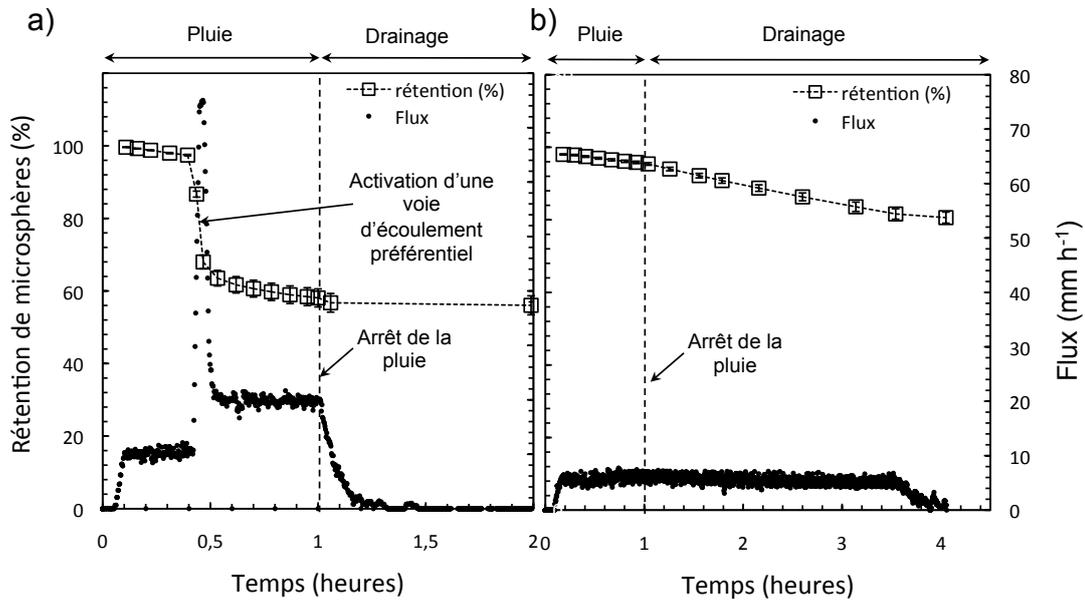
#### IV.3.2. Variation de la rétention de microsphères et de la mobilisation de particules autochtones au cours d'une pluie

L'évolution des courbes de rétention de microsphères, ( $R$ ), en fonction du volume d'eau drainée cumulée ( $v$ ) peut être décrit en deux phases (Figure IV-3a). La rétention des microsphères, initialement élevée juste après la percée, décroît rapidement durant les 5 à 6 premiers millimètres d'eau drainée c'est à dire jusqu'à la fin du régime transitoire de l'écoulement. Puis, dans un deuxième temps, la rétention diminue plus lentement avec la quantité d'eau drainée durant le régime pseudo-permanent. L'allure générale des courbes de rétention, ( $R$ ), des microsphères pour les colonnes 2 et 3 est similaire à celle de la colonne 1 pour les pluies présentant le même type d'hydrogramme de drainage. Pour les autres pluies, on observe i) pour les quatre premières pluies de la colonne 3, une baisse brutale de la rétention des microsphères, concomitante avec la vidange rapide de l'eau accumulée en surface (i.e. augmentation du flux de drainage) (Figure IV-4a) ; ii) pour les deux premières pluies de la colonne 2, une diminution très lente et quasi monotone de la rétention de microsphères (Figure IV-4b).

En ce qui concerne les particules autochtones du sol, leur masse cumulée dans les effluents augmente rapidement durant les 3 à 4 premiers mm d'eau drainée (Figure IV-3b) qui correspondent au régime transitoire de l'écoulement. Cette augmentation rapide correspond à une concentration élevée de particules autochtones observée au début du drainage. Puis, la mobilisation se stabilise durant le régime permanent (i.e. après les 4 premiers mm d'eau drainée), quel que soit le type d'hydrogramme de drainage.



**Figure IV-3** Evolution pour quatre pluies sélectionnées (colonne 1) de : a) la rétention  $R$  des microsphères injectées (%) en fonction de l'eau drainée cumulée (mm) ; b) la masse cumulée de particules autochtones du sol (g) en fonction de la masse d'eau drainée cumulée (g). Les lignes pointillées verticales matérialisent le volume d'eau drainée pour lequel les données sont présentées Figure IV-5.



**Figure IV-4 Influence du fonctionnement hydrique des colonnes sur la rétention des microsphères. a) Influence de l'activation d'une voie d'écoulement préférentiel sur l'évolution du flux et de la rétention de microsphères pour la pluie après 48h de temps de pause, colonne 3. b) Influence d'un écoulement majoritairement matriciel sur la rétention, pour la pluie après 23h de temps de pause, colonne 2.**

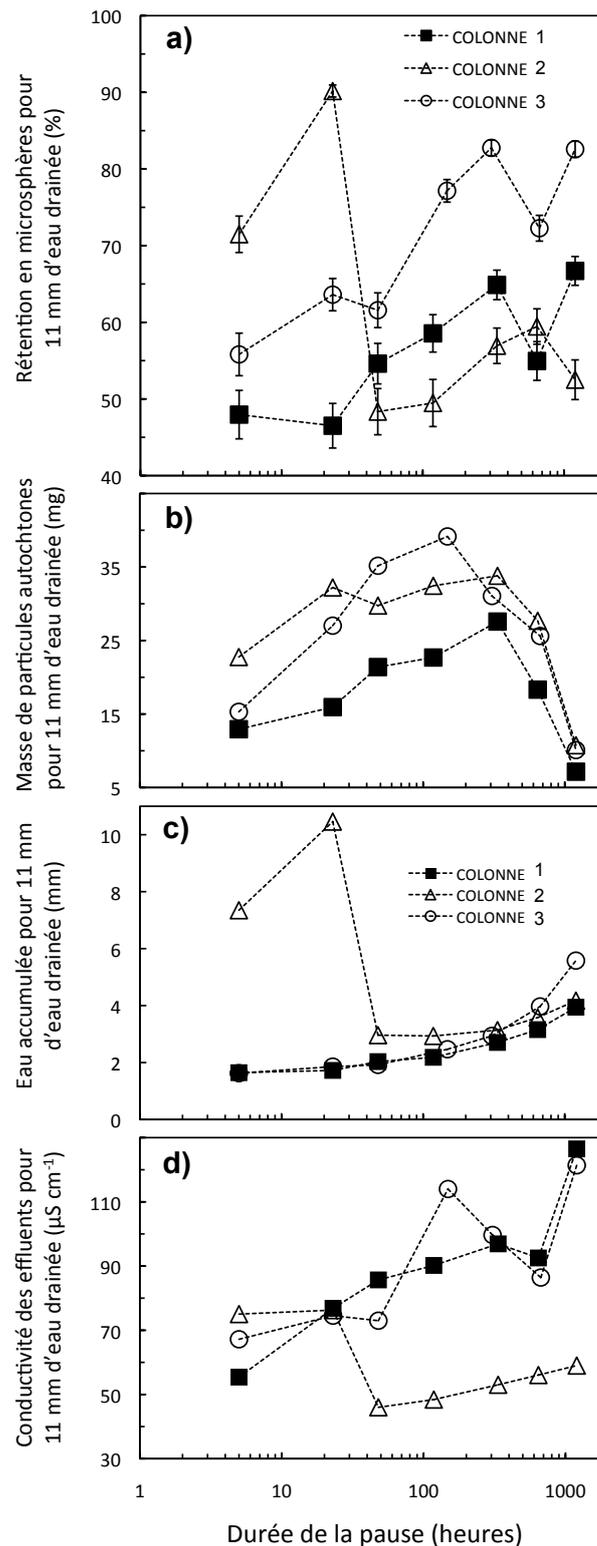
### IV.3.3. Effet du temps de pause sur la rétention des microsphères et la mobilisation de particules autochtones

La comparaison relative des courbes de rétention présentées Figure IV-3 montre que la rétention est d'autant plus forte que le temps de pause est long. Les courbes se différencient très vite au cours du régime transitoire, et la rétention diminue fortement peu après la percée.

La comparaison relative des courbes de masses cumulées de particules autochtones exportées (Figure IV-3) montre une augmentation de la mobilisation pour les trois premières courbes, puis une diminution nette pour la dernière (1200h).

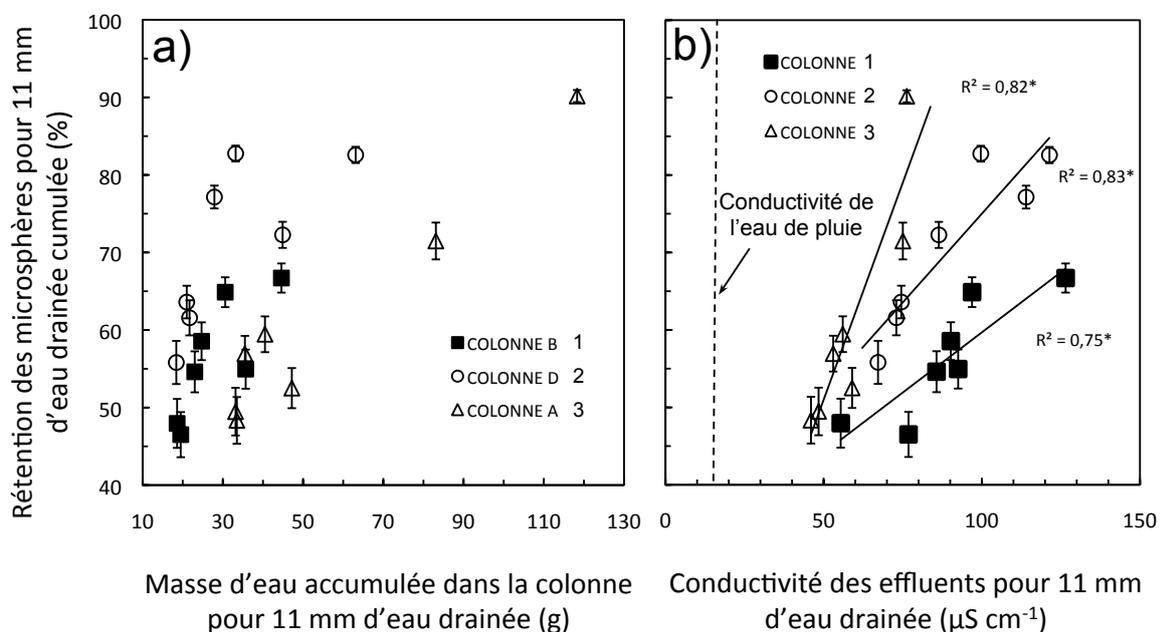
Là encore, les courbes se différencient très fortement au tout début du régime transitoire.

Afin de pouvoir comparer la mobilisation de particules autochtones en fonction du temps de pause, il est nécessaire de considérer les exportations pour une même quantité d'eau drainée choisie arbitrairement à 11 mm (Figure IV-5b). La masse cumulée de particules autochtones du sol augmente jusqu'à un maximum situé entre 200 et 300 h de temps de pause (Figure IV-5b). L'évolution des valeurs de rétention ( $R$ ) des microsphères est également présentée pour cette même quantité d'eau drainée pour faciliter les comparaisons entre rétention et mobilisation (Figure IV-5a). La rétention des microsphères augmente elle aussi avec le temps de pause, pour les temps de pause compris entre 5 et environ 300 h (Figure IV-5a) si l'on excepte les deux premières pluies de la colonne 2 dont le fonctionnement hydrique est particulier. Cette rétention augmente de 48 à 65 % pour la colonne 1 ; de 48 à 57 % pour la colonne 2 (si l'on ne considère pas les deux premières pluies) et de 56 à 77 % pour la colonne 3. Pour les temps de pause plus élevés (jusqu'à 1200h), la rétention des microsphères n'augmente plus aussi distinctement avec le temps de pause et fluctue autour de valeurs moyennes élevées (55, 80 et 60% pour les colonnes 1, 2 et 3 respectivement) tandis que les quantités de particules autochtones mobilisées décroissent fortement (division par 4, pour les trois colonnes).



**Figure IV-5 Evolution en fonction du temps de pause précédant la pluie de a) la rétention des microsphères ; b) la masse cumulée de particules autochtones du sol exportés durant la pluie ; c) la masse d'eau accumulée dans les colonnes de sol et d) la conductivité électrique des effluents (la conductivité électrique de l'eau de pluie étant d'environ  $17 \mu\text{S cm}^{-1}$ ).**

La masse d'eau accumulée dans la colonne ainsi que la conductivité électrique des effluents évoluent en fonction du temps de pause. La masse d'eau accumulée dans les colonnes pour un volume d'eau drainée de 11 mm augmente lorsque les temps de pause avant la pluie augmentent de 1,6 à 4 mm, de 3 à 4 mm et de 1,6 à 5,5 mm pour les colonnes 1, 2 et 3 respectivement (Figure IV-5c), en exceptant les deux premières pluies de la colonne 2, lors desquelles le fonctionnement hydrique a été différent. La conductivité des effluents pour 11 mm d'eau drainée augmente également en fonction des temps de pause croissants (de 55 à 130  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , de 45 à 60  $\mu\text{S cm}^{-1}$  et de 65 à 120  $\mu\text{S cm}^{-1}$  pour les colonnes 1, 2 et 3 respectivement) (Figure IV-5d), exceptées les deux premières pluies de la colonne 2 pour lesquelles les conductivités étaient plus élevées. Ces conductivités plus élevées sont cohérentes avec un transfert matriciel plus important que pour les autres pluies.

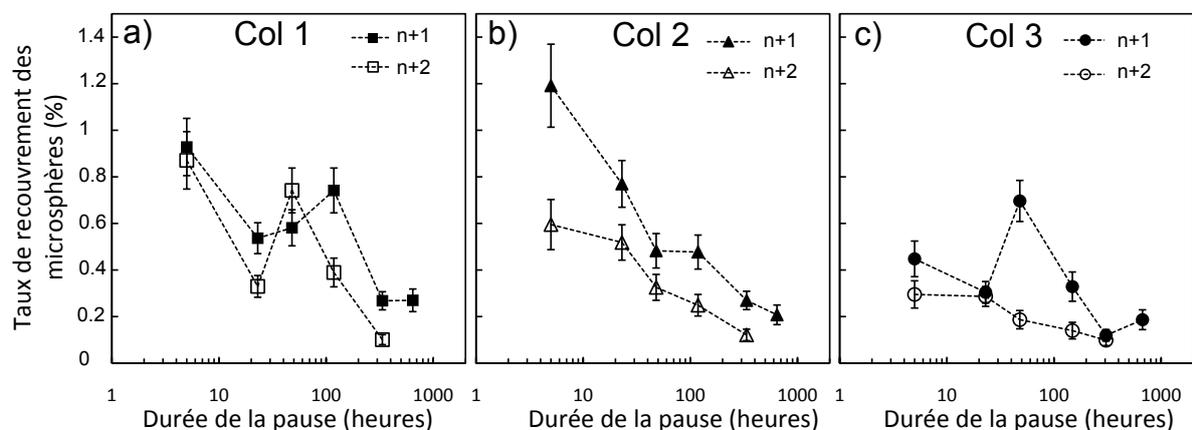


**Figure IV-6 Evolution du taux de rétention de microsphères  $R$  en fonction de la quantité d'eau accumulée dans la colonne pour 11 mm d'eau drainée (A) et de la conductivité des effluents pour 11 mm d'eau drainée (B). \*Significatif au niveau de probabilité 0.05.**

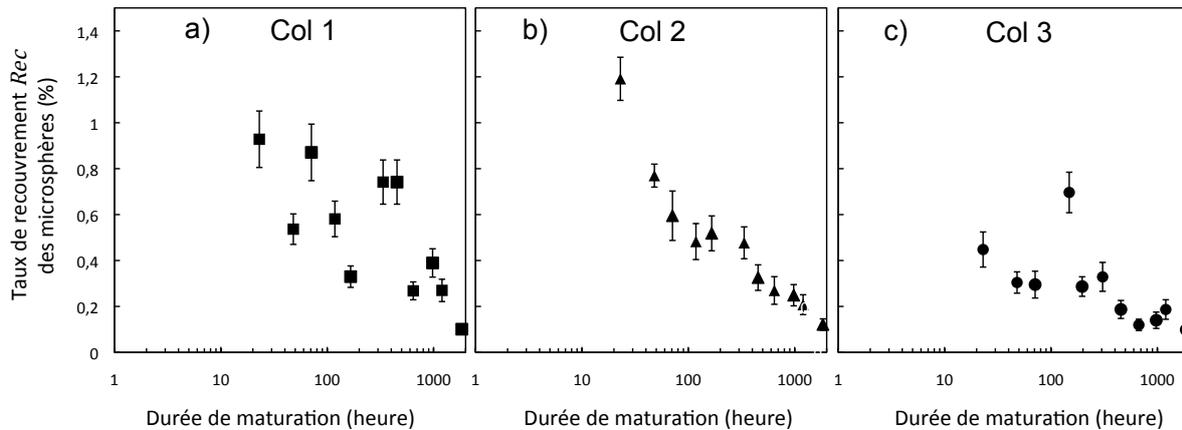
La rétention de microsphères peut être mise en regard avec l'évolution de la masse d'eau accumulée et la conductivité des effluents (Figure IV-6) que nous venons de décrire (Figure IV-5c et d). On constate que le taux de rétention augmente avec la quantité d'eau accumulée dans les colonnes jusqu'à un maximum qui dépend de la colonne (Figure IV-6a). D'autre part, le taux de rétention est corrélé linéairement ( $0,75 < r^2 < 0,83$ ) avec la conductivité des effluents (Figure IV-6b).

#### IV.3.4. Remobilisation des microsphères après leur déposition

Le protocole développé ici permet de quantifier, dans les effluents d'une pluie n+1 ou n+2, les microsphères injectées lors d'une pluie antérieure n. La remobilisation de microsphères diminue que ce soit en fonction du temps de pause précédent l'injection ou du temps de résidence des microsphères dans le sol (i.e. du temps durant lesquelles elles sont restées dans la colonne avant leur remobilisation) (Figure IV-7 et Figure IV-8). La quantité de microsphères remobilisées en fonction du temps de pause est légèrement plus importante lors des pluies n+1 que lors des pluies n+2 et varie entre 0,1 et 1,2 % du total des microsphères de cette couleur injectées lors de la pluie n (Figure IV-7).



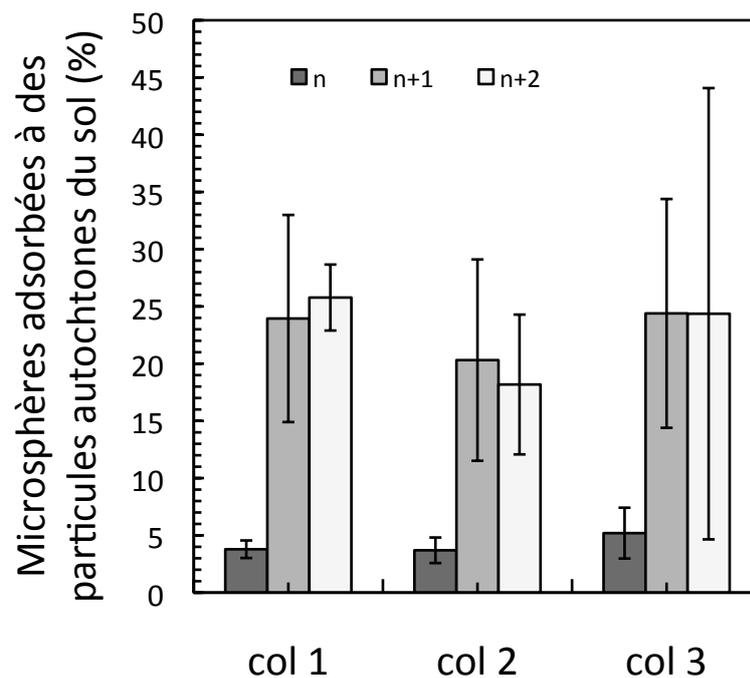
**Figure IV-7 Taux de récupération, *Rec*, aux pluies n+1 et n+2 en fonction de la durée de la pause précédant l'injection (pluie n).**



**Figure IV-8** Taux de récupération,  $Rec$ , aux pluies  $n+1$  et  $n+2$ , en fonction de la durée de maturation des microsphères dans la colonne avant leur remobilisation.

#### IV.3.5. Etat d'agrégation des microsphères

La proportion de microsphères agrégées à des particules naturelles du sol au cours des pluies successives est présentée Figure IV-9. Quatre à six pourcent des microsphères injectées lors de la pluie  $n$  ressortent agrégées à des particules naturelles du sol. En revanche, 18 à 26 % des microsphères retenues à la pluie  $n$  et remobilisées lors des pluies  $n+1$  et  $n+2$ , sont agrégées à des particules naturelles du sol. Nous n'observons pas de tendances en fonction du temps de résidence ni du temps de pause précédent la pluie d'injection des microsphères dans le sol.



**Figure IV-9** Pourcentage de microsphères adsorbées à des particules autochtones du sol et retrouvées aux pluies  $n$ ,  $n+1$  et  $n+2$

## IV.4. Discussion

Les mécanismes à l'origine de l'augmentation de la rétention des microsphères avec la durée de la pause sont discutés en nous basant sur les données issues des pluies de la colonne 1 pour lesquelles le comportement hydrique était identique au cours de l'ensemble de la série de pluies. Nous verrons ensuite comment ces mécanismes nous permettent d'interpréter le devenir des microsphères dans les autres colonnes pour lesquelles les comportements hydriques ont varié. Auparavant, nous mettrons en perspective la signification physique du temps de pause précédent une pluie avec son impact sur le fonctionnement hydrique des colonnes.

#### IV.4.1. Signification hydrique du temps de pause entre les pluies

A l'arrêt d'une pluie, l'eau stockée dans la porosité, que ce soit proche de la surface du sol ou dans la matrice à proximité des pores actifs, draine, s'évapore et se redistribue dans la matrice plus éloignée de ces pores (Or and Ghezzehei, 2007; Majdalani et al., 2008a; Lehmann and Or, 2009; Michel et al., 2010). La redistribution locale de l'eau, des parois des macropores vers la matrice, sous l'effet de gradients de pression capillaire peut avoir lieu dans tous les pores actifs (i.e. qui ont participé à l'écoulement) de la colonne. L'évaporation est probablement prépondérante à la surface de la colonne et dans la paroi des macropores connectés à la surface mais reste globalement faible à l'échelle de la colonne. Par conséquent, plus l'intervalle entre deux pluies est long, moins la matrice à proximité des macropores et à la surface du sol est humide.

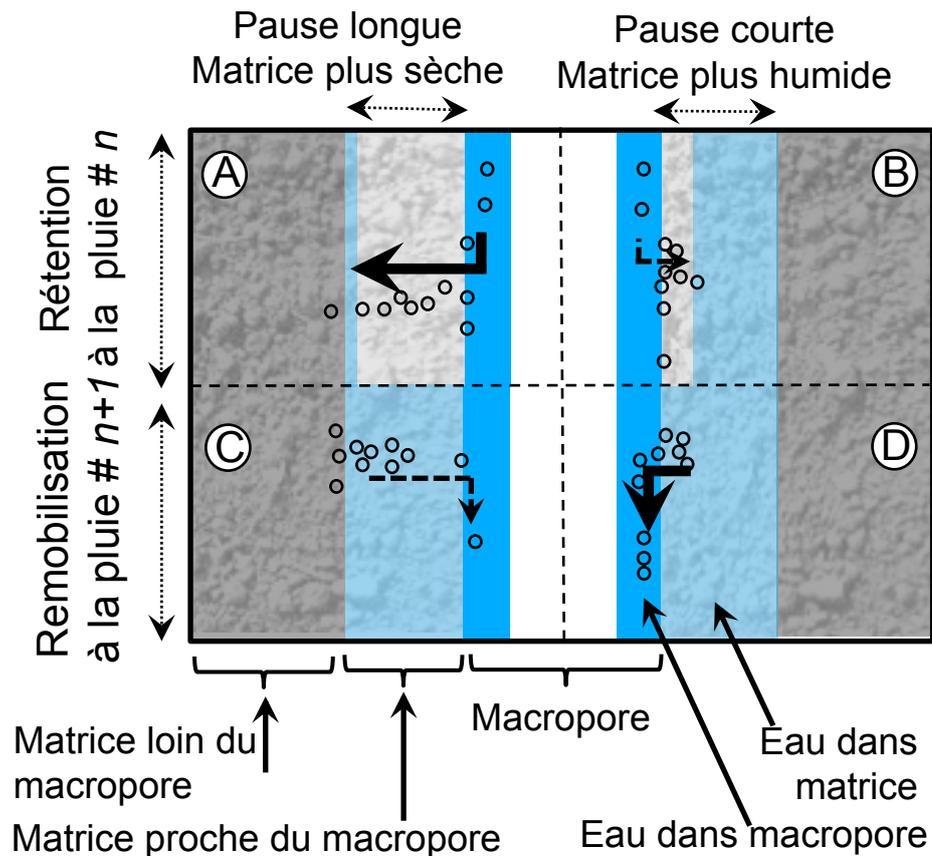
La teneur en eau de la matrice au voisinage des macropores n'est pas accessible par des mesures globales (ex. gravimétrie) à l'échelle de la colonne (Majdalani 2008, Michel 2010). Cependant, la quantité d'eau accumulée dans la colonne au cours de la pluie suivante dépend – en plus de la géométrie du réseau poral - de l'humidité initiale des parois des pores participant à l'écoulement. Cette quantité d'eau accumulée est d'autant plus élevée que la matrice à proximité des pores est sèche au tout début de la pluie, c'est à dire que le temps de pause est élevé (Figure IV-5c). En effet, au cours d'une pluie les gradients de pression matricielle qui contrôlent l'écoulement de l'eau depuis les macropores vers la matrice à proximité des macropores (Gerke, 2006) sont d'autant plus importants que l'humidité de cette dernière est faible, c'est à dire qu'elle a séché longtemps et que l'eau s'est redistribuée loin du macropore. La masse d'eau accumulée pour 11 mm d'eau drainée peut donc être considérée comme un indicateur qualitatif de la teneur en eau de la matrice aux alentours des macropores au début d'un évènement pluvieux et pour une colonne donnée.

Le degré d'écoulement matriciel conditionne le mélange de l'eau de pluie avec la solution du sol préexistante (Jarvis et al 2007) et contrôle les variations de la conductivité des effluents observées en fonction des temps de pause (Figure IV-5d). Un écoulement davantage matriciel implique un mélange important de l'eau de pluie

avec la solution du sol préexistante. A l'inverse, lors d'une pluie survenant après une interruption courte, la matrice saturée canalisera le flux dans quelques grands macropores ne favorisant pas un mélange aussi important. Ainsi, la conductivité des effluents (Figure IV-5d) constitue un second indicateur qualitatif de la teneur en eau de la matrice à proximité des macropores au début d'un événement pluvieux, mais également du ratio entre écoulement matriciel et préférentiel.

#### IV.4.2. Rôle du temps de pause sur la rétention de microsphères et la mobilisation de particules autochtones.

Pour les pluies avec des temps de pause compris entre 5 et 300h, la mobilisation de particules autochtones du sol et la rétention de microsphères augmentent avec la durée de la pause. L'augmentation de la mobilisation des particules a été attribuée à un séchage croissant de la matrice de sol à proximité des pores actifs et un modèle basé sur cette hypothèse permet de reproduire cette augmentation (Majdalani et al., 2008; Michel et al., 2010, Michel et al., 2014). Les relations entre la rétention enregistrée pour ces pluies-là, et les deux indicateurs de la teneur en eau de la matrice au début de la pluie (masse d'eau accumulée et conductivité) (Figure IV-6) suggèrent que la teneur en eau de la matrice joue également un rôle dans l'augmentation de la rétention observée lorsque le temps de pause entre deux pluies augmente. Le mécanisme donnant lieu à cette augmentation est vraisemblablement lié au fait qu'au début de la pluie, la matrice proche de la surface de la colonne va stocker d'autant plus d'eau que la pause a été longue. Puis, lorsque l'écoulement préférentiel fini par s'initier, lorsque la capacité d'infiltration de la matrice à la surface du sol est dépassée, l'eau s'écoule sur la matrice constituant les parois des macropores qui est elle aussi d'autant plus sèche que la pause a été longue (Figure IV-10a et b). Une partie de cette eau, et des particules qu'elle contient est adsorbée dans cette matrice sous le contrôle des gradients de pression matricielle qui s'y exercent.



**Figure IV-10** Modèle conceptuel synthétisant les principaux mécanismes impliqués dans la rétention (A et B) et le remobilisation (C et D) de particules. Les flèches indiquent les mouvements de microsphères et leur épaisseur l'intensité relative du mouvement selon les cas de figures proposés (pause longue (A et C); pause courte (B et C)).

Au cours d'une pluie  $n$ , l'eau et les particules sont vraisemblablement entraînées d'autant plus loin dans la matrice et dans un volume de matrice d'autant plus grand que l'évaporation de l'eau présente dans la matrice au voisinage des macropores à la fin de la pluie  $n-1$  ou sa redistribution vers la matrice loin des macropores aura été importante, c'est à dire que la pause aura été longue (Figure IV-10a et b). Or, plus l'écoulement est matriciel, plus la probabilité des collisions entre les microsphères et les parois des pores – et donc la rétention - augmente. En effet, la surface de contact eau-sol (et donc la fréquence de collision particules-sites de dépôts) est plus grande lorsque l'eau circule dans un grand nombre de petits pores matriciels que lorsque l'eau est canalisée dans un faible nombre de

macropores (Kretzschmar et al., 1994, Jacobsen et al., 1997; Jiang et al., 2005; Seta and Karathanasis, 1997; Smith et al., 1985; White, 1985). A l'échelle de la pluie, la rétention est importante durant le régime transitoire lorsque la matrice constituant la paroi des pores actifs s'imbibe progressivement et diminue durant le régime permanent lorsque la paroi des macropores actifs se sature (i.e. lorsque les gradients de pression matricielle décroissent) (Figure IV-3a). La décroissance de la rétention au sein même d'une pluie étaye donc le mécanisme de rétention proposé précédemment.

Lorsque l'écoulement matriciel augmente avec le temps de pause, l'efficacité des collisions particules-site de dépôts augmente également. En effet, l'efficacité des collisions est contrôlée par la barrière d'énergie répulsive entre les particules et les sites de dépôts et cette barrière décroît lorsque la force ionique de la solution augmente. Or, la force ionique, estimée ici par la mesure de la conductivité des effluents, augmente en fonction des temps de pause croissant (Figure IV-6). Sans que nous puissions en mesurer quantitativement l'importance, l'augmentation de la conductivité abaisse la barrière de potentiel et augmente l'efficacité de collision particules-sites de dépôt.

L'augmentation de la rétention en fonction du temps de pause peut être discutée dans un cadre conceptuel analogue à celui de la théorie de la filtration, établie pour des milieux poreux modèles (Yao et al., 1971; Tufenkji and Elimelech, 2004), en considérant le processus de rétention contrôlé par la fréquence de collision des particules avec les sites de dépôts et par l'efficacité de ces collisions, c'est à dire la fraction de ces collisions donnant effectivement lieu à la rétention. La fréquence et efficacité des collisions sont d'autant plus importantes que l'eau s'écoule ou est stockée dans la matrice au voisinage des macropores. L'écoulement matriciel est d'autant plus important que l'eau contenue dans cette matrice à l'arrêt de la pluie précédente aura eu le temps de drainer, de s'évaporer, ou de se redistribuer loin des parois des macropores (i.e. d'autant plus important que le temps de pause entre les pluies aura été long).

La remobilisation décroissante des microsphères lorsque les temps de pause croissent (Figure IV-7) est cohérent avec le mécanisme proposé ci-dessus. Les microsphères déposées dans la matrice lors d'une pluie  $n$  sont d'autant moins remobilisées à la pluie  $n+1$  qu'elles ont été déposées profondément dans la matrice

lors des grands temps de pause (Figure IV-10c et d). De plus, la redistribution capillaire de l'eau entre deux pluies, participe vraisemblablement aussi à leur pénétration dans la matrice. Ce mécanisme de redistribution capillaire de particules a été récemment observé par (Wang et al., 2013) et (Ibrahim and Burras, 2012) qui suggèrent respectivement que la répartition de bio-colloïdes (*Escherischa coli*) au sein d'agrégats de sol et le mouvement vertical ascendant de particules d'argiles dans des colonnes de sable sont causées par des mouvements capillaires de l'eau. D'autre part, il est également vraisemblable que le temps de résidence croissant des microsphères dans la colonne de sol permet de multiplier les interactions microsphères-sites de dépôt. En effet, des phénomènes de vieillissement i.e. transition de phase, gélation, polymérisation, clustering et solidification au sens large (Weaver and Feke, 1985; Dawson, 2002; Lu et al., 2008) peuvent renforcer les liaisons microsphères-sites de dépôt au cours du temps et limiter de ce fait leur remobilisation.

La fraction de microsphères adsorbées sur des particules autochtones du sol ne varie pas avec le temps de résidence des microsphères dans la colonne ou la durée de la pause avant injection (Figure IV-9). Ceci suggère qu'un seul cycle de mouillage puis de séchage, drainage et redistribution de l'eau d'une durée inférieure ou égale à 5h est suffisant pour que l'adsorption des microsphères sur les constituants du sol permet d'observer du co-transport microsphères-particules autochtones. Si 4 à 5 % des microsphères non retenues dans le sol durant une pluie n sont retrouvées adsorbées à des particules autochtones du sol, il est néanmoins remarquable que seulement 20% des microsphères remobilisées le soient (Figure IV-9). C'est à notre connaissance, la première fois que le co-transport microsphères-particules autochtones du sol est quantifié. Nous n'avons cependant pas de moyen d'évaluer la justesse de cette quantification. Certaines microsphères pourraient être adsorbées à des particules autochtones du sol sans changer significativement la diffusion de lumière à 90° (SSC-A) des événements mesurés. Notre quantification de 20% constituerait alors une borne inférieure de la fraction des microsphères remobilisées agrégées à des particules autochtones du sol. Même si ce chiffre peut être entaché d'un biais méthodologique, ce résultat est cohérent avec ceux de De Jonge et al., (2000) qui ont montré que seulement 1 % du glyphosate injecté avec l'eau de pluie était retrouvé adsorbé à des particules naturelles du sol dans les

effluents d'une colonne de sol non remanié et seulement 27 % lorsqu'il était appliqué à la surface du sol 96 h avant la pluie, pour un sol sablo-limoneux. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que les particules, au même titre que le glyphosate, sont retenues dans le sol mais vraisemblablement pas totalement adsorbées sur les constituants du sol. Une rétention aux interfaces eau-air et eau-air-solide proposée par divers auteurs (Wan and Wilson, 1994; Saiers and Lenhart, 2003; Crist et al., 2005; Zhuang et al., 2007; Sang et al., 2013), suivie d'un 'flush' lors du passage d'un nouveau front d'infiltration pourrait expliquer le faible taux de co-transport, soulignant que la rétention est un processus multi-mécanismes.

#### IV.4.3. Rôle du fonctionnement hydrique des colonnes sur la rétention de microsphères

La variabilité des fonctionnements hydriques, observée sur les colonnes 2 et 3, n'est pas une exception pour des colonnes de sol non remanié (Cornu et al., 2014). Les changements de fonctionnement hydrique pour certaines pluies de ces deux colonnes sont attribués à des variations du partage de l'écoulement (préférentiel vs. matriciel) et mettent en lumière l'importance de la surface de contact eau-sol sur la rétention des microsphères. Ces variations des chemins d'écoulement permettent d'étayer le mécanisme de rétention dans la matrice au voisinage des macropores proposé précédemment.

Lors des quatre premiers évènements pluvieux de la colonne 3, une vidange rapide de l'eau accumulée en surface, (Figure IV-2), (i.e. une augmentation brusque de la fraction d'eau s'écoulant dans la macroporosité) coïncide avec une baisse quasi immédiate de la rétention en microsphères (Figure IV-4a) que nous expliquons par une baisse brutale de la surface de contact eau-sol dans la voie d'écoulement préférentielle.

Malgré ce changement ponctuel de fonctionnement hydrique, on retrouve pour la colonne 3 une variation de la rétention (Figure IV-5a) et de la quantité d'eau accumulée avec le temps de pause (Figure IV-5c) similaires à celles constatées sur

la colonne 1. Les hydrogrammes de ces quatre premières pluies, malgré ce changement temporaire du fonctionnement hydrique sont très similaires aux autres hydrogrammes de la colonne 1 et 3, expliquant de ce fait le faible impact sur la tendance globale d'accumulation d'eau et de rétention de microsphères dans la colonne.

En revanche pour la colonne 2, une augmentation des quantités d'eau accumulée dans la colonne, de la conductivité et un étalement du flux sur les hydrogrammes de drainage sont observés lors des deux premières pluies (Figure IV-4b), et sont attribués à un fonctionnement hydrique matriciel qui perdure durant la totalité de ces deux événements pluvieux (Figure IV-2). Comme déjà montrée dans la littérature (Smith et al., 1985) pour des bactéries, une rétention massive de microsphères est observée lors de ces infiltrations lentes et matricielles (comparativement aux autres pluies de cette colonne 2 et pour un même volume d'eau drainée). L'écoulement de l'eau essentiellement matriciel lors de ces deux pluies influe plus sur la rétention de microsphères que les variations de teneur en eau initiale consécutives des temps de séchage compris entre 1 et 1200h. Lorsque – pour une raison non identifiée - un fonctionnement hydrique préférentiel est recouvert (événements pluvieux 3 et suivants) l'influence de la durée de la pause sur la rétention redevient apparente.

Ainsi, si la durée de la pause entre deux pluies peut expliquer jusqu'à 27% de la rétention en présence d'écoulements préférentiels, cet effet est de second ordre sur la rétention lorsque l'écoulement est essentiellement matriciel. Ce dernier explique alors jusqu'à 90% de la rétention.

#### IV.4.4. Rétention et mobilisation pour de grands temps de pause

Nous avons jusqu'ici décrit les mécanismes que nous supposons à l'origine de l'augmentation concomitante de la rétention et de la mobilisation jusqu'à environ 300h de temps de pause. Pour des pauses supérieures à 300 heures, la décroissance de la mobilisation de particules autochtones a été expliquée par le

développement de force de Van der Waals lors de l'amincissement des films d'eau (Sirivithayapakorn and Keller, 2003; Chen and Flury, 2005), et par la précipitation de minéraux et de sels causée par la concentration de la solution du sol (Santamarina, 2003). Le ralentissement de la rétention apparaît vers 300h et coïncide avec la décroissance de la mobilisation de particules autochtones. Il est probable qu'à partir de ces temps de pause, les quantités d'eau perdues par la matrice au voisinage des macropores par évaporation et redistribution deviennent faibles et n'affectent plus significativement les quantités d'eau adsorbées par la matrice (et donc la rétention) lors de la reprise de la pluie. Les fluctuations de la rétention pour ces grands temps de pause seraient alors causées par des variations locales des chemins de l'écoulement.

## IV.5. Conclusion

Cette étude a permis de quantifier l'impact non négligeable de la chronologie des événements pluvieux sur la rétention de particules (elle peut expliquer jusqu'à 27% des variations de la rétention), permettant ainsi d'approfondir la compréhension globale et la hiérarchisation des processus de rétention de particules dans les sols structurés et insaturés.

La rétention des microsphères est d'autant plus importante que l'eau est absorbée dans la matrice au voisinage des macropores. Cette absorption matricielle se produit d'avantage quand la matrice est plus sèche, lors des longues interruptions entre deux pluies. À la lumière de ces résultats, la prise en considération de la teneur en eau initiale de la colonne et la chronologie des pluies sera nécessaire à l'interprétation et à la conception de futures expérimentations destinées à explorer les mécanismes de rétention de particules. Cependant, les variations de teneur en eau initiale (i.e. séchage et de redistribution locale de l'eau à proximité des macropores actifs) consécutives à un temps de pause de 5 à 1200h ne couvrent pas l'ensemble des variations de teneur en eau des sols observées dans l'environnement. Des études complémentaires élargissant ces gammes de teneur en eau initiale permettraient d'élargir la portée environnementale de cette étude.

La chronologie des évènements ne permet d'expliquer qu'une part (jusqu'à 27 %) des mécanismes de rétention. La rétention dans son ensemble intègre donc d'autres mécanismes dans les sols structurés et insaturés, liés vraisemblablement à la physico-chimie de la solution du sol, à des mécanismes physiques de rétention aux interfaces eau-air et particulièrement liés à l'influence de la structure du sol sur l'écoulement. Une hiérarchisation de ces mécanismes est esquissée dans cette étude, car on observe la prédominance du partage de l'écoulement (préférentiels vs. matriciel) sur les autres mécanismes dépendant des variations du temps de pause. Les efforts de recherche futurs concernant la rétention de particules en sol non remanié devraient viser à comprendre l'effet de la structure du sol sur le partage entre écoulement préférentiel et écoulement matriciel et ses conséquences quantitatives sur la rétention.

Cette étude suggère que des évènements pluvieux espacés sur des sols secs pourraient favoriser la rétention des particules. S'il est difficile de quantifier l'impact de ce mécanisme sur le processus global de lessivage dans le cas d'un changement climatique, cette étude renforce l'idée que des évènements extrêmes (de type orages sur sol secs) sont importants dans le développement du lessivage. D'autre part, l'étude que nous avons menée a des implications dans la modélisation des mécanismes de rétention de particules dans les sols. Inclure l'effet de la teneur en eau dans des modèles existants suppose d'utiliser des modèles à double perméabilité-porosité prenant en compte un échange d'eau macroprores-matrice. Nos résultats suggèrent que le compartiment « matrice » pourrait être considéré comme un puits pour les particules (pas de transport).

Malgré un comportement de type « puit » dans la matrice, une remobilisation est possible, le risque étant le plus élevé lorsque la rétention a lieu sur un sol humide et qu'un nouvel évènement pluvieux a lieu peu de temps après, c'est à dire lors de successions de pluies assez rapprochées les unes des autres. Cela peut poser problème lors de la recharge de nappes à travers le sol par exemple, lors d'irrigation répétée avec des eaux usées peu ou pas épurée – et donc contenant des particules biotiques potentiellement pathogènes (DeNovio et al., 2004).

D'un point de vue méthodologique, la cytométrie de flux s'est avérée être une technique de choix pour (i) dénombrer précisément différentes populations de particules fluorescentes présentes simultanément dans les effluents d'une colonne

de sol et (ii) évaluer la fraction de ces particules fluorescentes adsorbées à des particules naturelles du sol. Cela a permis d'obtenir des informations concernant la remobilisation de microsphères précédemment retenues ainsi que leur adsorption à des particules naturelles du sol, informations qui ont été utiles pour étayer les mécanismes de rétention proposés.

## Chapitre V

# V. Agrégation et dispersion de la fraction inférieure à 2- $\mu\text{m}$ des luvisols

Article publié dans Soil Sciences Society of America Journal (2015)

**Van den Bogaert, R.<sup>1</sup>, Labille, J.<sup>2</sup>, Cornu, S.<sup>1</sup>**

*1- INRA, UR 1119 Géochimie des Sols et des Eaux, F-13100 Aix en Provence, France.*

*2- Aix-Marseille Université, CNRS, IRD, CEREGE UMR 7330, F-13545 Aix en Provence*



## V.1. Résumé (français)

La migration des particules inférieures à 2 µm dans les pores du sol est responsable du transfert préférentiel de contaminants variés et de la différenciation texturale des luvisols. Les mécanismes d'agrégation et de dispersion des particules argileuses sont supposés avoir un rôle majeur dans ce processus de migration. Cependant, ces mécanismes ont principalement été étudiés sur des minéraux argileux purs et bien cristallisés plutôt que sur des particules d'origine pédogénétique et souvent dans des conditions physico-chimiques peu représentatives des conditions du sol. Nous avons étudié l'impact respectif du pH et de la concentration en calcium sur l'agrégation et la dispersion de particules argileuses issues d'un luvisol sous des conditions représentatives de la solution du sol. Des approches statiques et dynamiques ont été suivies pour étudier les interactions entre particules sous l'effet de changements transitoires de la physico-chimie de la solution. A partir de ces expérimentations, nous avons dressé un diagramme de phase des argiles du sol en fonction de la concentration en calcium et du pH et nous avons identifié les mécanismes associés avec la formation de ces différentes phases. Nous observons que les particules issues de sol se comportent de façon similaire aux particules modèles, en ce sens que leur comportement est influencé par le pH et la concentration en calcium. L'effet de ces deux paramètres est couplé, et favorise l'agrégation lorsque la concentration en calcium est élevée et / ou lorsque le pH est faible. Ces effets sont réversibles sur une durée de temps correspondante à celle de l'infiltration de l'eau de pluie dans les macropores, à l'exception de la dispersion des particules induite par la dilution de la solution du sol. En resituant ces mécanismes physico-chimiques par rapport à la chimie des eaux de pluie et de la solution de sols, tirées d'une revue de la littérature, nous avons établi le rôle de ces mécanismes dans le transport de particules dans l'eau circulant dans la macroporosité.

# Aggregation and Dispersion Behavior in the 0- to 2- $\mu\text{m}$ Fraction of Luvisols

**Romain Van Den Bogaert**

INRA  
UR 1119 Géochimie des Sols et des Eaux  
F-13100 Aix en Provence France

**Jérôme Labille\***

Aix-Marseille Univ.  
CNRS  
IRD  
CEREGE UMR 7330  
F-13545 Aix en Provence France

**Sophie Cornu**

INRA  
UR 1119 Géochimie des Sols et des Eaux  
F-13100 Aix en Provence France

The migration of particles smaller than 2  $\mu\text{m}$  in soil pores is responsible for the preferential transfer of various contaminants and for soil textural differentiation in Luvisols. Aggregation vs. dispersion mechanisms of clay particles are suspected to play a major role in this migration process. However, these mechanisms have mostly been studied with respect to pure and well-crystallized clay minerals rather than pedogenetic particles and have often been performed under physicochemical conditions, which are poorly representative of soil conditions. We studied the respective impacts of pH and Ca concentration on aggregation and dispersion behavior of clay particles in a Luvisol under conditions encountered in the soil solution. Both static and dynamic approaches were followed in studying particle interactions and dynamics under transient phenomena. Based on these experiments, we have drawn a phase diagram for soil clays as a function of pH and Ca concentrations and have identified mechanisms associated with the formation of these different phases. We find that soil particle behavior in suspensions is similar to that recorded for model clays in that they are driven by both pH and Ca concentrations. These two parameters are interrelated and tend to favor aggregation at higher Ca concentrations and/or lower pH. These effects are reversible over the gravitational water time scale, with the exception of dilution-induced dispersion. In situating these physicochemical mechanisms within a literature review of rainwater and soil solution chemistries, we determine the expected role of these mechanisms on the transport of particles in gravitational soil water.

Abbreviations: CCC, critical coagulation concentration;  $I$ , scattered intensity;  $q$ , wave vector; SEM, scanning electron microscopy.

Particle migration in soil is responsible for: (i) the preferential transfer of various contaminants bound to surfaces (Amrhein et al., 1993; de Jonge et al., 1998, 2004; Jacobsen et al., 1997; Laegdsmand et al., 1999; Ryan et al., 1998), notably pesticides, microbes, pathogen viruses, and heavy metals and (ii) leaching—or argilluviation—which is defined as significant particle migration (Mercier et al., 2000) from a departure upper soil E-horizon (eluviated) to an accumulation Bt-horizon (illuviated) at the subsurface at the pedogenesis time scale. The latter phenomenon is the major pedogenetic process for Acrisols, Alisols, Albeluvisols, Lixisols, Luvisols, and Solonetz formations of the World Reference Base (WRB) soil classification (Bockheim and Gennadiyev, 2000; FAO, 2006). It also serves the pedogenetic process involved in the formation of Argid of Aridosol subgroups, Molisols, Oxisol kandic groups, and Spodosol alfic subgroups of the soil taxonomy classification (Bockheim and Gennadiyev, 2000; Soil Survey Staff, 1998).

Soil Sci. Soc. Am. J.  
doi:10.2136/sssaj2013.12.0538  
Received 20 Dec. 2013.

\*Corresponding author (labille@cerge.fr).

© Soil Science Society of America, 5585 Guilford Rd., Madison WI 53711 USA  
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. Permission for printing and for reprinting the material contained herein has been obtained by the publisher.

Particle migration in soil decomposes over three stages: dispersion, transport, and fixation. Though numerous physical and physicochemical mechanisms drive these steps (Kaplan et al., 1993; Le Bissonnais, 1996; Le Bissonnais et al., 1989; Michel et al., 2010; Ryan and Elimelech, 1996; Ryan et al., 1998; Shang et al., 2008), their respective contributions are poorly understood. It is widely known that variations in aqueous environment physicochemical parameters modify interparticle forces and, thus, relative dispersion or aggregation of colloidal materials. Notably, the stability of suspended particles is closely related to particle surface charge properties, which vary depending on the ionic strength and pH of the solution, the counter-ion type, and the organic matter adsorbed on particle surfaces (Goldberg and Glaubig, 1987; Goldberg and Forster, 1990; Chorom and Rengasamy, 1995; Abend and Lagaly, 2000; Tombacz and Szekeres, 2004; Furukawa et al., 2009; Séquaris, 2010). In the case of clay particles, interactions are complicated by their lamellar morphology, resulting in the development of a permanent anionic charge on the basal surface and a variable charge (amphoteric sites) on the broken edges (Johnston and Tombacz, 2002; Tournassat et al., 2003). These particularities of clay particles result in various aggregation modes depending on the contributing surface charge (Hofmann, 1961; Van Olphen, 1977). Electrolyte and pH concentrations have an interrelated effect (Tombacz and Szekeres, 2004; Borgnino, 2013), as they simultaneously influence clay suspension behavior. The majority of these results were obtained through experiments on pure and well-crystalline clay minerals (bentonite of volcanic or hydrothermal origin, for example), which are considered here as model minerals. However, soil particles have a more complex mineralogical composition, are smaller in size, and exhibit poorer crystallinity levels and a higher number of defects, which may affect their reactivity (Goldberg and Forster, 1990; Liu et al., 1998; Elsass, 2005). Thus, the results obtained for model clays may not be directly applicable to soil minerals.

Moreover, the majority of stability experiments conducted on model clay have been performed under ionic concentration, pH, and suspended solid content conditions, which are relatively different from conditions that are typically encountered in soil solutions. Second, eluviated particles collected at the bases of soil columns or lysimeters are typically released within the first hour after a rain event (Laubel et al., 1999; Schelde et al., 2002; Majdalani et al., 2008; Vendelboe et al., 2011), which corresponds to the time scale of gravitational water infiltration. To our knowledge, this time scale and these specific physicochemical conditions have rarely been considered together in previous stability experiments. Thus, results obtained under such experimental conditions may not reflect processes that occur in soils.

The aim of the present work was to determine the contribution of physicochemical mechanisms during argilluviation processes. We thus examined (i) particle fractions smaller than 2  $\mu\text{m}$  in a Luvisol (FAO, 2007), as this soil group is orthotypic to argilluviation; (ii) physicochemical conditions encountered in soils (pH, Ca concentration, and solid content [Cornu et al., 2014]); and (iii) a duration typical of the percolation time for

gravitational water (1–5 h). The dispersion and aggregation dynamics of the soil colloids were monitored by laser diffraction. We aimed at determining (i) whether model minerals are representative of soil mineral stability; (ii) soil suspension stability levels following a rain event; and (iii) proposing fate scenarios for clay particles driven by physicochemical mechanisms within typical soils undergoing argilluviation.

## MATERIALS AND METHODS

### Studied Material

The studied soil fraction (smaller than 2  $\mu\text{m}$ ), which is hereafter called *lutum* (Stichting voor Bodemkaartering, 1965), was extracted from a Luvisol E-horizon that was already used for soil column experiments by Cornu et al. (2014). This fraction is composed mainly of smectite illite, kaolinite, chlorite, and quartz (Cornu et al., 2014).

To extract a fraction smaller than 2  $\mu\text{m}$ , 50 g of soil was dispersed in 1 L of ultrapure water and sonicated for 20 min at 47 kHz and 35 W. Labile organic matter was then oxidized through the addition of 40 mL of  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) and after subsequent heating of the suspension at 60°C for 12 h. The suspension was then  $\text{Na}^+$  exchanged with NaCl (1 mol  $\text{L}^{-1}$ ) at pH = 7 for further dispersion (Lagaly, 2006). The salt surplus was eliminated through several phases of ultrapure water rinsing until the conductivity of the Na-suspension was lower than 5  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . The suspension was then left to sediment of 20.5 h at 20°C in accordance with Stokes law, and the size fraction smaller than 2  $\mu\text{m}$  was recovered from the uppermost 20 cm of the suspension. The obtained Na-suspension was then freeze-dried and stored for further testing. This fraction contained 3.18% of organic C and exhibited a bulk cation-exchange capacity (CEC) level of 41.1  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$  and an average single platelet size of  $0.114 \pm 0.1 \mu\text{m}$  as measured by transmission electron microscopy.

Sodium and Ca-suspensions were used in this study. The Na-suspensions were prepared through the simple redispersion of original Na-material in ultrapure water, followed by 12 h of agitation and 20 min of sonication at 47 kHz and 35 W. The Ca-suspensions were prepared by exchanging the Na-suspension with  $10^{-1}$  M  $\text{CaCl}_2$  under agitation conditions for 24 h and through the elimination of salt surplus as previously described. Both Na- and Ca-suspensions were prepared at 300  $\text{mg L}^{-1}$ , a relevant solid content regarding soil solution (Cornu et al., 2014), and were used within 10 d.

### Characterization of *Lutum* Suspensions at a Stationary State

The Na- and Ca-suspensions were set under different pH or Ca concentration conditions through either the addition of NaOH or HCl solutions at  $10^{-1}$  or  $10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$  or by adding  $\text{CaCl}_2$  solutions at  $10^{-2}$  up to 1 mol  $\text{L}^{-1}$ . The suspensions were then stirred for at least 12 h to reach a stationary state.

## Critical Coagulation Concentration

The critical coagulation concentration (CCC) of the Na-suspension was assessed for 100 mL Na-suspensions with pH levels of 4.4, 5.9, and 6.6 (Table 1). The particle and aggregate sizes were measured under stirring conditions at 15-s intervals over the course of the experiment via laser diffraction (MasterSizer 3000, Malvern Instruments). Calcium chloride increments ranging between  $10^{-5}$  and  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> were added every 5 min. The CCC value was defined as the Ca concentration range at which the aggregate size jump occurred.

## Electrophoretic Mobility

The electrophoretic mobility of particles in the Ca- and Na-suspensions was measured as a function of pH and Ca concentrations (Table 1) via laser Doppler velocimetry light scattering (ZetaSizer Nano ZS, Malvern Instruments). Triplicate measurements were performed.

## X-ray Diffraction

Tactoids that formed in Ca-suspensions under different Ca concentrations (Table 1) were analyzed by X-ray diffraction (XRD, PANalytical X'PERT PRO X-ray apparatus with Co radiation) to determine the relative stacking of clay sheets. The analyzed suspensions were centrifuged at 48,400 *g* for 20 min. The pellets obtained were homogenized by mechanical shaking and then thinly spread over cleaned silicon, zero-background plates. After overnight drying under ambient atmosphere conditions, the orientated preparations were analyzed via XRD within a scanning range of  $3^\circ < 2\theta < 12^\circ$  and over a counting time of 16.5 s per step at steps of  $0.05^\circ 2\theta$ .

## Cryogenic Scanning Electron Microscopy

The structural arrangement of the aggregated particles was assessed by cryogenic scanning electron microscopy (SEM XL series Philips XL 30S FEG apparatus). Calcium-suspensions equilibrated at different Ca concentrations ( $6 \times 10^{-4}$  and  $6 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) and pH levels (4 and 8) (Table 1) were left to sediment and were then analyzed. Sediment drops were placed on an Al holder and then instantly frozen in pasty N ( $-210^\circ\text{C}$ ) (Brisset, 2012). Before imaging, drops were held in the cryogenic stage at  $-90^\circ\text{C}$  under high-vacuum conditions for approximately 1 h and 30 min to allow ice to sublimate and reveal particle arrangements.

## Aggregation and Dispersion Induced by pH or Calcium Concentration Modifications

To assess the impact of abrupt pH modifications or Ca concentration decline on Luvisol *lutum* aggregation or dispersion kinetics, batch experiments were conducted on the Ca-suspension. The experiments were carried in a 100-mL closed reactor, which was thermoregulated at  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$  under N flux and gentle magnetic stirring conditions. A standard pH electrode was added to the reactor. The reactor was connected to the measuring cell of the Malvern laser particle sizer (Mastersizer MS3000, Malvern Instruments) under the recycling mode and at a constant flow rate ( $44 \text{ mL min}^{-1}$ ). The volume weighted particle-size distribution and pH levels were recorded at 10-s intervals over the course of the experiment. To express the time evolution of particle-size distribution, the cumulative percentage of particles smaller than  $2 \mu\text{m}$ , hereafter called %*P* <  $2 \mu\text{m}$ , and Dv50 median size were used as indicators. To access structural information in the clay aggregates, the scattered intensity (*I*) as a function of the wave vector (*q*) was also studied (Guan et al., 1998; Lambert et al., 2000; Thill et al., 2001) based on a selection of representative measurements.

## pH Changes at Given Calcium Concentrations

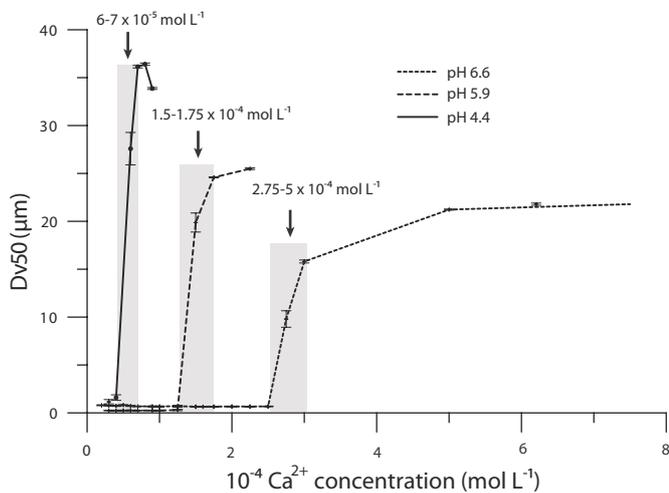
The experiments were performed under three initial conditions: 100 mL of Ca-suspension at  $300 \text{ mg L}^{-1}$  with a natural pH value of 5.9 were adjusted to Ca concentrations of  $1.3 \times 10^{-5}$ ,  $3.2 \times 10^{-4}$ , and  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> (Table 1), which are hereafter, respectively referred to as  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ , and  $10^{-3}$  Ca<sup>2+</sup>. These concentrations were chosen based on their representativeness of concentrations encountered in rain ( $10^{-5}$ – $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) (Chorover et al., 1994; Sanusi et al., 1996; Négrel and Roy, 1998; Ranger et al., 2001, 2007; Bertrand et al., 2008; Ladouche et al., 2009) and

**Table 1. Main physicochemical experimental conditions.**

| Experiment                                     | Material     | Solid                             |  | Electrolyte   |                      |
|--|--------------|-----------------------------------|--|---|----------------------|
|  |              | Solid concentration in suspension | Ca <sup>2+</sup> concentration                             | Ca <sup>2+</sup> concentration                            | pH                   |
|  |              | mg L <sup>-1</sup>                | mol L <sup>-1</sup>  | mol L <sup>-1</sup>                                       | pH unit              |
| Zeta potential                                 | Ca-particles | 300                               | 0 to $10^{-2}$   |   | 3 to 8.5             |
|  | Na-particles | 300                               | 0  |   | $5.9 \pm 0.3$        |
| XRD  | Na-particles | ND                                | 0 to $10^{-2}$   |   | $5.9 \pm 0.3$        |
| CCC†   | Na-particles | 100                               | 0 up to the CCC  |   | 4.4                  |
|  |              |                                   |  |   | $5.9 \pm 0.3$        |
|  |              |                                   |  |   | 6.6                  |
| SEM‡   | Ca-particles | 300                               | $5.9 \times 10^{-5}$                                       |   | 8                    |
|  |              |                                   | $6.2 \times 10^{-4}$                                       |   | 4                    |
| TEM  | Na-particles | 300                               | less than $10^{-6}$  |   | $5.9 \pm 0.3$        |
|  |              |                                   | $10^{-5}$ Ca <sup>2+</sup> : $1.3 \pm 0.2 \times 10^{-5}$  |   | 4.5, 5.1, 7.9        |
|  |              |                                   |  | $10^{-4}$ Ca <sup>2+</sup> : $3.2 \pm 0.5 \times 10^{-4}$ |                      |
| pH modification with constant Ca <sup>2+</sup> | Ca-particles | 300                               | $10^{-3}$ Ca <sup>2+</sup> : $1.1 \pm 0.14 \times 10^{-3}$ |   | 4.3, 5, 7.1, and 7.5 |
|  |              |                                   | $6.2 \times 10^{-5}$                                       |   | 4.3                  |
|  |              |                                   |  |   | 5                    |
| Ca <sup>2+</sup> modification with constant pH | Ca-particles | 300                               |  |   | 6.4                  |
|  |              |                                   |  |   | 7.6                  |
|  |              |                                   |  |   |                      |

† CCC, critical coagulation concentration.

‡ SEM, scanning electron microscopy.

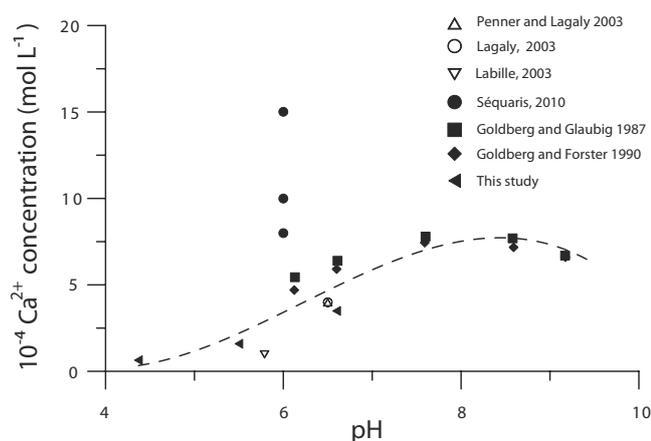


**Fig. 1.** Dv50 as a function of Ca concentration. The Dv50 value was recorded 5 min after each Ca increment. Gray rectangles represent the critical coagulation concentration range.

in lysimeter-sample soil water ( $10^{-5}$ – $10^{-3}$  mol L $^{-1}$ ) (Howitt and Pawluk, 1985; Swistock et al., 1990; Johnson, 1995; Marques et al., 1996; Gallet and Keller, 1999; Ranger et al., 2001; Citeau et al., 2003; Ranger et al., 1993; Vrbek, 2005; Ranger et al., 2007; Löhner and Cox, 2012; Watmough et al., 2013; SOERE ACBB, unpublished data, 2014). At  $t_0$ , the pH was quickly adjusted from 5.9 to approximately 4, 5, 7, or 8 (typical pH values in soils) through the addition of either NaOH or HCl.

### Calcium Concentration Dilution at Given pH Levels

In this experiment, 10 mL of 3 g L $^{-1}$  Ca-suspension were prepared in  $6.2 \times 10^{-4}$  mol L $^{-1}$  CaCl $_2$  at pH levels ranging from 4 to 8 (Table 1) and then left to equilibrate overnight. At  $t_0$ , these suspensions were diluted 10 times by adding 90 mL of ultrapure water that had been previously adjusted to the corresponding pH values. This dilution ratio mimics soil water dilution characteristics caused by rainwater events.



**Fig. 2.** Critical coagulation concentration as a function of pH for a CaCl $_2$  electrolyte and solid concentration lower than 0.7 g L $^{-1}$ . Open shapes denote model clays and filled shapes denote soil clays. The dotted line represents a model fit.

## RESULTS

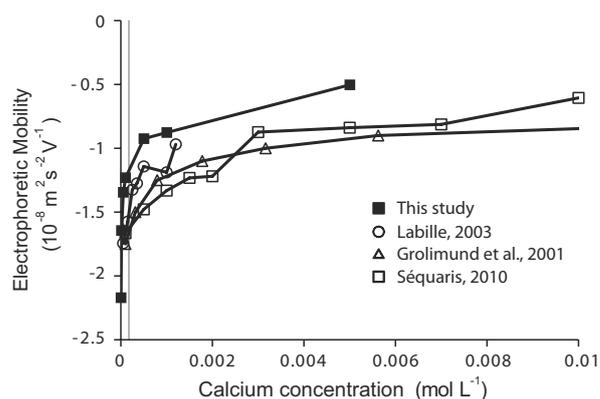
### Characterizations of Suspensions at the Stationary State

#### Critical Coagulation Concentration

Increasing the Ca concentration of the solution resulted in clay aggregation in the suspension once the CCC was reached. When the pH level decreased from 6.6 to 4.4, the CCC decreased from 2 to  $5 \times 10^{-4}$  to  $6$  to  $7 \times 10^{-5}$  mol L $^{-1}$ , and the aggregate size above the CCC threshold increased from approximately 20 to 35  $\mu$ m (Fig. 1). These CCC values were compared to data from literature that examined either model (Penner and Lagaly, 2000; Labille, 2003; Lagaly and Ziesmer, 2003) or soil smectite (Goldberg and Glaubig, 1987; Goldberg and Forster, 1990; Séquaris, 2010) and which studied low clay concentrations ( $<0.7$  g L $^{-1}$ ), as Labille (2003) and Penner and Lagaly (2000) demonstrated that the CCC values increase with solid concentration. No data on pH levels less than 5 were found in the literature (Fig. 2). With the exception of the work by Séquaris (2010), the CCC values follow a growing trend of increasing pH for all materials considered. No clear distinction was found between model and soil smectite in relation to their respective CCC values in the pH domain considered.

#### Electrophoretic Mobility

The electrophoretic mobility of the Ca-suspensions at soil pH ( $5.9 \pm 0.3$ ) first increased abruptly from  $-2.17$  to  $-0.92 \times 10^{-8}$  m $^2$  s $^{-2}$  V $^{-1}$  while the electrolyte Ca concentration increased from 0 to  $5 \times 10^{-4}$  mol L $^{-1}$ , crossing the CCC, and then increased moderately up to  $-0.5 \times 10^{-8}$  m $^2$  s $^{-2}$  V $^{-1}$  at  $5 \times 10^{-3}$  mol L $^{-1}$  (Fig. 3). The same trend was observed by Labille (2003) for model smectite and by Grolimund et al. (2001) and Séquaris (2010) for soil clays (Fig. 3), though a slightly higher degree of electrophoretic mobility was measured at the plateau for the present clay. Again, only slight differences were observed between soil and model smectites.



**Fig. 3.** Electrophoretic mobility of Ca-smectite suspensions at a stationary state as a function of Ca concentration. Filled shapes denote data obtained through this study for a suspension at soil-pH ( $5.9 \pm 0.3$ ). The critical coagulation concentration measured at the same pH level is denoted by the gray line. Open shapes denote literature data for model or soil smectite at  $5.7 < \text{pH} < 6$  (Circle: Labille, 2003 for model montmorillonite; triangle: Grolimund et al., 2001 for soil particles; square: Séquaris, 2010 for soil particles).

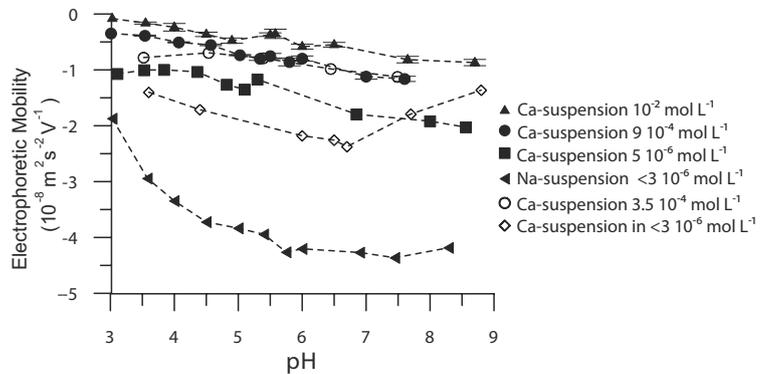
The electrophoretic mobility of the clay particles in the Na-suspension increased significantly when the pH level dropped from 6 to 3, and no measurable effect was observed when the pH level increased (Fig. 4). This trend was less significant for Ca-suspensions, as the electrophoretic mobility value already ranged between more neutral values from  $-2$  to  $-0.1 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ V}^{-1}$ . A slight increase in the value of electrophoretic mobility was observed when the  $\text{CaCl}_2$  concentration increased from  $5 \times 10^{-6}$  to  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Meanwhile, the global charge of the Ca-clay particles remained negative over the whole range of  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations and pH levels tested. This confirms that (i) the divalent cation sorption level at the clay surface partially neutralizes the permanent negative structural charge expressed at the basal plane (Avena and De Pauli, 1998; Lagaly, 2006; Tournassat et al., 2011) and (ii) that amphoteric edges compose a small proportion of the clay in terms of the surface (1%) (Sondi et al., 1997) and total charge (5–27%) (Anderson and Sposito, 1991; Wanner et al., 1994; Tournassat et al., 2003; Lagaly, 2006) of the dominant negative structural charge. The small collection of available studies that examined comparable experimental conditions (Chorom and Rengasamy, 1995; Kjaergaard et al., 2004) provide comparable electrophoretic mobility values and evolution trends (Fig. 4) regardless of whether the clay origin studied was either hydrothermal or pedogenetic.

### State of Aggregation at the Stationary State

The state of aggregation of the suspension was measured at a stationary state, that is, after 12 h of equilibration, for different Ca concentrations and pH levels. As expected, the  $Dv_{50}$  increased abruptly, passing the CCC value and reaching 6- to 7-fold higher at  $10^{-4}$  ( $10 \mu\text{m}$ ) than at  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$  ( $1.5 \mu\text{m}$ ) (Fig. 5a). As the salt concentration continued to increase, the  $Dv_{50}$  finally leveled at approximately  $12 \mu\text{m}$ . The opposite trend was observed for  $\%P < 2 \mu\text{m}$  (Fig. 5a) but with no difference found between the two highest Ca concentrations. In addition, the particle-size distributions obtained for the three Ca concentrations exhibited a bimodal distribution (Fig. 5b). At  $10^{-5} \text{ Ca}^{2+}$ , the first mode was centered on  $0.7 \mu\text{m}$  and the second centered on  $3 \mu\text{m}$ , with both populations exhibiting approximately the same volume proportion. At higher Ca concentrations, the  $0.7 \mu\text{m}$  population remained only to a minor extent, while the larger population had grown both in proportion and size, centering on  $10 \mu\text{m}$  and  $15 \mu\text{m}$  at  $10^{-4} \text{ Ca}^{2+}$  and  $10^{-3} \text{ Ca}^{2+}$ , respectively. Such an evolution with salt concentrations is characteristic of aggregation mechanisms induced by salt, which incorporates the smallest particles into larger aggregates.

### X-Ray Diffraction Patterns

The XRD-patterns obtained for the particles of Na-suspensions equilibrated with Ca at different concentrations showed a change in smectite peak levels from approximately  $12.5$  to  $14.5 \text{ \AA}$  under increasing Ca concentration conditions (Fig. 6). This was related to cation exchange in the interlayer space from a single water layer smectite (standard  $d_{001}$  peak at  $12.3$ – $12.8 \text{ \AA}$ ) to

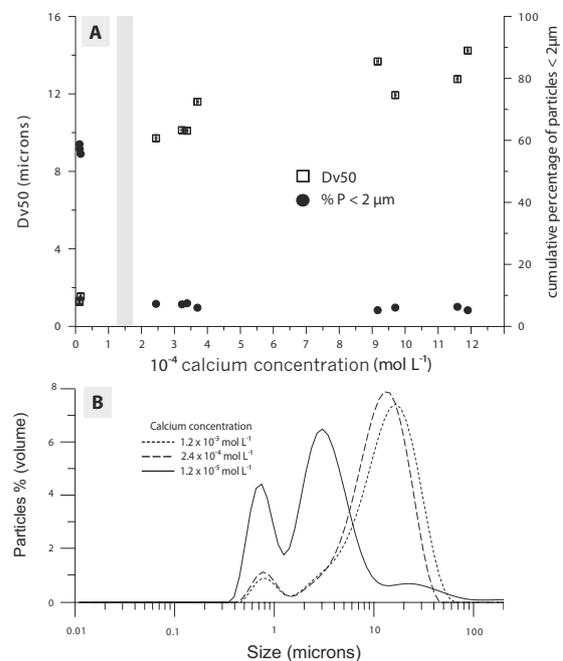


**Fig. 4.** Electrophoretic mobility of suspensions as a function of pH, electrolyte background, and clay interlayer space cation. Filled shapes denote data from this study, while open shapes denote data from the literature (circle: soil Ca-smectite in  $3.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$  by Kjaergaard et al., 2004; square: model Ca-smectite in distilled water by Chorom and Rengasamy, 1995).

a double water layer smectite (standard  $d_{001}$  peak at  $14.8$ – $15.8 \text{ \AA}$ ) (Hubert, 2008), which correspond with the effective exchange of  $\text{Na}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$ , respectively. From the deconvolution of this smectite diffraction peak (Fityk-software; Wojdyr, 2010), we estimated the relative proportion of Ca-exchanged smectite for the different Ca concentrations. This proportion increased logarithmically with the Ca concentration (Fig. 7). In addition, the  $d_{001}$  peak for the Ca-exchanged smectite appeared to be considerably better defined than that of the original Na-smectite. This signifies a longer coherent domain in the basal plane in the former case.

### Structural Arrangement of Clay Particles

The structural arrangement of clay particles at the micrometric scale obtained at pH 8,  $[\text{Ca}^{2+}] = 5.9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , and



**Fig. 5.** Aggregate and particle size distribution of suspensions at a stationary state at  $\text{pH } 5.9 \pm 0.3$ : (a)  $Dv_{50}$  and  $\%P < 2 \mu\text{m}$  as a function of Ca concentration. The critical coagulation concentration at the same pH value is reported as a gray rectangle. (b) Particle size distribution for three Ca concentrations.

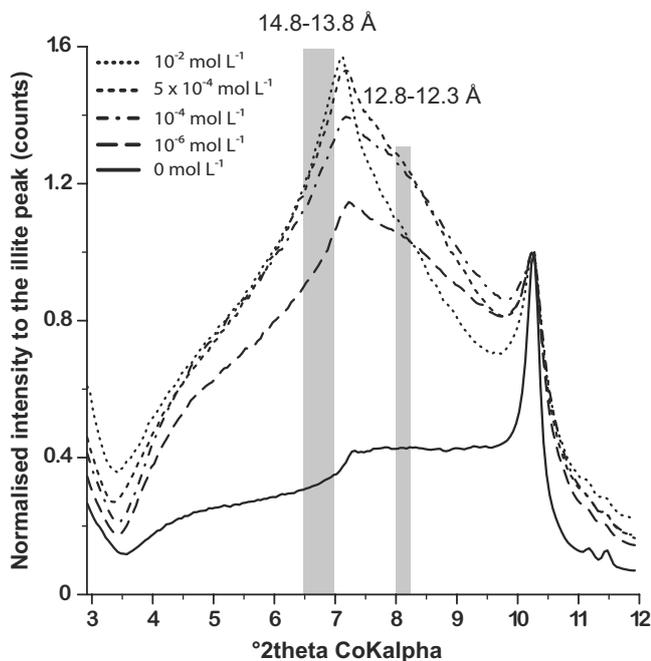


Fig. 6. X-ray diffraction-pattern obtained for Na-suspensions equilibrated with different Ca-electrolyte concentrations. X-ray diffraction patterns were normalized to the illite peak. Gray rectangles represent the d range for Na-smectite and Ca-smectites drawn from the literature.

pH 4,  $[Ca^{2+}] = 6.2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , respectively, are presented in the cryo-SEM micrographs shown in Fig. 8. In both cases, clay deposits exhibit comparable structures in which compact submicrometric units are connected, forming a loose and three-dimension network at the larger scale (Fig. 8). No significant distinction could be made at this scale of observation with respect to pH and Ca levels.

### Aggregation and Dispersion Kinetics Induced by pH and/or Calcium Modification Change in pH at a Given Calcium Concentration

For all of the initial Ca concentrations considered, base additions increased  $\%P < 2 \mu\text{m}$  levels and decreased  $Dv_{50}$  levels,

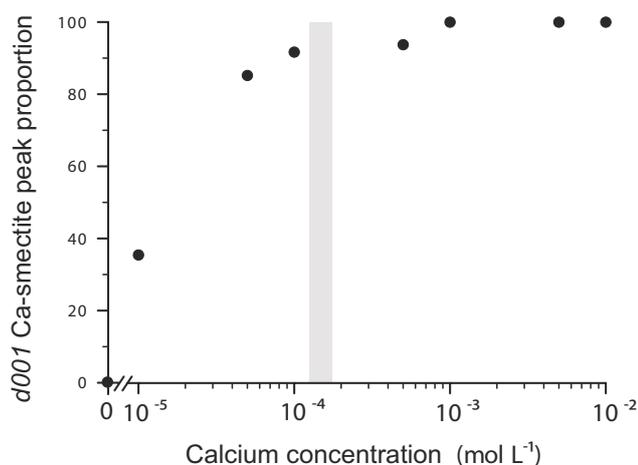


Fig. 7. Relative intensity of the  $d_{001}$  Ca-smectite peak as a function of Ca concentration. The critical coagulation concentration at soil-pH ( $5.9 \pm 0.3$ ) is reported as a gray rectangle.

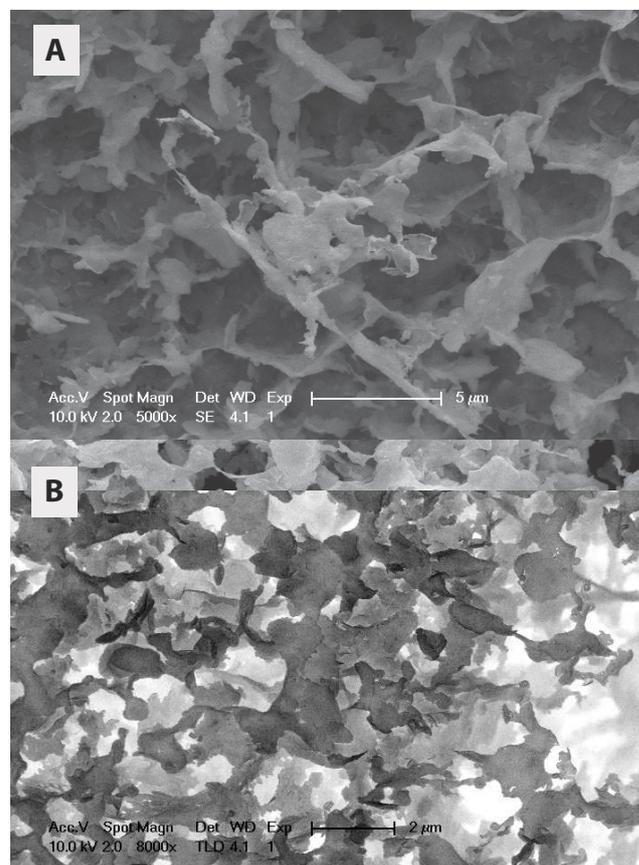


Fig. 8. Scanning electron microscopy photographs of the Ca-suspension observed at the cryogenic stage: (a) pH 8 and  $[Ca^{2+}] = 5.9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  and (b) pH 4 and  $[Ca^{2+}] = 6.2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

and the opposite trends were observed for acidification (Fig. 9). However, the amplitude of size modifications caused by pH perturbations was found to be a function of the initial Ca concentration. The acidic-induced aggregation was especially marked at the lowest  $Ca^{2+}$  concentration ( $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), while the basic-induced dispersion was clearer at  $10^{-4} Ca^{2+}$ . At the highest  $Ca^{2+}$  concentration ( $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ), acidic and basic perturbations were “inhibited” by high initial Ca concentrations with the exception of further aggregation trend observed at the 4.3 pH level.

Aggregation and dispersion kinetic processes generally followed two successive phases: (i) a high aggregation or dispersion rate within the first minutes followed by (ii) a partial reversal toward a steady state plateau in the case of prior aggregation or toward a direct plateau in the case of dispersion (Fig. 9). Indeed, the rapid aggregation trend achieved in the first phase resulted in the formation of unstable aggregates with regards to shearing forces, which were subsequently broken in reaching a steady state. This transitory phenomenon was observed by Labille et al. (2003) in relation to the rapid aggregation of clay by polysaccharides. The final aggregation states obtained after 1 h of monitoring were compared to the values obtained at the stationary state with  $6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} Ca^{2+}$  (Fig. 10). At pH = 4, the stationary state was comparable to the 1 h states for both  $10^{-3}$  and  $10^{-4} Ca^{2+}$ , while at pH = 7.5, the stationary state was only comparable to the 1 h state for  $10^{-4} M Ca^{2+}$ . This suggests that under

these conditions, due to a favoring of aggregation or dispersion, respectively, the stationary state will be reached within 1 h. However, under more balanced conditions, that is, pH 5 to 7, aggregates remaining after 1 h are larger than those obtained after the 12-h equilibration period.

### Dilution of the $\text{Ca}^{2+}$ Concentration at a Given pH

The abrupt decrease in Ca concentration from  $6.2 \times 10^{-4}$  to  $6.2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  with the dilution of concentrated *lutum* suspensions with pure water content adjusted at targeted pH levels (Table 1) did not induce a significant change in the Dv50 level for the four pH values tested (Fig. 11). The slight variations observed during the first minutes of the test are attributable to rapid pH equilibration between the diluting solution and the concentrated *lutum* suspension; the pH of this latter material after overnight equilibration deviated slightly. The evolution of  $\%P < 2 \mu\text{m}$  was also nearly negligible except at a pH level of 8, during which an increase from 40% to more than 60% was recorded after 6 h.

### Structural Arrangement of Clay Particles Analyzed by Static Light Scattering

In the log/log plot of the scattered intensity as a function of the wave vector (Fig. 12), an inflection point is observed at  $q = 5.17 \mu\text{m}^{-1}$ . This implies the coexistence of two distinct structures both below and above the corresponding scale of  $0.6 \mu\text{m}$ . We attribute this characteristic size to that of elementary tactoids, as it coincides well with the initial fractionation of particles smaller than  $2 \mu\text{m}$ . At larger  $q$  values ( $5.17 < q < 9.47 \mu\text{m}^{-1}$ ), Ca-particles were more compact and characterized by an  $I(q)$  slope of 2.7, while the slope was found to be 2.3 for Na-particles. At smaller  $q$  values (Guinier plateau  $< q < 5.17 \mu\text{m}^{-1}$ ), a long, linear domain was present for Ca-particles, denoting a fractal structure. The slope of this domain (i.e., the fractal dimension) was  $2.1 \pm 0.15$  and exhibited no evident variation regardless of the Ca concentration or pH level considered. The inflection to the Guinier plateau observed at smaller wave vectors characterizes the maximum aggregate size and is in good agreement with the laser diffraction interpretations presented in Fig. 9.

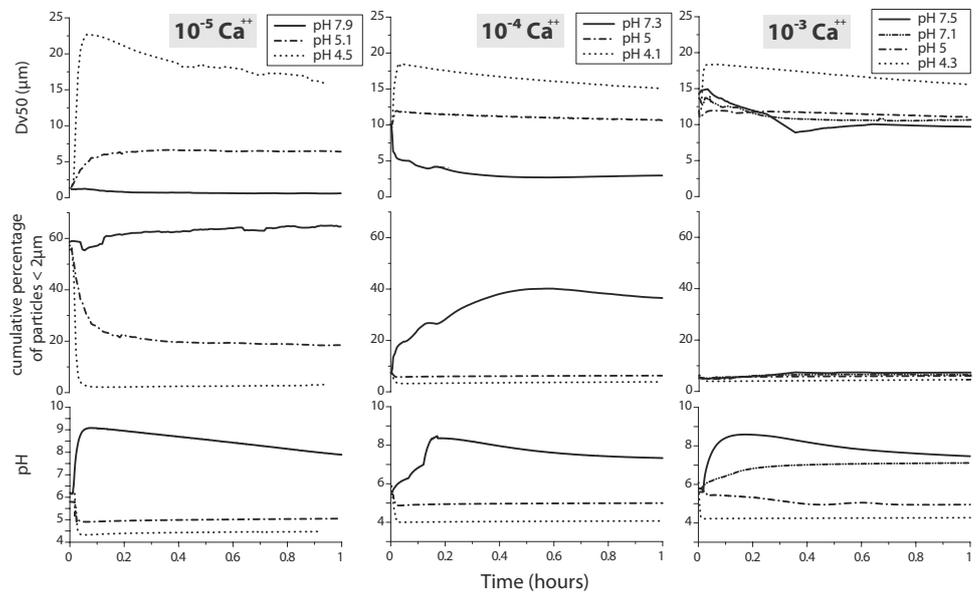


Fig. 9. Dv50,  $\%P < 2 \mu\text{m}$  and pH evolution as a function of time for the three Ca concentrations. pH perturbations were applied at a time equal to zero.

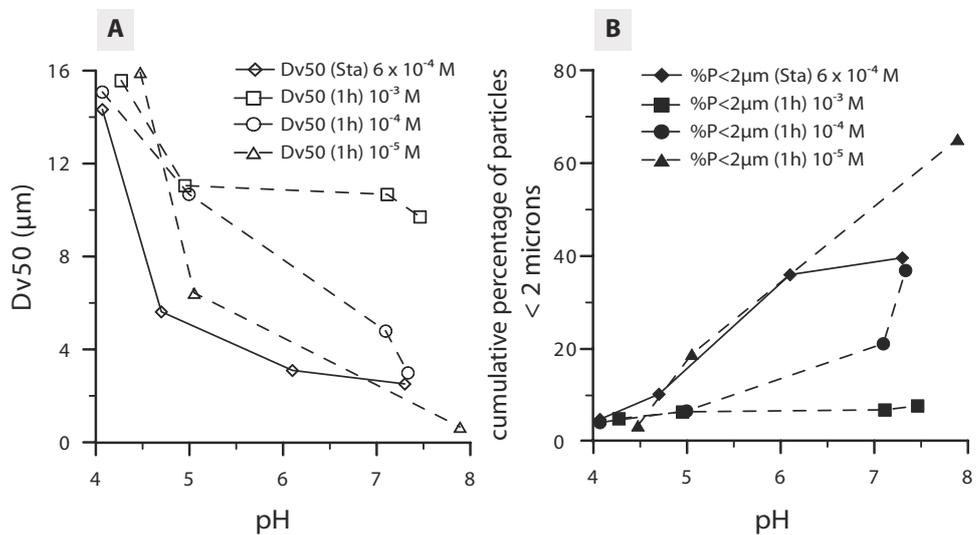


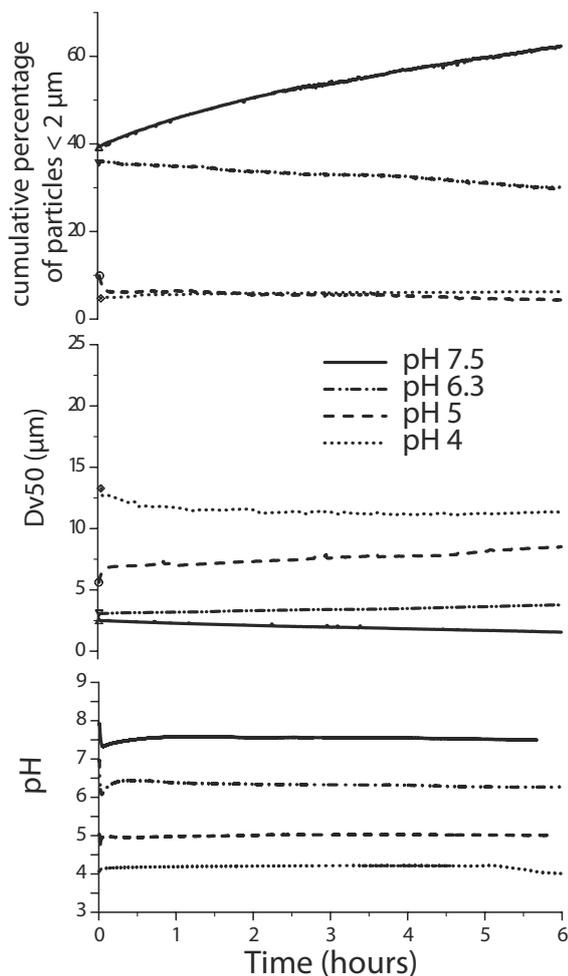
Fig. 10. Dv50 and  $\%P < 2 \mu\text{m}$  of the Ca-suspensions as a function of pH and  $\text{CaCl}_2$  background at stationary state (Sta) and an hour (1 h) after pH perturbation.

## DISCUSSION

### Phase Diagram as a Function of Calcium and pH

Effects of pH and Ca concentration on clay particles stability remain difficult to dissociate among the various colloidal dynamics of clay particles, even when their respective actions can be clearly distinguished from a conceptual point of view. It is widely assumed, based on works examining model smectite, that pH controls interactions due to the protonation of clay edges while Ca as interlayer counterion shapes interactions between clay faces. Our experiments show that both Ca concentrations and pH levels have an interrelated effect on soil *lutum* dispersion and aggregation.

In combining the literature data with our experimental results, we proposed the following phase diagram for Luvisol *lutum* as a function of pH and Ca concentrations (Fig. 13a). This diagram aims to more effectively specify the effects of the two pa-

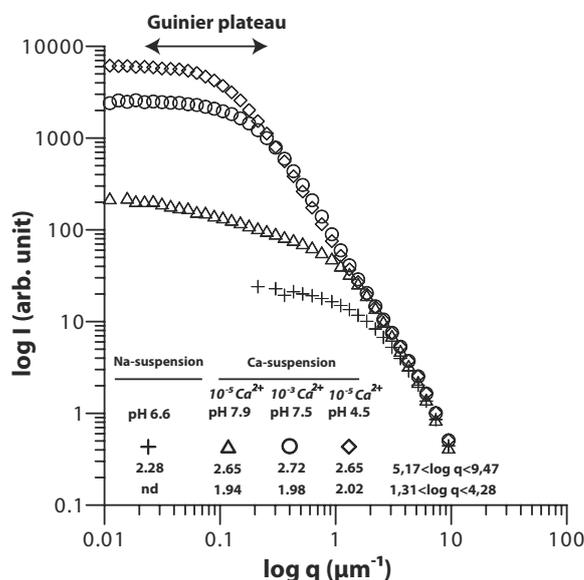


**Fig. 11.** Dv50 and %P < 2 μm evolution after suspension dilution at the stationary state and under three different initial pH levels.

rameters on the expected behavior of clay particles under conditions relevant to soil pore water. The pH level of edge zero-charge ( $\text{pH}_{\text{PZC edge}}$ ) is a crucial characteristic as it determines the extent of protonation in clay edges as a function of pH. The median value ( $\text{pH}_{\text{PZC edge}} = 6.5$ ) and third quartile were calculated from literature results for approximately 2:1 clay minerals and are reported in Fig. 13 (Heath and Tadros, 1983; Brandenburg and Lagaly, 1988; Lagaly, 1989; Permien and Lagaly, 1994; Avena and De Pauli, 1998; Benna et al., 1999; Wanner et al., 1994; Keren and Sparks, 1995; Manning and Goldberg, 1996; Thomas et al., 1999; Durán et al., 2000; Tombacz and Szekeres, 2004; Delhorme et al., 2010). The clay aggregate formation is thus balanced according to both the CCC and  $\text{pH}_{\text{PZC edge}}$  thresholds.

For all of the tested Ca concentrations, at pH levels of 5 and 4, particles exist in an aggregated state as shown in Fig. 9 and 10. This is in agreement with results from the literature (Van Olphen, 1977; Hesterberg and Page, 1990; Gu and Doner, 1992; Durán et al., 2000) and shows that at  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC edge}}$ , edges protonation enhances the electrostatic attraction between clay platelets and produces an aggregated state irrespective of the Ca concentration tested.

At pH levels higher than seven, which are most likely higher than the  $\text{pH}_{\text{PZC edge}}$ , the aggregation state depends on the Ca



**Fig. 12.** Scattered intensity ( $I$ ) as a function of the wave vector ( $q$ ) for Na- and Ca-suspensions at different Ca concentrations and 1 h after pH perturbation. The slope of the linear portion of the ( $\log I$ ) vs. ( $\log q$ ) plot is correlated with aggregate compactness (fractal domain).

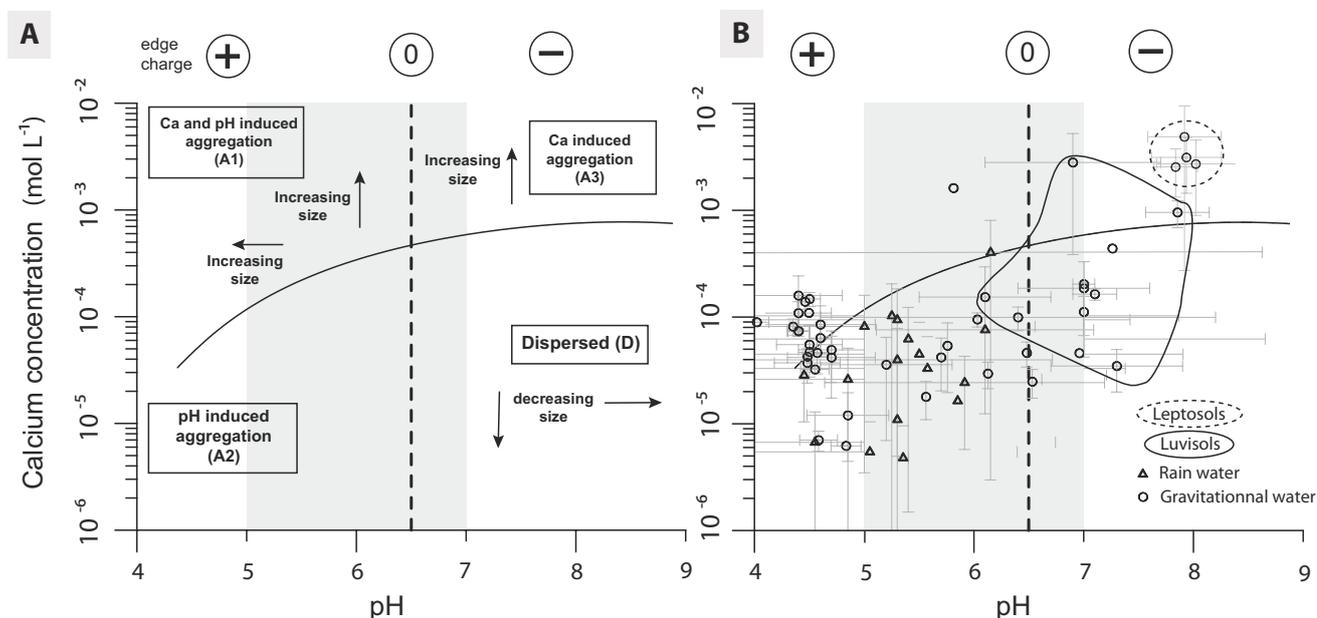
concentration background (Fig. 10). Increasing the Ca concentration led to an abrupt increase in electrophoretic mobility (Fig. 3), suggesting that decreased electrostatic repulsions are the driving force behind particle aggregation above the CCC.

Moreover, the aggregation was certainly enhanced by the divalent properties of interlayer counterion  $\text{Ca}^{2+}$ , which favors face-face clay sheet stacking (Hunter, 1981; Kinsela et al., 2010; Kjaergaard et al., 2004; Lagaly, 2006; Séquaris, 2010). The presence of this arrangement is confirmed by the stronger definition of the  $d001$  Ca-smectite diffraction peak (Fig. 6 and 7) compared to the Na-smectite and by the more compact structure of Ca-tactoids revealed by static light scattering (Fig. 12).

At scales larger than the tactoid, static light scattering and cryo-SEM levels (Fig. 8) indicate a fractal and looser aggregate structure that assembles dense elementary tactoids. This suggests that aggregates are composed of 0.6-μm tactoids and that the internal structure of the latter was not significantly modified by subsequent aggregation dynamics induced by the change in solution chemistry. No evident structural distinction could be made at these two scales between aggregates induced by acid pH and aggregates induced by Ca.

### Aggregation State Dynamics and Reversibility

Calcium and pH concentrations may have cumulative and competing effects on the dispersion vs. aggregation tendencies of the *lutum* suspension. The balance of these effects heavily drives the kinetics and potential reversibility of mechanisms involved. The aggregation kinetics at Ca concentrations of >CCC or pH levels of <5 were quite rapid (i.e., 10 min) (Fig. 1 and 9) and reflect so-called processes of fast coagulation (Missana and Adell, 2000; Kjaergaard et al., 2004; Furukawa et al., 2009; Séquaris,



**Fig. 13.** Phase diagram for Ca-suspension as a function of pH and Ca concentration. The solid line represents the critical coagulation concentration (CCC) as a function of pH. The dotted line represents the median value of the  $\text{pH}_{\text{PZC edges}}$ , and the gray rectangle represents the first and third quartiles of the  $\text{pH}_{\text{PZC edges}}$ . (a) Particle association type as a function of pH and Ca concentration. (b) Rainwater and gravitational water chemistry values drawn from the literature.

2010). Such a time scale is compatible with the persistence time of gravitational water in soil.

The aggregate redispersion induced by increasing pH in  $10^{-4}$   $\text{Ca}^{2+}$  suspensions was achieved within a similar time scale (Fig. 9), indicating relatively good reversibility in the aggregation state obtained under this condition. Indeed, under such intermediate Ca concentrations, the pH change shifts the system to below the CCC ( $\text{CCC}_{\text{pH } 6.6} = 2.75 - 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ , Fig. 1), which allows the aggregates to redisperse. However, reversibility was not observed systematically. Whereas the drastic decrease in Ca concentrations from  $6.2 \times 10^{-4}$  to  $6.2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  induced redispersion only at the highest level of pH (7.5) tested (Fig. 10), final Ca concentrations fell below the CCC threshold at pH levels of 5 and 6 as well (Fig. 1). The non-redispersion of clay aggregates at these two latter pH levels despite the occurrence of diffuse double layer expansion suggests partial irreversibility in the aggregation induced by Ca, at least with respect to the 6-h time scale of this experiment. This is attributable to the high affinity of Ca cation on the clay surface and the shared position of two neighbor faces. Both of these characteristics likely limit divalent cation mobility (Tournassat et al., 2003). Only the most basic condition tested (pH 7.5) was able to balance and overcome attractive interparticle forces induced by Ca. Finally, at the highest Ca concentration tested,  $10^{-3} \text{ Ca}^{2+}$  (Fig. 9), the pH effect became minor and negligible with respect to that of the aggregating Ca. Only the most acidic pH perturbation (i.e., pH 4.3) induced even further aggregation due to the presence of increased interparticle attraction. For all of the higher pH conditions tested, the system remained “buffered” and aggregated by high Ca concentrations.

### Implications for Particle Migration in Soils

In relating these results to soil solution chemistry and deducing their potential implications for the physical chemistry of particle migration in soil pores, we compiled Ca concentrations and pH values of soil water sampled by lysimeters provided in the existing literature (Howitt and Pawluk, 1985; Swistock et al., 1990; Johnson, 1995; Marques et al., 1996; Gallet and Keller, 1999; Ranger et al., 2001; Citeau et al., 2003; Ranger et al., 1993; Vrbeek, 2005; Ranger et al., 2007; Löhr and Cox, 2012; Watmough et al., 2013; SOERE ACBB, unpublished data, 2014). Rainwater monitoring values were also gathered (Fig. 13b) (Chorover et al., 1994; Sanusi et al., 1996; Négrel and Roy, 1998; Ranger et al., 2001, 2007; Bertrand et al., 2008; Ladouche et al., 2009; SOERE ACBB, unpublished data, 2014). These pH and Ca concentration data are drawn from California (Chorover et al., 1994) and from various sites throughout France (Bertrand et al., 2008; Ladouche et al., 2009; Négrel and Roy, 1998; Ranger et al., 2007, 2001; Sanusi et al., 1996; SOERE ACBB unpublished data, 2014). The pH values range from 4.8 to 6.1, while Ca concentrations range from  $10^{-6}$  to  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , with seasonal variability values typically being higher than spatial variability levels.

While rainwater appears to be too acidic to disperse aggregated soil particles based on physicochemical reactions as shown in Fig. 13b, it may mobilize particles via physical mechanisms (splash effect, shear force, etc.).

Water sampled from lysimeters exhibited a greater range of pH than rainwater, illustrating soil type chemistry variations. Luvisol gravitational water is globally located in the dispersed section of the phase diagram (Fig. 13b). Preexisting aggregates must therefore be fragile, likely undergoing mobilization within percolating water. In acidic soils (pH < 5), the composition of

gravitational soil water is positioned in the aggregated section of the diagram due to protonated clay sheet edges, suggesting the development of a *lutum* that is initially heavily aggregated. According to our data (Fig. 9) and literature (Fig. 13b), aggregate dispersion through an increase of pH to higher than 7, is not likely to occur because rainwater pH is too acidic in most cases. This pH threshold is in agreement with those classically defined in the literature on eluviation (Quénard et al., 2011). However, regarding Leptosols (pH > 7.5), which is also located in the aggregating condition of the diagram but due to high Ca concentrations, our results suggest that salt dilution induced by rainfall events is not fast enough (<1 h) to reverse preexisting aggregates synchronously with gravitational water infiltration.

The dispersed *lutum*, which may potentially migrate to deeper soil horizons through the soil pore network, may aggregate and deposit according to variations in soil solution chemistry. For Luvisols, according to Fig. 13b, particles will remain dispersed in most cases. This suggests that illuviation is not likely to occur within macropores for physicochemical reasons but may rather be caused by physical filtration in the surrounding matrix of lower porosity. In the case of acidic soils and Leptosols, previously dispersed and migrating *lutum* is expected to undergo aggregation to a size of a few tens of micrometers (Fig. 9). The aggregates may then be trapped or excluded by smaller pores. The released material may consequently only migrate through macropores larger than a few tens of micrometers, which represent only a small proportion of the total porosity and which thus exhibit limited degrees of mobility in most cases.

## CONCLUSION

This work aimed at investigating the role of physicochemical interactions that occur during clay particle mobility processes in soils. We studied the colloidal dynamics of clay particles (*lutum*) extracted from a luvisol and compared these to dynamics of pure and crystalline clay minerals. We focused on realistic soil physicochemical conditions (pH, Ca concentration) and on time scales that correspond with gravitational water infiltration processes. We conclude that:

1. The conditions for dispersion stability among the *lutum* particles are similar to those known for model smectites.
2. The kinetics of particle aggregation vs. dispersion in soil solution conditions are rapid enough to occur synchronously with soil macropore water transfer.
3. Aggregation and dispersion may thus take place within gravitational soil water depending on the nature of chemical perturbation induced by rainfall.

In terms of soil formation, we deduce from these results that physicochemical mechanisms may play a significant role in soil eluviation and illuviation. Suspended particle aggregation is likely to induce particle trapping or exclusion by smaller pores, which may inhibit eluviation and favor illuviation. Such mechanisms must, therefore, be explicitly implemented through soil

formation models (Finke, 2012) or particle transport models (Jarvis et al., 1999).

While our methodological approach is relevant for particles that are already suspended in gravitational water, the physicochemical processes that drive particle release from the surrounding soil matrix to gravitational soil water must be investigated further. Higher solid/solution ratios may modify CCC thresholds. Additionally, while the quantity of natural organic matter was minimized in this work to better distinguish pH from counter-ion effects, this nevertheless plays a dominant role in soil structuration and aggregation. Finally, percolation column experiments should allow for more accurate distinction and weigh calculations of the contributions of physicochemical and physical mechanisms. To fully understand natural field process variability, further investigations should focus on the influence of other soil constituents such as organic matter, Fe oxides, and active pore network structural characterizations.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to the French Research Agency ANR for funding the Agriped project (ANR 10 Blanc 605), to the French PACA Region and Parc des Baronnies provençales for the funding of a PhD grant, to Patrick Signoret for carbon analyses, and to the INRA AgroImpact unit for granting access to soil water chemistry data of SOERE ACBB for Mons en Chaussée and Lysimeter device of Fagnières. Cryo SEM observations were performed at the CP2 M of the University of Marseille.

## REFERENCES

- Abend, S., and G. Lagaly. 2000. Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions. *Appl. Clay Sci.* 16:201–227. doi:10.1016/S0169-1317(99)00040-X
- Amrhein, C., P.A. Mosher, and J.E. Strong. 1993. Colloid-assisted transport of trace metals in roadside soils receiving deicing salts. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57:1212–1217. doi:10.2136/sssaj1993.03615995005700050009x
- Anderson, S.J., and G. Sposito. 1991. Cesium-adsorption method for measuring accessible structural surface charge. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55:1569–1576. doi:10.2136/sssaj1991.03615995005500060011x
- Avena, M.J., and C.P. De Pauli. 1998. Proton adsorption and electrokinetics of an Argentinean montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.* 202:195–204. doi:10.1006/jcis.1998.5402
- Benna, M., N. Kbir-Arighuib, A. Magnin, and F. Bergaya. 1999. Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions. *J. Colloid Interface Sci.* 218:442–455. doi:10.1006/jcis.1999.6420
- Bertrand, G., H. Celle-Jeanton, P. Laj, J. Rangognio, and G. Chazot. 2008. Rainfall chemistry: Long range transport versus below cloud scavenging. A two-year study at an inland station (Opme, France). *J. Atmos. Chem.* 60:253–271. doi:10.1007/s10874-009-9120-y
- Bockheim, J.G., and A.N. Gennadiyev. 2000. The role of soil-forming processes in the definition of taxa in Soil Taxonomy and the World Soil Reference Base. *Geoderma* 95:53–72. doi:10.1016/S0016-7061(99)00083-X
- Borgnino, L. 2013. Experimental determination of the colloidal stability of Fe(III)-montmorillonite: Effects of organic matter, ionic strength and pH conditions. *Colloids Surf. A* 423:178–187. doi:10.1016/j.colsurfa.2013.01.065
- Brandenburg, U., and G. Lagaly. 1988. Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions. *Appl. Clay Sci.* 3:263–279. doi:10.1016/0169-1317(88)90033-6
- Brisset, F. 2012. Microscopie électronique à balayage et microanalyses. SOFEDIS, Paris.
- Chorom, M., and P. Rengasamy. 1995. Dispersion and zeta potential of pure clays as related to net particle charge under varying pH, electrolyte concentration and cation type. *Eur. J. Soil Sci.* 46:657–665. doi:10.1111/j.1365-2389.1995.tb01362.x

- Chorover, J., P.M. Vitousek, D.A. Everson, A.M. Esperanza, and D. Turner. 1994. Solution chemistry profiles of mixed-conifer forests before and after fire. *Biogeochemistry* 26:115–144. doi:10.1007/BF02182882
- Citeau, L., I. Lamy, F. van Oort, and F. Elsass. 2003. Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use. *Colloids Surf. A* 217:11–19. doi:10.1016/S0927-7757(02)00554-X
- Cornu, S., L. Quénard, I. Cousin, and A. Samouëlian. 2014. Experimental approach of lesvage: Quantification and mechanisms. *Geoderma* 213:357–370. doi:10.1016/j.geoderma.2013.08.012
- de Jonge, H., O.H. Jacobsen, L.W. de Jonge, and P. Moldrup. 1998. Colloid-facilitated transport of pesticide in undisturbed soil columns. *Phys. Chem. Earth* 23:187–191. doi:10.1016/S0079-1946(98)00011-1
- de Jonge, L.W., C. Kjærsgaard, and P. Moldrup. 2004. Colloids and colloid-facilitated transport of contaminants in soils. *Vadose Zone J.* 3:321–325. doi:10.2136/vzj2004.0321
- Delhomme, M., C. Labbez, C. Caillet, and F. Thomas. 2010. Acid-base properties of 2:1 clays. I. Modeling the role of electrostatics. *Langmuir* 26:9240–9249. doi:10.1021/la100069g
- Durán, J.D.G., M.M. Ramos-Tejada, F.J. Arroyo, and F. González-Caballero. 2000. Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions: I. Rheological properties and interparticle energy of interaction. *J. Colloid Interface Sci.* 229:107–117. doi:10.1006/jcis.2000.6956
- Elsass, F. 2005. *Minéralogie des argiles de sols: Structure, altération, réactivité*. Habilitation thesis, University of Strasbourg, France.
- FAO. 2006. World reference base for soil resources 2006: A framework for international classification, correlation and communication. FAO, Rome.
- FAO. 2007. World reference base for soil resources 2006, first update 2007. World Soil Resources Report 103. FAO, Rome.
- Finke, P.A. 2012. Modeling the genesis of luvisols as a function of topographic position in loess parent material. *Quaternary Int.* 265:3–17. doi:10.1016/j.quaint.2011.10.016
- Furukawa, Y., J.L. Watkins, J. Kim, K.J. Curry, and R.H. Bennett. 2009. Aggregation of montmorillonite and organic matter in aqueous media containing artificial seawater. *Geochem. Trans.* 10:2. doi:10.1186/1467-4866-10-2
- Gallet, C., and C. Keller. 1999. Phenolic composition of soil solutions: Comparative study of lysimeter and centrifuge waters. *Soil Biol. Biochem.* 31:1151–1160. doi:10.1016/S0038-0717(99)00033-4
- Goldberg, S., and H.S. Forster. 1990. Flocculation of reference clays and arid-zone soil clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54:714–718. doi:10.2136/sssaj1990.03615995005400030014x
- Goldberg, S., and R.A. Glaubig. 1987. Effect on saturating cation, pH, and aluminum and iron oxide on the flocculation of kaolinite and montmorillonite. *Clays Clay Miner.* 35:220–227. doi:10.1346/CCMN.1987.0350308
- Grolimund, D., M. Elimelech, and M. Borkovec. 2001. Aggregation and deposition kinetics of mobile colloidal particles in natural porous media. *Colloids Surf. A* 191:179–188. doi:10.1016/S0927-7757(01)00773-7
- Gu, B., and H.E. Doner. 1992. The microstructure of dilute clay and humic acid suspensions revealed by freeze-fracture electron microscopy. *Clays Clay Miner.* 40:246–250. doi:10.1346/CCMN.1992.0400215
- Guan, J., T.D. Waite, and R. Amal. 1998. Rapid structure characterization of bacterial aggregates. *Environ. Sci. Technol.* 32:3735–3742. doi:10.1021/es980387u
- Heath, D., and T.F. Tadros. 1983. Influence of pH, electrolyte, and poly (vinyl alcohol) addition on the rheological characteristics of aqueous dispersions of sodium montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.* 93:307–319. doi:10.1016/0021-9797(83)90415-0
- Hesterberg, D., and A.L. Page. 1990. Critical coagulation concentrations of sodium and potassium illite as affected by pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54:735–739. doi:10.2136/sssaj1990.03615995005400030018x
- Hofmann, U. 1961. Geheimnisse des tons. *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 38:201–207.
- Howitt, R.W., and S. Pawluk. 1985. The genesis of a gray luvisol within the boreal forest region. II. Dynamic pedology. *Can. J. Soil Sci.* 65:9–19. doi:10.4141/cjss85-002
- Hubert, F. 2008. *Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempéré*. Implications minéralogique et pédologique. Ph.D. diss. Université de Poitiers, France.
- Hunter, R.J., 1981. Zeta potential in colloid science: Principles and applications. Academic Press, London.
- Jacobsen, O., P. Moldrup, C. Larsen, L. Konnerup, and L. Petersen. 1997. Particle transport in macropores of undisturbed soil columns. *J. Hydrol.* 196:185–203. doi:10.1016/S0022-1694(96)03291-X
- Jarvis, N.J., K.G. Villholth, and B. Ulén. 1999. Modelling particle mobilization and leaching in macroporous soil. *Eur. J. Soil Sci.* 50:621–632. doi:10.1046/j.1365-2389.1999.00269.x
- Johnson, D.W. 1995. Temporal patterns in beech forest soil solutions: Field and model results compared. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59:1732–1740. doi:10.2136/sssaj1995.03615995005900060032x
- Johnston, C.T., and E. Tombacz. 2002. Surface chemistry of soil minerals. In: J.B. Dixon, and D.G. Schulze, editors, *Soil Mineralogy with Environmental Applications*. SSSA Book Ser. 7, SSSA, Madison, WI. p. 37–67.
- Kaplan, D.I., P.M. Bertsch, D.C. Adriano, and W.P. Miller. 1993. Soil-borne mobile colloids as influenced by water flow and organic carbon. *Environ. Sci. Technol.* 27:1193–1200. doi:10.1021/es00043a021
- Keren, R., and D.L. Sparks. 1995. The role of edge surfaces in flocculation of 2:1 clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59:430–435. doi:10.2136/sssaj1995.03615995005900020023x
- Kinsela, A.S., A. Tjitradjaja, R.N. Collins, T.D. Waite, T.E. Payne, B.C.T. Macdonald, and I. White. 2010. Influence of calcium and silica on hydraulic properties of sodium montmorillonite assemblages under alkaline conditions. *J. Colloid Interface Sci.* 343:366–373. doi:10.1016/j.jcis.2009.10.044
- Kjærsgaard, C., H.C.B. Hansen, C.B. Koch, and K.G. Villholth. 2004. Properties of water-dispersible colloids from macropore deposits and bulk horizons of an agrudalf. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68:1844–1852. doi:10.2136/sssaj2004.1844
- Labille, J., 2003. *Déstabilisation d'une suspension colloïdale de montmorillonite par coagulation-floculation, en présence de polysaccharides*. Ph.D. thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, France.
- Labille, J., F. Thomas, I. Bihannic, and C. Santalla. 2003. Destabilization of montmorillonite suspensions by Ca<sup>2+</sup> and succinoglycan. *Clay Miner.* 38:173–185. doi:10.1180/0009855033820087
- Ladouche, B., A. Luc, and D. Nathalie. 2009. Chemical and isotopic investigation of rainwater in Southern France (1996–2002): Potential use as input signal for karst functioning investigation. *J. Hydrol.* 367:150–164. doi:10.1016/j.jhydrol.2009.01.012
- Laegdsmand, M., K.G. Villholth, M. Ullum, and K.H. Jensen. 1999. Processes of colloid mobilization and transport in macroporous soil monoliths. *Geoderma* 93:33–59. doi:10.1016/S0016-7061(99)00041-5
- Lagaly, G. 1989. Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions. *Appl. Clay Sci.* 4:105–123. doi:10.1016/0169-1317(89)90003-3
- Lagaly, G. 2006. Chapter 5: Colloid clay science. In: F. Bergaya, B.K.G. Theng, and G. Lagaly, editors, *Developments in clay science*. Vol. 1. Elsevier, Amsterdam. p. 141–245.
- Lagaly, G., and S. Ziesmer. 2003. Colloid chemistry of clay minerals: The coagulation of montmorillonite dispersions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 100–102:105–128. doi:10.1016/S0001-8686(02)00064-7
- Lambert, S., A. Thill, P. Ginestet, J.M. Audic, and J.Y. Bottero. 2000. Structural interpretations of static light scattering patterns of fractal aggregates. *J. Colloid Interface Sci.* 228:379–385. doi:10.1006/jcis.2000.6965
- Laubel, A., O.H. Jacobsen, B. Kronvang, R. Grant, and H.E. Andersen. 1999. Subsurface drainage loss of particles and phosphorus from field plot experiments and a tile-drained catchment. *J. Environ. Qual.* 28:576–584. doi:10.2134/jeq1999.00472425002800020023x
- Le Bissonnais, Y. 1996. Aggregate stability and assessment of soil crustability and erodibility: I. Theory and methodology. *Eur. J. Soil Sci.* 47:425–437. doi:10.1111/j.1365-2389.1996.tb01843.x
- Le Bissonnais, Y., A. Bruand, and M. Jamagne. 1989. Laboratory experimental study of soil crusting: Relation between aggregate breakdown mechanisms and crust structure. *Catena* 16:377–392. doi:10.1016/0341-8162(89)90022-2
- Liu, P., T. Kendelewicz, and G.E. Brown, Jr. 1998. Reaction of water with MgO(100) surfaces. Part II: Synchrotron photoemission studies of defective surfaces. *Surf. Sci.* 412–413:315–332. doi:10.1016/S0039-6028(98)00445-2
- Löhr, S.C., and M.E. Cox. 2012. The influence of vegetation and soil type on the speciation of iron in soil water. *Eur. J. Soil Sci.* 63:377–388. doi:10.1111/j.1365-2389.2012.01435.x

- Majdalani, S., E. Michel, L. Di-Pietro, and R. Angulo-Jaramillo. 2008. Effects of wetting and drying cycles on in situ soil particle mobilization. *Eur. J. Soil Sci.* 59:147–155. doi:10.1111/j.1365-2389.2007.00964.x
- Manning, B.A., and S. Goldberg. 1996. Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite. *Clays Clay Miner.* 44:609–623. doi:10.1346/CCMN.1996.0440504
- Marques, R., J. Ranger, D. Gelhaye, B. Pollier, Q. Ponette, and O. Gædert. 1996. Comparison of chemical composition of soil solutions collected by zero-tension plate lysimeters with those from ceramic-cup lysimeters in a forest soil. *Eur. J. Soil Sci.* 47:407–417. doi:10.1111/j.1365-2389.1996.tb01414.x
- Mercier, P., L. Denaix, M. Robert, and G. de Marsily. 2000. Caractérisation des matières colloïdales évacuées au cours du drainage agricole: Incidence sur l'évolution pédogénétique des sols. *Comptes Rendus Académie Sci. Ser. IIA. Earth Planet. Sci.* 331:195–202. doi:10.1016/S1251-8050(00)01403-8
- Michel, E., S. Majdalani, and L. Di-Pietro. 2010. How differential capillary stresses promote particle mobilization in macroporous soils: A novel conceptual model. *Vadose Zone J.* 9:307–316. doi:10.2136/vzj2009.0084
- Missana, T., and A. Adell. 2000. On the applicability of DLVO theory to the prediction of clay colloids stability. *J. Colloid Interface Sci.* 230:150–156. doi:10.1006/jcis.2000.7003
- Négrel, P., and S. Roy. 1998. Chemistry of rainwater in the Massif Central (France): A strontium isotope and major element study. *Appl. Geochem.* 13:941–952. doi:10.1016/S0883-2927(98)00029-8
- Penner, D., and G. Lagaly. 2000. Influence of Organic and inorganic salts on the coagulation of montmorillonite dispersions. *Clays Clay Miner.* 48:246–255. doi:10.1346/CCMN.2000.0480211
- Permien, T., and G. Lagaly. 1994. The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds IV. Sodium montmorillonite and acids. *Appl. Clay Sci.* 9:251–263. doi:10.1016/0169-1317(94)90003-5
- Quénard, L., A. Samouëlian, B. Laroche, and S. Cornu. 2011. Lessivage as a major process of soil formation: A revisitation of existing data. *Geoderma* 167–168:135–147.
- Ranger, J., D. Discours, D. Mohamed Ahamed, C. Moares, É. Dambrine, D. Merlet, and J. Rouiller. 1993. Comparaison des eaux liées et des eaux libres des sols de 3 peuplements d'épicéa (*Picea abies* Karst) des Vosges. Application à l'étude du fonctionnement actuel des sols et conséquences pour l'état sanitaire des peuplements. *Ann. Sci. For.* 50:425–444. doi:10.1051/forest:19930502
- Ranger, J., S. Loyer, D. Gelhaye, B. Pollier, and P. Bonnaud. 2007. Effects of the clear-cutting of a Douglas-fir plantation (*Pseudotsuga menziesii* F.) on the chemical composition of soil solutions and on the leaching of DOC and ions in drainage waters. *Ann. For. Sci.* 64:183–200. doi:10.1051/forest:2006103
- Ranger, J., R. Marques, and J.-H. Jussy. 2001. Forest soil dynamics during stand development assessed by lysimeter and centrifuge solutions. *For. Ecol. Manage.* 144:129–145. doi:10.1016/S0378-1127(00)00366-2
- Ryan, J.N., and M. Elimelech. 1996. Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids Surf. A* 107:1–56. doi:10.1016/0927-7757(95)03384-X
- Ryan, J.N., T.H. Illangasekare, M.I. Litaor, and R. Shannon. 1998. Particle and plutonium mobilization in macroporous soils during rainfall simulations. *Environ. Sci. Technol.* 32:476–482. doi:10.1021/es970339u
- Sanusi, A., H. Wortham, M. Millet, and P. Mirabel. 1996. Chemical composition of rainwater in Eastern France. *Atmos. Environ.* 30:59–71. doi:10.1016/1352-2310(95)00237-S
- Schelde, K., P. Moldrup, O.H. Jacobsen, H. de Jonge, D. Jonge, L. Wollesen, and T. Komatsu. 2002. Diffusion-limited mobilization and transport of natural colloids in macroporous soil. *Vadose Zone J.* 1:125–136. doi:10.2113/1.1.125
- Séguaris, J.-M. 2010. Modeling the effects of Ca<sup>2+</sup> and clay-associated organic carbon on the stability of colloids from topsoils. *J. Colloid Interface Sci.* 343:408–414. doi:10.1016/j.jcis.2009.12.014
- Shang, J., M. Flury, G. Chen, and J. Zhuang. 2008. Impact of flow rate, water content, and capillary forces on in situ colloid mobilization during infiltration in unsaturated sediments. *Water Resour. Res.* 44:W06411. doi:10.1029/2007WR006516
- Soil Survey Staff. 1998. Keys to soil taxonomy. 8th ed. USDA-NRCS, U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC.
- Sondi, I., O. Milat, and V. Pravić. 1997. Electrokinetic potentials of clay surfaces modified by polymers. *J. Colloid Interface Sci.* 189:66–73. doi:10.1006/jcis.1996.4753
- Stichting voor Bodemkaartering. 1965. De Bodem van Nederland: Toelichting bij de Bodemkaart van Nederland schaal 1:200 000. Stichting voor Bodemkaartering, Wageningen.
- Swistock, B.R., J.J. Yamona, D.R. Dewalle, and W.E. Sharpe. 1990. Comparison of soil water chemistry and sample size requirements for pan vs tension lysimeters. *Water Air Soil Pollut.* 50:387–396. doi:10.1007/BF00280637
- Thill, A., S. Moustier, J. Aziz, M.R. Wiesner, and J.Y. Bottero. 2001. Flocs restructuring during aggregation: Experimental evidence and numerical simulation. *J. Colloid Interface Sci.* 243:171–182. doi:10.1006/jcis.2001.7801
- Thomas, F., L.J. Michot, D. Vantelon, E. Montarges, B. Prelot, M. Cruhaudet, and J.F. Delon. 1999. Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. *Colloids Surf. A* 159:351–358. doi:10.1016/S0927-7757(99)00291-5
- Tombacz, E., and M. Szekeres. 2004. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: The specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Appl. Clay Sci.* 27:75–94. doi:10.1016/j.clay.2004.01.001
- Tournassat, C., M. Bizi, G. Braibant, and C. Crouzet. 2011. Influence of montmorillonite tactoid size on Na–Ca cation exchange reactions. *J. Colloid Interface Sci.* 364:443–454. doi:10.1016/j.jcis.2011.07.039
- Tournassat, C., A. Neaman, F. Villieras, D. Bosphach, and L. Charlet. 2003. Nanomorphology of montmorillonite particles: Estimation of the clay edge sorption site density by low-pressure gas adsorption and AFM observations. *Am. Mineral.* 88:1989–1995.
- Van Olphen, H. 1977. An introduction to clay colloid chemistry: For clay technologists, geologists, and soil scientists. John Wiley & Sons, New York.
- Vendelboe, A.L., P. Moldrup, G. Heckrath, Y. Jin, and L.W. de Jonge. 2011. Colloid and phosphorus leaching from undisturbed soil cores sampled along a natural clay gradient. *Soil Sci.* 176:399–406. doi:10.1097/SS.0b013e31822391bc
- Vrbek, B. 2005. Lysimeter researches in peduncled oak forest of northwest Croatia. Paper presented at: Lysimetrie Im Netzwerk Dynamik Von Ökosystemen. Gumpenstajm, Austria. 4 May–4 June.
- Wanner, H., Y. Albinsson, O. Karnland, E. Wieland, P. Wersin, and L. Charlet. 1994. The acid/base chemistry of montmorillonite. *Radiochim. Acta* 66–67:157–162.
- Watmough, S.A., I. Koseva, and A. Landre. 2013. A comparison of tension and zero-tension lysimeter and PRS<sup>TM</sup> probes for measuring soil water chemistry in sandy boreal soils in the Athabasca Oil Sands Region, Canada. *Water Air Soil Pollut.* 224:1663. doi:10.1007/s11270-013-1663-5
- Wojdyr, M. 2010. *Fityk*: A general-purpose peak fitting program. *J. Appl. Cryst.* 43:1126–1128. doi:10.1107/S0021889810030499



## Chapitre VI

### VI. Conclusion générale et perspectives



De l'analyse de la littérature faite en introduction nous avons déduit des points de blocage, limitant notre compréhension des mécanismes de mobilisation, de transport et de rétention de particules, mis en jeu dans le lessivage des particules. Nous avons constaté que les principaux points de blocages portent sur la rétention des particules. Lever ces points de blocage passe notamment par la détermination i) de l'influence de la structure sur l'écoulement de l'eau dans les sols et ses conséquences sur la hiérarchisation des mécanismes élémentaires de mobilisation et de rétention de particules ; ii) de l'impact des conditions initiales, déterminées par les cycles pluie – interpluie, sur l'établissement de l'écoulement dans le sol durant la pluie, et ses conséquences sur la rétention des particules et sur les voies d'écoulement de l'eau ; iii) l'impact de phénomènes transitoires de type variations de la physico-chimie de la solution du sol, et leurs conséquences sur la stabilité en suspension des particules sur des gammes de variations représentatives des conditions naturelles et donc sur leur transfert et/ou rétention.

Pour aborder ces différents points, nous avons fait le choix d'une approche réductionniste de laboratoire. Souhaitant travailler sur les phénomènes transitoires, l'échelle de temps de l'évènement pluvieux nous a semblé appropriée. Cependant, afin d'être en mesure d'extrapoler au processus de lessivage des particules dans les sols, nous avons tenu à réaliser les expérimentations dans des conditions aussi proches que possibles de la réalité de terrain, que ce soit i) dans le choix des matériaux, qui vont de la fraction fine issue de sols, à des colonnes de sol non remanié ; ii) dans le choix des gammes de variation traitées (physico-chimie de l'eau de pluie et des suspensions de particules, intensité des pluies) ou encore iii) dans les conditions expérimentales envisagées (i.e. écoulement insaturé, succession de pluies sur une colonne).

## VI.1. Au delà de la boîte noire

Classiquement les expérimentations sur colonnes de sol sont basées sur des observations aux limites, la colonne restant une boîte noire inexplorée. Dans ce travail nous avons eu à cœur d'ouvrir cette boîte noire. L'idée était de localiser et quantifier les processus (écoulement et rétention) dans un milieu hétérogène. Les

méthodes analytiques modernes choisies, souvent peu usitées en sciences du sol, ont permis : i) pour la méthode de tomographie d'absorption X, d'identifier des écoulements en ruisselets et de quantifier la surface de contact eau-sol ; ii) pour l'utilisation de particules fluorescentes (microsphères), de déterminer la dynamique de remobilisation ; iii) de distinguer les microsphères fluorescentes selon leur état d'agrégation avec les particules autochtones du sol et pourrait permettre de localiser les lieux de rétention des microsphères grâce à des photographies de coupes sériées des colonnes sous lumière fluorescente. iv) Enfin, les cartographies minéralogiques de lames minces au synchrotron réalisées pour localiser les revêtements néoformés au cours des expérimentations de lessivage in vitro de Quénard (2011) sont en cours d'exploitation (Annexe 2).

## VI.2. Quels liens entre la structure, la répartition de l'écoulement et les mécanismes de rétention des particules ?

Depuis le développement et la démocratisation des techniques d'imagerie, en particulier la tomographie d'absorption X, qui permettent une caractérisation de la structure tridimensionnelle du sol, de nombreux auteurs ont montré qu'il est difficile de faire le lien entre les caractéristiques de la structure du sol et le fonctionnement hydrodynamique, le transfert de gaz, de soluté et de particules (Vogel and Roth, 2001; Vervoort and Cattle, 2003; Elliot et al., 2010; Luo et al., 2010; Köhne et al., 2011; Arthur et al., 2012, 2013; Paradelo et al., 2013; Naveed et al., 2013a, b; Capowiez et al., 2014). L'imagerie par tomographie d'absorption X en scanner médical, au cours d'expérimentations de pluie (chapitre III) montre qu'il est possible, pour un sol donné, de déterminer une gamme de taille de pores (pores supérieurs à  $100 \text{ mm}^3$ ) définissant la macroporosité active et les flux préférentiels.

Bien que l'imagerie, d'une façon générale, ne donne accès qu'à une part de la structure et de la réalité des processus d'écoulement du fait des résolutions spatiales et temporelles, nous avons démontré que l'écoulement macroporeux préférentiel

dans nos expériences s'effectue le plus souvent sous forme de ruisselets (chapitre III). A notre connaissance, c'est la première fois que ce phénomène a pu être visualisé, corroborant les avancées récentes de modélisation de l'écoulement (Ghezzehei and Or, 2005; Or and Ghezzehei, 2007) et permettant une avancée pour l'étude des mécanismes d'échanges aux interfaces eau - sol. Des améliorations dans le traitement des images 3D permettraient d'affiner cette visualisation en différenciant l'écoulement de l'eau libre dans les macropores d'une part, du gonflement de la matrice encaissante d'autre part.

Ces écoulements préférentiels sont clef pour la compréhension du lessivage des particules, dans la mesure où ces dernières sont généralement transportées dans les macropores d'après la littérature (Beven and Germann, 2013). Nos expérimentations de transport de microsphères fluorescentes dans des colonnes de sol non remanié (chapitre IV) montrent qu'en régime d'écoulement majoritairement matriciel les microsphères sont plus retenues dans les colonnes qu'en régime d'écoulement préférentiel. Un tel résultat avait déjà été observé pour le transfert de bactéries dans des colonnes de sols non remanié (Smith et al., 1985; Jiang et al., 2005; Jacobs, 2007). Par ailleurs plusieurs auteurs, dont Cornu et al. (2014), ont montré que le partage de l'écoulement entre préférentiel et matriciel était également influencé par l'intensité de la pluie. Une évaluation expérimentale de l'impact de l'intensité de la pluie sur les mécanismes de rétention devrait être envisagée.

Nous concluons de nos expérimentations sur les microsphères (chapitre IV) que la rétention s'effectue dans une zone de matrice à proximité macropores actifs. Cette zone où s'effectue la rétention des microsphères peut être mise en regard avec la part de porosité, de taille inférieure à la résolution du scanner, qui est identifiée lors du traitement des images 3D (chapitre III) d'après la méthode mise au point par Sammartino et al. (2012) et correspond en première vue au pourtour des macropores.

Enfin, ces travaux soulignent encore une fois l'importance de l'aire de la surface de contact eau – sol dans les processus physiques et chimiques ayant lieu dans les sols, notamment pour la rétention des particules (chapitre IV et Kretzschmar et al., 1994, Jacobsen et al., 1997; Jiang et al., 2005; Seta and Karathanasis, 1997; Smith et al., 1985; White, 1985 ; Cornu et al., 2014). Notre travail permet en outre, une première avancée vers l'estimation de cette surface de contact (chapitre III).

Deux surfaces ont été caractérisées : i) la surface totale de la macroporosité active, qui dans un contexte expérimental donné, fournit un maximum ; ii) la surface liée au processus d'écoulement, pour une pluie donnée, c'est à dire celle marquée par les ruisselets (surface mouillée) qui fournit une estimation plus réaliste mais variable dans le temps notamment du fait des conditions initiales. Néanmoins du fait de la résolution limitée du scanner médical, une partie de la surface de contact n'est pas détectée. Des visualisations par des méthodes à différentes résolutions permettraient un emboîtement des échelles d'observations (Köhne et al., 2011) et ainsi de préciser cette surface.

### VI.3. Les phénomènes transitoires dans le lessivage des particules des sols : quels impacts ?

Nous avons étudié l'impact de phénomènes transitoires - caractéristiques des sols - de deux façons différentes dans ce projet : i) par les variations transitoires de l'écoulement, au moyen de cycles pluie -interpluie, sur des colonnes de sol non remanié (chapitre IV) et ii) par les variations transitoires de la physico-chimie de suspensions de particules naturelles (chapitre V). La succession de pluies séparées d'interpluies de durées variables, montre que la rétention des particules augmente lorsque la durée séparant deux pluies consécutives augmente (chapitre IV). Cette tendance a été attribuée à une part croissante de l'absorption de l'eau dans la matrice à proximité des macropores actifs, d'autant plus effective que l'eau s'est redistribuée loin des macropores actifs durant l'interpluie. Dans les colonnes de sol étudiées, cette redistribution de l'eau est responsable de la rétention d'un maximum 27% des particules injectées. D'autres mécanismes, impliquant les forces colloïdales, qui dépendent de la physicochimie de la solution du sol sont susceptibles d'affecter également la rétention. Nous avons en effet montré (chapitre V) que les variations de la concentration en calcium et du pH de la solution, consécutives à l'infiltration de l'eau de pluie dans la porosité, provoquent une évolution de l'arrangement des

particules en suspension sur une échelle de temps correspondant à la durée d'un évènement pluvieux. Les particules sont notamment susceptibles de s'agréger rapidement lorsque la concentration de la solution du sol passe le seuil de la concentration critique de coagulation ou lorsque le pH chute en dessous de pH 5. Néanmoins, dans le cas des luvisols, le pH est rarement suffisamment acide pour provoquer l'agrégation des particules dans la solution percolante. Par contre, la concentration en calcium dans la solution est très proche de la valeur de la concentration critique de coagulation. L'agrégation ou le maintien des particules à l'état dispersé durant une pluie, pour ces sols, est donc sensible à la concentration en calcium de la solution percolante (i.e. temps de résidence de l'eau). Ces résultats ont été obtenus après destruction de la matière organique des particules étudiées. Or, d'après la littérature (Jamagne, 1973), selon le stade d'évolution des sols dans la séquence d'évolution des luvisols, les particules mobilisées sont accompagnées ou non de matières organiques et d'oxy-hydroxydes. Des expérimentations de stabilité des particules en suspension, du même type que celles menées dans ce travail, et prenant en compte la présence de matière organique naturelle seraient à envisager.

## VI.4. Conséquences en terme de modélisation

Nos résultats pourraient être implémentés dans les modèles de transport de particules et/ou de pédogénèse existants, à différents niveaux, celui de la représentation i) des transferts d'eau, ii) de la rétention et de la mobilisation des particules.

### VI.4.1. Apport de nos travaux à la modélisation des transferts d'eau

En ce qui concerne la représentation des transferts d'eau, différents formalismes existent dans la littérature. Selon celui considéré, nos résultats pourraient être intégrés différemment.

Dans le cas de « pore network model » (Vogel and Roth, 2001; Köhne et al., 2011), c'est à dire des modèles prenant en compte explicitement des caractéristiques de la structure du réseau de pores pour modéliser l'écoulement de l'eau, nos résultats montrent que les caractéristiques de la structure importantes vis-à-vis des écoulements sont la connectivité et le volume des macropores. Pour les colonnes de luvisol étudiées, nous avons montré que ce seuil de volume était unique. Il serait nécessaire de déterminer la variabilité de ce seuil pour d'autres types de sols.

Si l'on considère maintenant des modèles de type double porosité/perméabilité (Larsbo and Jarvis, 2003), les volumes de pores supérieurs et inférieurs au seuil précédemment évoqué permettraient de dimensionner la taille des deux compartiments (préférentiels vs. matriciel ou mobile vs. immobile). En outre, les échanges d'eau entre les deux compartiments sont modélisés en considérant un gradient de potentiels ou de teneurs en eau entre ces compartiments. Les modèles calculent ce gradient sur la base d'une distance  $d$  unique sur toute la profondeur. Ce paramètre  $d$  est généralement déterminé par ajustement. L'identification des macropores actifs obtenue dans cette étude pourrait permettre de déterminer le terme d'échange, en paramétrant  $d$  à partir de la représentation 3D de la macroporosité active, et en lui donnant pour valeur la moitié de la distance moyenne entre les macropores actifs. Ce paramètre pourrait également être variable en fonction de la profondeur. Par ailleurs, l'absorption de l'eau dans la matrice à proximité des macropores, croissante avec la durée de l'interpluie, pourrait permettre de calibrer le gradient de potentiel, dont on sait qu'il est variable dans le temps.

Nos travaux, ainsi que ceux de Cornu et al. (2014), ont montré que l'intensité de la pluie et la durée de l'interpluie ont un rôle dans le basculement d'un écoulement majoritairement préférentiel vers un écoulement majoritairement matriciel sans pour autant en avoir élucidé tous les déterminants. Cet aspect pourrait être abordé en intégrant une dimension stochastique dans les modèles déterministes.

## VI.4.2. Apport de nos travaux à la modélisation des transferts de particules

En ce qui concerne la modélisation des transferts de particules, nos résultats pourraient être implémentés pour certains au niveau de la modélisation de la rétention et de la mobilisation des particules, ou encore du dimensionnement du stock de particules mobilisables.

Pour ce qui est de la représentation des mécanismes de rétention de particules, nos résultats confirment que le mécanisme de coagulation est d'une importance capitale. Ce mécanisme est déjà implémenté explicitement dans SOILGEN2 (Finke, 2012), mais pas dans Jarvis (1999) où il est intégré dans un facteur global de filtration des particules. Les résultats obtenus pour la fraction fine des luvisols (Van Den Bogaert et al., 2014) pourraient permettre de calibrer l'équation de coagulation de SOILGEN2 actuellement basée sur les seuils proposées par Goldberg et Forster (1990) pour d'autres types de sols. En outre, le formalisme de filtration, défini par Jarvis et al. (1999), et repris dans SOILGEN2 (Finke, 2012), est fonction de la concentration de particules en suspension, de la vitesse du flux d'eau, du volume de porosité active ( $\theta$ ) ainsi que d'un coefficient de filtration de référence et du paramètre empirique exponentiel  $n$ . Ici encore, notre estimation de la fraction active de la porosité des luvisols (chapitre III), permettrait une meilleure estimation de  $\theta$ . De plus, les expérimentations de rétention de microsphères (chapitre IV) montrent qu'un terme dépendant de la durée de l'interpluie devrait être introduit dans le formalisme de filtration. Nos expérimentations montrant une rétention très importante en cas d'écoulement majoritairement matriciel, ces modèles devraient inclure un modèle de transfert à double porosité, ce qui n'est actuellement pas le cas de SOILGEN2.

La représentation du stock de particules mobilisables par le lessivage, dans le modèle de pédogénèse SOILGEN2, se base sur un terme  $h(\Theta_{\text{macro}})$  c'est à dire une fraction de la macroporosité dans laquelle les particules sont mobilisables. Dans cette étude, nous avons quantifié la macroporosité active vis-à-vis de l'écoulement, pour les horizons E des luvisols considérés (chapitre III). Le terme  $h(\Theta_{\text{macro}})$  pourrait être remplacé par notre estimation de la macroporosité active. Il serait alors

souhaitable de vérifier si notre estimation de la macroporosité active varie beaucoup selon la nature de l'horizon considéré.

En outre, nous avons montré que la dilution de la solution n'affecte que peu la dispersion de particules agrégées sur une échelle de temps correspondant à l'infiltration de l'eau de pluie dans les macropores (soit environ 5h). Ainsi, le mécanisme de mise en suspensions des particules décrit par des processus physico-chimique dans SOILGEN2 ne semble pas être le moteur approprié. Il pourrait être remplacé par d'autres mécanismes physiques de mobilisation comme le mécanisme de stress capillaire proposé par Michel et al. (2010), l'expansion de films d'eau, des stress hydrodynamiques ou des sorptions préférentielles aux interfaces eau – air lors de l'avancée du front d'infiltration (El-Farhan et al., 2000; Saiers and Lenhart, 2003; Saiers et al., 2003). Néanmoins, sur une échelle de temps plus longue, comme une succession de plusieurs pluies, Cornu et al. (2014) ont montré un lien entre la concentration en calcium de la solution et la mobilisation des particules, qu'ils interprètent comme une désaturation progressive du complexe d'échange ayant un impact sur la stabilité structurale des agrégats, phénomène classiquement observé dans la littérature (Gal et al., 1984; Le Bissonnais, 1996). Ainsi à côté du processus physique de mobilisation des particules durant la pluie, un paramètre de potentiel de mobilisation dépendant de l'évolution de la saturation du complexe d'échange à l'échelle d'une succession de pluies, devrait être implémenté dans les modèles de pédogénèse comme SOILGEN2.

## VI.5. Conséquences des mécanismes et processus étudiés en terme d'évolution des sols

Le processus de lessivage est responsable de la formation du contraste textural de 1 à 12 % des luvisols et albeluvisols de France (Quénard 2011). Cependant, les conditions responsables de l'accumulation particulièrement importante de particules dans l'horizon d'illuviation de ces types de sols - contrairement à d'autres types de sols – ne sont pas mises clairement en évidence à

l'heure actuelle. Les mécanismes de rétention mis en évidence dans cette étude permettent de proposer le modèle conceptuel suivant.

Une fois en suspension dans la solution percolante des luvisols, les particules sont dans des conditions physico-chimiques favorables à leur maintien dans un état dispersé (chapitre V). La taille des particules étant un facteur déterminant dans leur capacité à migrer en profondeur (Auset and Keller, 2006; Cumbie and McKay 1999), l'état dispersé des particules, dans les luvisols, est favorable à leur migration verticale, tant que la concentration en calcium de la solution ne dépasse pas la concentration critique de coagulation.

Comme mentionné précédemment, les particules sont transportées principalement par les flux préférentiels au sein de la macroporosité active. Or, Cornu et al. (2014) montrent que l'importance des flux préférentiels dépend de l'intensité de la pluie et nous montrons également que la rétention des particules dépend de la durée de l'interpluie. Les durées les plus longues des interpluies ainsi que les intensités des pluies considérées dans cette étude peuvent être assimilées à des phénomènes orageux estivaux. Ainsi ce type d'évènement semblerait favoriser l'illuviation. D'autre part, Faivre et Chamarro (1995), Biolders et Grymonprez (2010), Styczen et al. (2011) avaient déjà discuté de l'importance de ces évènements orageux sur l'éluviation. Les évènements extrêmes favoriseraient à double titre le processus de lessivage. Dans le contexte du changement climatique, le dernier rapport de l'IPCC (2014) prévoit une probabilité accrue d'évènements extrêmes de ce type principalement sur l'Amérique du nord et l'Europe, zones pour lesquelles les luvisols sont fréquents (WRB, 2014). Une telle évolution climatique devrait favoriser la différenciation de luvisols dans le siècle à venir dans cette région du monde.



# VII. Table des matières

|  |           |
|--|-----------|
| <b>I. INTRODUCTION GENERALE</b> .....  | <b>5</b>  |
| I.1. LE LESSIVAGE : UN PROCESSUS DE PEDOGENESE .....   | 7         |
| I.2. NATURE DES PARTICULES SUSCEPTIBLES D’ETRE ELUVIEES ET ILLUVIEES .....   | 8         |
| I.3. LES MECANISMES DE MOBILISATION, DE TRANSPORT ET DE RETENTION DES PARTICULES DANS LES SOLS .....   | 9         |
| I.4. CONSEQUENCES POUR LA COMPREHENSION DU LESSIVAGE .....   | 10        |
| I.5. MODELISATION DU LESSIVAGE .....   | 12        |
| I.6. PROBLEMATIQUE ET DEMARCHE .....   | 12        |
| <br>   |           |
| <b>II. MATERIEL</b> .....  | <b>15</b> |
| <br>   |           |
| <b>III. PROCESSUS D’ECOULEMENTS DE L’EAU EN SOL STRUCTURE ET INSATURE : IDENTIFICATION ET CARACTERISATION DE LA MACROPOROSITE ACTIVE</b> ..... | <b>20</b> |
| III.1. INTRODUCTION .....  | 21        |
| III.2. MATERIELS ET METHODES .....   | 23        |
| <i>III.2.1. Principe de l’approche</i> .....   | 23        |
| III.2.1.1. Acquisition des images 3D avec un scanner hélicoïdal multi-coupes .....   | 24        |
| III.2.1.2. Segmentation de la structure du sol .....   | 24        |
| III.2.1.3. Segmentation des zones affectées par le passage de l’eau .....  | 25        |
| <i>III.2.2. Conditions expérimentales</i> .....  | 27        |
| <i>III.2.3. Traitement des images 3D résolues dans le temps</i> .....  | 29        |
| <i>III.2.4. Traitement des données</i> .....   | 29        |
| III.2.4.1. Création des images 3D de fréquence de présence de l’eau .....  | 29        |
| III.2.4.2. Calcul des paramètres morphologiques et topologiques .....  | 30        |
| III.3. RESULTATS ET DISCUSSION .....   | 31        |
| <i>III.3.1. Quels processus d’écoulement dans les macropores ?</i> .....   | 31        |

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| III.3.1.1. | Processus d'écoulement à l'échelle de la colonne .....  | 31        |
| III.3.1.2. | Variation avec la profondeur des processus d'écoulement .....   | 32        |
| III.3.1.3. | Variations des processus d'écoulement le long d'un macropore.....   | 33        |
| III.3.2.   | <i>Définition et caractérisation de la macroporosité active</i> .....   | 35        |
| III.3.2.1. | Sélection des zones les plus fréquemment affectées par le passage de l'eau .....  | 35        |
| III.3.2.2. | Sélection de la macroporosité active dans la structure totale .....   | 38        |
| III.3.3.   | <i>Comparaison de la macroporosité active, non-active et de la structure totale</i> .....                                   | 40        |
| III.3.4.   | <i>Comment estimer la macroporosité active sur la base de caractéristiques de la structure totale ?</i> .....               | 45        |
| III.4.     | CONCLUSION .....  | 49        |
|            |   |           |
| IV.        | <b>CONSEQUENCE DE LA CHRONOLOGIE DES PLUIES SUR LA RETENTION DE PARTICULES DANS LES SOLS STRUCTURES ET INSATURES</b> .....  | <b>52</b> |
| IV.1.      | INTRODUCTION .....  | 53        |
| IV.2.      | MATERIELS ET METHODES.....  | 55        |
| IV.2.1.    | <i>Colonnes de sol non remanié : échantillonnage et préparation</i> .....   | 55        |
| IV.2.2.    | <i>Dispositif expérimental</i> .....  | 56        |
| IV.2.3.    | <i>Procédure expérimentale</i> .....  | 57        |
| IV.2.4.    | <i>Mesures en cytométrie de flux</i> .....  | 58        |
| IV.2.5.    | <i>Stratégie de dénombrement et incertitudes associées</i> .....  | 59        |
| IV.2.6.    | <i>Calcul des concentrations en microsphères</i> .....  | 62        |
| IV.2.7.    | <i>Calcul du taux de rétention de microsphères</i> .....  | 64        |
| IV.3.      | RESULTATS.....  | 64        |
| IV.3.1.    | <i>Comportements hydriques des colonnes durant les pluies</i> .....   | 65        |
| IV.3.2.    | <i>Variation de la rétention de microsphères et de la mobilisation de particules autochtones au cours d'une pluie</i> ..... | 68        |
| IV.3.3.    | <i>Effet du temps de pause sur la rétention des microsphères et la mobilisation de particules autochtones</i> .....         | 70        |
| IV.3.4.    | <i>Remobilisation des microsphères après leur déposition</i> .....  | 74        |
| IV.3.5.    | <i>Etat d'agrégation des microsphères</i> .....   | 75        |
| IV.4.      | DISCUSSION .....  | 76        |
| IV.4.1.    | <i>Signification hydrique du temps de pause entre les pluies</i> .....  | 77        |

|           |  |           |
|-----------|--|-----------|
| IV.4.2.   | <i>Rôle du temps de pause sur la rétention de microsphères et la mobilisation de particules autochtones.</i> | 78        |
| IV.4.3.   | <i>Rôle du fonctionnement hydrique des colonnes sur la rétention de microsphères.</i>                        | 82        |
| IV.4.4.   | <i>Rétention et mobilisation pour de grands temps de pause.</i>  | 83        |
| IV.5.     | CONCLUSION   | 84        |
| <b>V.</b> | <b>AGREGATION ET DISPERSION DE LA FRACTION INFÉRIEURE A 2-<math>\mu</math>M DES LUVISOLS</b>                 | <b>88</b> |
| V.1.      | RESUME (FRANÇAIS)  | 89        |
| V.2.      | INTRODUCTION   |           |
| V.3.      | MATERIALS AND METHODS  |           |
| V.3.1.    | <i>Studied material</i>  |           |
| V.3.2.    | <i>Characterization of lutum suspensions at a stationary state</i>   |           |
| V.3.2.1.  | Critical Coagulation Concentration   |           |
| V.3.2.2.  | Electrophoretic mobility   |           |
| V.3.2.3.  | X-ray diffraction  |           |
| V.3.2.4.  | Cryogenic scanning electron microscopy   |           |
| V.3.3.    | <i>Aggregation and dispersion induced by pH or calcium concentration modifications</i>                       |           |
| V.3.3.1.  | pH changes at given calcium concentrations   |           |
| V.3.3.2.  | Calcium concentration dilution at given pH levels  |           |
| V.4.      | RESULTS  |           |
| V.4.1.    | <i>Characterizations of suspensions at the stationary state</i>  |           |
| V.4.1.1.  | Critical coagulation concentration   |           |
| V.4.1.2.  | Electrophoretic mobility   |           |
| V.4.1.3.  | State of aggregation at the stationary state   |           |
| V.4.1.4.  | XRD-patterns   |           |
| V.4.1.5.  | Structural arrangement of clay particles   |           |
| V.4.2.    | <i>Aggregation and dispersion kinetics induced by pH and/or calcium modification</i>                         |           |
| V.4.2.1.  | Change in pH at a given calcium concentration  |           |
| V.4.2.2.  | Dilution of the Ca <sup>2+</sup> concentration at a given pH   |           |
| V.4.2.3.  | Structural arrangement of clay particles analyzed by static light scattering                                 |           |
| V.5.      | DISCUSSION   |           |
| V.5.1.    | <i>Phase diagram as a function of Ca and pH</i>  |           |
| V.5.2.    | <i>Aggregation state dynamics and reversibility</i>  |           |
| V.5.3.    | <i>Implications for particle migration in soils</i>  |           |

|              |  |            |
|--------------|--|------------|
| V.6.         | CONCLUSION.....  |            |
| V.7.         | ACKNOWLEDGEMENTS.....  |            |
| V.8.         | REFERENCES.....  |            |
| <b>VI.</b>   | <b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....</b>   | <b>103</b> |
| VI.1.        | AU DELA DE LA BOITE NOIRE .....  | 104        |
| VI.2.        | QUELS LIENS ENTRE LA STRUCTURE, LA REPARTITION DE L'ECOULEMENT ET LES MECANISMES DE RETENTION DES PARTICULES ? .....                       | 105        |
| VI.3.        | LES PHENOMENES TRANSITOIRES DANS LE LESSIVAGE DES PARTICULES DES SOLS : QUELS IMPACTS ?.....   | 107        |
| VI.4.        | CONSEQUENCES EN TERME DE MODELISATION .....  | 108        |
|              | <i>VI.4.1. Apport de nos travaux à la modélisation des transferts d'eau .....</i>  | <i>108</i> |
|              | <i>VI.4.2. Apport de nos travaux à la modélisation des transferts de particules.....</i>   | <i>110</i> |
| VI.5.        | CONSEQUENCES DES MECANISMES ET PROCESSUS ETUDIES EN TERME D'EVOLUTION DES SOLS   | 111        |
| <b>VII.</b>  | <b>TABLE DES MATIERES .....</b>  | <b>113</b> |
| <b>VIII.</b> | <b>LISTE DES TABLEAUX .....</b>  | <b>118</b> |
| <b>IX.</b>   | <b>LISTE DES FIGURES.....</b>  | <b>120</b> |
| <b>X.</b>    | <b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>  | <b>126</b> |
| <b>XI.</b>   | <b>ANNEXES .....</b>   | <b>148</b> |
| XI.1.        | ANNEXE 1 : DONNEES COMPLEMENTAIRES SUR L'EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE DES EFFLUENTS DE COLONNES DE SOL NON REMANIE DURANT LE DRAINAGE..... | 149        |
| XI.2.        | ANNEXE 2 : LOCALIZATION OF PARTICLE DEPOSITION IN SOILS: PROCESS IDENTIFICATION TOWARDS MODELLING .....                                    | 150        |
|              | <i>XI.2.1. Réponse à un appel à projet au synchrotron SOLEIL .....</i>   | <i>150</i> |
|              | XI.2.1.1. Background .....   | 150        |
|              | XI.2.1.2. Objectives .....   | 151        |

|                |   |            |
|----------------|---|------------|
| XI.2.1.3.      | Experimental method .....                   | 152        |
| XI.2.1.4.      | Results expected .....                      | 153        |
| XI.2.1.5.      | Beam time requested justification.....      | 153        |
| XI.2.1.6.      | References .....                            | 153        |
| <i>XI.2.2.</i> | <i>Compte rendu d'expérimentation .....</i> | <i>155</i> |
| XI.2.2.1.      | Objectives of the experiments.....          | 155        |
| XI.2.2.2.      | Data acquired during the experiment.....    | 156        |
| XI.2.2.3.      | Conclusion and perspective .....            | 159        |



## VIII. Liste des tableaux

|   |    |
|---|----|
| <b>TABLEAU II-1</b> PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES HORIZONS E DES LUVISOLS ETUDIES, ISSUES DE QUENARD (2011).....   | 18 |
| <b>TABLEAU III-1</b> : VALEURS THEORIQUES DU NIVEAU DE GRIS DES VOXELS REMPLIS D’AIR ET REMPLACES PAR DE L’EAU OU DE LA MATRICE (EN PROPORTIONS VARIABLES) DURANT L’INFILTRATION DE L’EAU DE PLUIE DANS LA COLONNE..... | 27 |
| <b>TABLEAU III-2</b> CARACTERISTIQUES DES STRUCTURES TOTALES, DE LA MACROPOROSITE ACTIVES, NON-ACTIVES ET DES MACROPORES SUPERIEURS A 100 OU 60 MM <sup>3</sup> RESPECTIVEMENT POUR LA COLONNE L6-3 ET L6-4. ....       | 43 |
| <b>TABLEAU IV-1</b> CHRONOLOGIE DES PLUIES SUCCESSIVES ET COULEURS DES MICROSPHERES APPLIQUEES CORRESPONDANTES. ....  | 58 |
| <b>TABLEAU IV-2</b> PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES MICROSPHERES. ....   | 58 |
| <b>TABLEAU V-1</b> MAIN PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE PERFORMED EXPERIMENTS. ....   |    |

## IX. Liste des figures

|  |    |
|--|----|
| <b>FIGURE III-1</b> DISTRIBUTION DES NIVEAUX DE GRIS DES IMAGES 3D DIFFERENCES (CHAQUE IMAGE 3D AU TEMPS T EST SOUSTRAITE A L'IMAGE 3D DE REFERENCE) AU COURS DE L'ESSAI D'INFILTRATION. SEULEMENT 7 DES 36 HISTOGRAMMES SONT PRESENTEES ICI. LES LIMITES DE SEUILLAGE ONT ETE FIXEES EN FONCTION DE L'EVOLUTION DE LA FORME DES HISTOGRAMMES A -700 ET -2000 HU POUR L'AIR ET A 440 ET 2800 HU POUR LES ZONES MARQUEES PAR LE PASSAGE DE L'EAU. ....                                  | 26 |
| <b>FIGURE III-2</b> DISPOSITIF EXPERIMENTAL PERMETTANT DE SIMULER DES PLUIES TOUT EN REALISANT DES ACQUISITIONS 3D DE LA COLONNE, ADAPTEE D'APRES SAMMARTINO ET AL. (2012). ....   | 28 |
| <b>FIGURE III-3</b> EVOLUTION DU VOLUME DES VOXELS AFFECTEES PAR LE PASSAGE DE L'EAU RAPPORTE AU VOLUME DES MACROPORES, EN FONCTION DE LA PLUIE CUMULEE. LES LIGNES POINTILLEES MATERIALISENT LES QUANTITES DE PLUIES CUMULEES POUR LESQUELLES DES PROFILS SONT PRESENTES (FIGURE I-4A). ....  | 32 |
| <b>FIGURE III-4</b> DISTRIBUTION DES ZONES AFFECTEES PAR LE PASSAGE DE L'EAU DANS LES COLONNES (ECHELLE COLOREE) : A) EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DE LA COLONNE ET POUR TROIS TEMPS AU COURS DE LA PLUIE (I.E. 12 MM, 21,5 MM ET 27 MM DE PLUIE). B) AU SEIN D'UN MACROPORE ACTIF (SECTIONS HORIZONTALES, I.E. PERPENDICULAIRES A L'AXE-Z). C) DANS LA ZONE DE SUBSURFACE PROCHE DU SOMMET DE LA COLONNE (SECTION VERTICALE, I.E. PARALLELE A L'AXE-Z). ....                          | 34 |
| <b>FIGURE III-5</b> POURCENTAGE DU TEMPS DE L'ESSAI OU LES VOXELS SONT AFFECTES PAR L'EAU. LES LIGNES POINTILLEES DEMARQUANT LES ZONES A, B ET C REPRESENTENT DES SEUILS AU-DELA DESQUELS LES VOXELS (EXEMPLE DE LA COLONNE L6-3) SONT REPRESENTES SPATIALEMENT DANS LES ENCARTS EN BAS DE FIGURE. LES SEUILS A, B ET C REPRESENTENT RESPECTIVEMENT LES VOXELS OU L'EAU EST DETECTEE PLUS DE 25, 60 ET 85 % DU TEMPS DE L'ESSAI. ....  | 36 |
| <b>FIGURE III-6</b> DISTRIBUTION SPATIALE DES ZONES AFFECTEES PAR LE PASSAGE DE L'EAU POUR LA COLONNE L6-3. A) TOTALITE DES ZONES AFFECTEES PAR LE PASSAGE DE L'EAU SUR L'ESSAI DE PLUIE ; B) ZONES OU L'EAU EST DETECTEE PLUS DE 60 % DU TEMPS DE L'ESSAI ; C) ZONES OU L'EAU EST DETECTEE PLUS DE 60 % DU TEMPS DE L'ESSAI, APRES SUPPRESSION DES ZONES DE VOLUME INFERIEUR A 27 VOXELS. ....  | 37 |
| <b>FIGURE III-7</b> ETAPES SUCCESSIVES DE RECONSTRUCTION DE LA MACROPOROSITE ACTIVE POUR LA COLONNE L6-3. RENDUS VOLUMIQUES 3D DE A) LA STRUCTURE TOTALE (I.E. MACROPOROSITE SEUILLEE A PARTIR DE L'IMAGE 3D REFERENCE) ; B) LA SUPERPOSITION DE LA STRUCTURE TOTALE ET DES ZONES AFFECTEES LE PLUS SOUVENT PAR L'EAU ; C) LA MACROPOROSITE ACTIVE APRES RECONSTRUCTION GEODESIQUE 3D (R). SUR L'IMAGE 3D, CHAQUE MACROPORE INDEPENDANT A ETE LABELISE PAR UNE COULEUR DISTINCTE. .... | 39 |

- FIGURE III-8.** RENDUS VOLUMIQUES POUR LA COLONNE L6-3 DE A) LA STRUCTURE TOTALE B) LA MACROPOROSITE ACTIVE C) LA MACROPOROSITE NON-ACTIVE (I.E. LA PARTIE COMPLEMENTAIRE DE LA MACROPOROSITE ACTIVE). ..... 42
- FIGURE III-9** CARACTERISTIQUES DES STRUCTURES TOTALES, DE LA MACROPOROSITE ACTIVES, NON-ACTIVES ET DES MACROPORES SUPERIEURS A  $X^*$  (I.E. 100 ET 60  $\text{MM}^3$  RESPECTIVEMENT POUR LA COLONNE L6-3 ET L6-4). LA CROIX ROUGE REPRESENTA LA MOYENNE DE CHAQUE CARACTERISTIQUE, LES POINTS BLEUS REPRESENTENT LE MAXIMUM ET LE MINIMUM, LA BOITE EST COMPOSEE DE LA MEDIANE (TRAIT CENTRAL) AINSI QUE DU PREMIER QUANTILE ET DU 3<sup>EME</sup> QUANTILE (BASE ET SOMMET DE LA BOITE, RESPECTIVEMENT). LES INDICES A, B ET C REPRESENTENT LES RESULTATS DE L'ANOVA (TEST DE FISHER A 5%). ..... 44
- FIGURE III-10** EVOLUTION DE DIFFV (I.E. LA DIFFERENCE ENTRE LA STRUCTURE ACTIVE ET LES MACROPORES SUPERIEURS A V) ET DU NOMBRE D'EULER DES MACROPORES SUPERIEURS A V, EN FONCTION DE V, LE VOLUME SEUIL DES MACROPORES. LES LIGNES POINTILLEES VERTICALES INDIQUENT LES VALEURS OPTIMALES DE V (I.E. EULER ET DIFFV MINIMUM) ..... 46
- FIGURE III-11** EXEMPLE DE LA COLONNE L6-3 A) MACROPOROSITE ACTIVE B) MACROPORES DE VOLUME EST SUPERIEUR A  $V = 100 \text{ MM}^3$  C) DIFFERENCE ENTRE LES DEUX IMAGES 3D CALCULEE PAR L'EQUATION : ..... 48
- FIGURE IV-1** STRATEGIES DE DENOMBREMENT DES MICROSPHERES DANS LES EFFLUENTS DES COLONNES A) STRATEGIE DE DENOMBREMENT DANS UN DOUBLE ESPACE DE FLUORESCENCE FL 11 / FL 1 POUR UN ECHANTILLON D'EFFLUENT CONTENANT DES MICROSPHERES YG, DRAGON GREEN ET DES PARTICULES AUTOCHTONES DU SOL. B) STRATEGIE DE DENOMBREMENT DANS UN DOUBLE ESPACE SSC-A / FL 11 POUR DISTINGUER LES MICROSPHERES SEULES, EN DOUBLETS, EN MULTIPLETS (POUR UN ECHANTILLON CONTENANT UNIQUEMENT DES MICROSPHERES YG DANS CET EXEMPLE). DANS LES ZONES B1 ET B2 SONT DENOMBREES RESPECTIVEMENT LES MICROSPHERES SEULES ET LES DOUBLETS. C) STRATEGIE DE DENOMBREMENT DANS UN DOUBLE ESPACE SSC-A / FL 11 POUR DISTINGUER LES MICROSPHERES SEULES, EN DOUBLETS, EN MULTIPLETS ET LES MICROSPHERES YG ADSORBEES AUX PARTICULES AUTOCHTONES DU SOL MULTIPLETS (POUR UN ECHANTILLON CONTENANT DES MICROSPHERES YG ET DES PARTICULES DE SOL DANS CET EXEMPLE). OUTRE LES PARTICULES ENREGISTREES DANS B1 ET B2, DES PARTICULES SONT DENOMBREES EN B3 ET B4 ET CORRESPONDENT RESPECTIVEMENT AUX MICROSPHERES SEULES ET EN DOUBLETS ADSORBEES A DES PARTICULES AUTOCHTONES DU SOL. LA ZONE B5 CORRESPOND AUX TRIPLETS ET MULTIPLETS SEULS OU ADSORBEES A DES PARTICULES AUTOCHTONES DU SOL. LE NOMBRE D'EVENEMENTS EST INDIQUE ENTRE PARENTHESE. .... 61
- FIGURE IV-2** FLUX D'EAU DRAINEE EN FONCTION DU TEMPS POUR LES TROIS COLONNE DE SOL ET POUR LES DIFFERENTS TEMPS DE PAUSE AVANT L'EVENEMENT PLUVIEUX..... 67
- FIGURE IV-3** EVOLUTION POUR QUATRE PLUIES SELECTIONNEES (COLONNE 1) DE : A) LA RETENTION R DES MICROSPHERES INJECTEES (%) EN FONCTION DE L'EAU DRAINEE CUMULEE (MM) ; B) LA MASSE CUMULEE DE PARTICULES AUTOCHTONES DU SOL (G) EN FONCTION DE LA MASSE D'EAU DRAINEE CUMULEE (G). LES LIGNES POINTILLEES VERTICALES MATERIALISENT LE VOLUME D'EAU DRAINEE POUR LEQUEL LES DONNEES SONT PRESENTEES FIGURE IV-5..... 69

**FIGURE IV-4** INFLUENCE DU FONCTIONNEMENT HYDRIQUE DES COLONNES SUR LA RETENTION DES MICROSPHERES. A) INFLUENCE DE L'ACTIVATION D'UNE VOIE D'ÉCOULEMENT PRÉFÉRENTIEL SUR L'ÉVOLUTION DU FLUX ET DE LA RETENTION DE MICROSPHERES POUR LA PLUIE APRES 48H DE TEMPS DE PAUSE, COLONNE 3. B) INFLUENCE D'UN ÉCOULEMENT MAJORITAIREMENT MATRICIEL SUR LA RETENTION, POUR LA PLUIE APRES 23H DE TEMPS DE PAUSE, COLONNE 2..... 70

**FIGURE IV-5** ÉVOLUTION EN FONCTION DU TEMPS DE PAUSE PRÉCÉDENT LA PLUIE DE A) LA RETENTION DES MICROSPHERES ; B) LA MASSE CUMULÉE DE PARTICULES AUTOCHTONE DU SOL EXPORTÉE DURANT LA PLUIE ; C) LA MASSE D'EAU ACCUMULÉE DANS LES COLONNES DE SOL ET D) LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DES EFFLUENTS (LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DE L'EAU DE PLUIE ÉTANT D'ENVIRON  $17 \mu\text{S cm}^{-1}$ )..... 72

**FIGURE IV-6** ÉVOLUTION DU TAUX DE RETENTION DE MICROSPHERES  $R$  EN FONCTION DE LA QUANTITÉ D'EAU ACCUMULÉE DANS LA COLONNE POUR 11 MM D'EAU DRAINÉE (A) ET DE LA CONDUCTIVITÉ DES EFFLUENTS POUR 11 MM D'EAU DRAINÉE (B). \*SIGNIFICATIF AU NIVEAU DE PROBABILITÉ 0.05. .... 73

**FIGURE IV-7** TAUX DE RECUPERATION,  $REC$ , AUX PLUIES  $N+1$  ET  $N+2$  EN FONCTION DE LA DURÉE DE LA PAUSE PRÉCÉDENT L'INJECTION (PLUIE  $N$ ). .... 74

**FIGURE IV-8** TAUX DE RECUPERATION,  $REC$ , AUX PLUIES  $N+1$  ET  $N+2$  EN FONCTION DE LA DURÉE DE LA DURÉE DE MATURATION DES MICROSPHERES DANS LA COLONNE AVANT LEUR REMOBILISATION..... 75

**FIGURE IV-9** POURCENTAGE DE MICROSPHERES ADSORBÉES À DES PARTICULES AUTOCHTONES DU SOL ET RETROUVÉES AUX PLUIES  $N$ ,  $N+1$  ET  $N+2$  ..... 76

**FIGURE IV-10** MODÈLE CONCEPTUEL SYNTHÉTISANT LES PRINCIPAUX MÉCANISMES IMPLIQUÉS DANS LA RETENTION (A ET B) ET LE REMOBILISATION (C ET D) DE PARTICULES. LES FLECHES INDIQUENT LES MOUVEMENTS DE MICROSPHERES ET LEUR ÉPAISSEUR L'INTENSITÉ RELATIVE DU MOUVEMENT SELON LES CAS DE FIGURES PROPOSÉS (PAUSE LONGUE (A ET C); PAUSE COURTE (B ET C)). .... 77

**FIGURE V-1**  $Dv50$  AS A FUNCTION OF CALCIUM CONCENTRATION. THE  $Dv50$  VALUE WAS RECORDED FIVE MINUTES AFTER EACH CALCIUM INCREMENT. GREY RECTANGLES REPRESENT THE CRITICAL COAGULATION CONCENTRATION RANGE..... 78

**FIGURE V-2** CRITICAL COAGULATION CONCENTRATION AS A FUNCTION OF pH FOR A  $\text{CaCl}_2$  ELECTROLYTE AND SOLID CONCENTRATION LOWER THAN  $0.7 \text{ g L}^{-1}$ . OPEN SHAPES DENOTE MODEL CLAYS AND FILLED SHAPES DENOTE SOIL CLAYS. THE DOTTED LINE REPRESENTS A MODEL FIT. .... 79

**FIGURE V-3** ELECTROPHORETIC MOBILITY OF  $\text{Ca-SMECTITE}$  SUSPENSIONS AT A STATIONARY STATE AS A FUNCTION OF CALCIUM CONCENTRATION. FILLED SHAPES DENOTE DATA OBTAINED THROUGH THIS STUDY FOR A SUSPENSION AT SOIL-pH ( $5.9 \pm 0.3$ ). THE CRITICAL COAGULATION CONCENTRATION MEASURED AT THE SAME pH LEVEL IS DENOTED BY THE GREY LINE. OPEN SHAPES

DENOTE LITERATURE DATA FOR MODEL OR SOIL SMECTITE AT  $5.7 < \text{pH} < 6$  (CIRCLE: LABILLE, 2003 FOR MODEL MONTMORILLONITE; TRIANGLE: GROLIMUND, 2001 FOR SOIL PARTICLES; SQUARE: SÉQUARIS, 2010 FOR SOIL PARTICLES). .....

**FIGURE V-4** ELECTROPHORETIC MOBILITY OF SUSPENSIONS AS A FUNCTION OF pH, ELECTROLYTE BACKGROUND AND CLAY INTERLAYER SPACE CATION. FILLED SHAPES DENOTE DATA FROM THIS STUDY, WHILE OPEN SHAPES DENOTE DATA FROM THE LITERATURE (CIRCLE: SOIL CA-SMECTITE IN  $3.5 \cdot 10^{-4} \text{ MOL L}^{-1} \text{ CaCl}_2$  BY KJAERGAARD ET AL., 2004; SQUARE: MODEL CA-SMECTITE IN DISTILLED WATER BY CHOROM AND RENGASSAMY, 1995).....

**FIGURE V-5** AGGREGATE AND PARTICLE SIZE DISTRIBUTION OF SUSPENSIONS AT A STATIONARY STATE AT  $\text{pH } 5.9 \pm 0.3$ : A)  $D_{v50}$  AND  $\%P < 2 \mu\text{m}$  AS A FUNCTION OF CALCIUM CONCENTRATION. THE CRITICAL COAGULATION CONCENTRATION AT THE SAME pH VALUE IS REPORTED AS A GREY RECTANGLE. B) PARTICLE SIZE DISTRIBUTION FOR THREE CALCIUM CONCENTRATIONS. ....

**FIGURE V-6** XRD-PATTERN OBTAINED FOR NA-SUSPENSIONS EQUILIBRATED WITH DIFFERENT CA-ELECTROLYTE CONCENTRATIONS. XRD PATTERNS WERE NORMALIZED TO THE ILLITE PEAK. GREY RECTANGLES REPRESENT THE D RANGE FOR NA-SMECTITE AND CA-SMECTITES DRAWN FROM THE LITERATURE. ....

**FIGURE V-7** RELATIVE INTENSITY OF THE D001 CA-SMECTITE PEAK AS A FUNCTION OF CALCIUM CONCENTRATION. THE CRITICAL COAGULATION CONCENTRATION AT SOIL-pH ( $5.9 \pm 0.3$ ) IS REPORTED AS A GREY RECTANGLE.....

**FIGURE V-8** SCANNING ELECTRON MICROSCOPY PHOTOGRAPHS OF THE CA-SUSPENSION OBSERVED DURING THE CRYOGENIC STAGE, A)  $\text{pH } 8$  AND  $[\text{Ca}^{2+}] = 5.9 \cdot 10^{-5} \text{ MOL L}^{-1}$ , B)  $\text{pH } 4$  AND  $[\text{Ca}^{2+}] = 6.2 \cdot 10^{-4} \text{ MOL L}^{-1}$ . ....

**FIGURE V-9.**  $D_{v50}$ ,  $\%P < 2 \mu\text{m}$  AND pH EVOLUTION AS A FUNCTION OF TIME FOR THE THREE CALCIUM CONCENTRATIONS. pH PERTURBATIONS WERE APPLIED AT A TIME EQUAL TO ZERO.....

**FIGURE V-10.**  $D_{v50}$  AND  $\%P < 2 \mu\text{m}$  OF THE CA-SUSPENSIONS AS A FUNCTION OF pH AND  $\text{CaCl}_2$  BACKGROUND AT STATIONARY STATE (STA) AND AN HOUR (1 H) AFTER pH PERTURBATION. ....

**FIGURE V-11.**  $D_{v50}$  AND  $\%P < 2 \mu\text{m}$  EVOLUTION AFTER SUSPENSION DILUTION AT THE STATIONARY STATE AND UNDER THREE DIFFERENT INITIAL pH LEVELS. ....

**FIGURE V-12.** SCATTERED INTENSITY (I) AS A FUNCTION OF THE WAVE VECTOR (Q) FOR NA- AND CA- SUSPENSIONS AT DIFFERENT CALCIUM CONCENTRATIONS AND ONE HOUR AFTER pH PERTURBATION. THE SLOPE OF THE LINEAR PORTION OF THE (LOG I) VS. (LOG Q) PLOT IS CORRELATED WITH AGGREGATE COMPACTNESS (FRACTAL DOMAIN). ....

**FIGURE V-13.** PHASE DIAGRAM FOR CA-SUSPENSION AS A FUNCTION OF pH AND CALCIUM CONCENTRATION. THE SOLID LINE REPRESENTS THE CCC AS A FUNCTION OF pH. THE DOTTED LINE REPRESENTS THE MEDIAN VALUE OF THE  $\text{pH}_{\text{PZC EDGES}}$ , AND THE GREY RECTANGLE REPRESENTS THE FIRST AND THIRD QUANTILES OF THE  $\text{pH}_{\text{PZC EDGES}}$ . A) PARTICLE ASSOCIATION TYPE AS A

FUNCTION OF PH AND CALCIUM CONCENTRATION; B) RAINWATER AND GRAVITATIONAL WATER CHEMISTRY VALUES DRAWN FROM THE LITERATURE.....

**FIGURE XI-1** EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE DES EFFLUENTS EN FONCTION DU TEMPS DURANT LES PLUIES. LES EFFLUENTS SONT RECUPERES EN SORTIE DE COLONNE DE LUVISOL NON REMANIE. LES PROPRIETES DE CE SOL SONT DECRITES ERREUR ! SOURCE DU RENVOI INTROUVABLE. ET DANS LE CHAPITRE TRAITANT DE LA RETENTION DE MICROSPHERES. .... 149

## X.BIBLIOGRAPHIE

**Abend, S.**, and G. Lagaly. 2000. Sol–gel transitions of sodium montmorillonite dispersions. *Appl. Clay Sci.* 16(3–4): 201–227.

**Akin, S.**, and A.R. Kavscek. 2003. Computed tomography in petroleum engineering research. *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.* 215(1): 23–38.

**Allaire, S.E.**, S. Roulier, and A.J. Cessna. 2009. Quantifying preferential flow in soils: A review of different techniques. *J. Hydrol.* 378(1-2): 179–204.

**Amrhein, C.**, P.A. Mosher, and J.E. Strong. 1993. Colloid-assisted transport of trace metals in roadside soils receiving deicing salts. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57(5): 1212–1217.

**Anderson, S.J.**, and G. Sposito. 1991. Cesium-adsorption method for measuring accessible structural surface charge. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55(6): 1569–1576.

**Arns, C.H.**, M.A. Knackstedt, and K.R. Mecke. 2002. Characterising the morphology of disordered materials. p. 37–74. *In* *Morphology of Condensed Matter*. Springer.

**Arthur, E.**, P. Moldrup, P. Schjønning, and L.W. de Jonge. 2012. Linking Particle and Pore Size Distribution Parameters to Soil Gas Transport Properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 76(1): 18.

**Arthur, E.**, P. Moldrup, P. Schjønning, and L.W. de Jonge. 2013. Water Retention, Gas Transport, and Pore Network Complexity during Short-Term Regeneration of Soil Structure. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 77(6): 1965.

**Auset, M.**, and A.A. Keller. 2006. Pore-scale visualization of colloid straining and filtration in saturated porous media using micromodels. *Water Resour. Res.* 42(12).

**Avena, M.J.**, and C.P. De Pauli. 1998. Proton Adsorption and Electrokinetics of an Argentinean Montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.* 202(1): 195–204.

**Bastardie, F.**, Y. Capowiez, J.-R. de Dreuzy, and D. Cluzeau. 2003. X-ray tomographic and hydraulic characterization of burrowing by three earthworm species in repacked soil cores. *Appl. Soil Ecol.* 24(1): 3–16.

**Baveye, P.C.**, M. Laba, W. Otten, L. Bouckaert, P. Dello Sterpaio, R.R. Goswami, D. Grinev, A. Houston, Y. Hu, J. Liu, and others. 2010. Observer-dependent

---

variability of the thresholding step in the quantitative analysis of soil images and X-ray microtomography data. *Geoderma* 157(1): 51–63.

**Benna, M.**, N. Kbir-Ariguib, A. Magnin, and F. Bergaya. 1999. Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions. *J. Colloid Interface Sci.* 218(2): 442–455.

**Bergaya, F.**, B.K.G. Theng, and G. Lagaly. 2011. *Handbook of Clay Science*. Elsevier.

**Bertrand, G.**, H. Celle-Jeanton, P. Laj, J. Rangognio, and G. Chazot. 2008. Rainfall chemistry: long range transport versus below cloud scavenging. A two-year study at an inland station (Opme, France). *J. Atmospheric Chem.* 60(3): 253–271.

**Beucher, S.** 2001. Geodesic reconstruction, saddle zones and hierarchical segmentation. *Image Anal Ster.* 20(2): 137–141.

**Beven, K.**, and P. Germann. 2013. Macropores and water flow in soils revisited. *Water Resour. Res.* 49(6): 3071–3092.

**Bielders, C.L.**, and B. Grymonprez. 2010. Raindrop Impact: A Neglected but Potentially Major Contributor to Particle Mobilization in Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 74(5): 1446.

**Bin, G.**, X. Cao, Y. Dong, Y. Luo, and L.Q. Ma. 2011. Colloid Deposition and Release in Soils and Their Association With Heavy Metals. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 41(4): 336–372.

**Le Bissonnais, Y.** 1996. Aggregate stability and assessment of soil crustability and erodibility: I. Theory and methodology. *Eur. J. Soil Sci.* 47(4): 425–437.

**Le Bissonnais, Y.**, A. Bruand, and M. Jamagne. 1989. Laboratory experimental study of soil crusting: Relation between aggregate breakdown mechanisms and crust structure. *Catena* 16(4): 377–392.

**Bockheim, J.G.**, and A.N. Gennadiyev. 2000. The role of soil-forming processes in the definition of taxa in Soil Taxonomy and the World Soil Reference Base. *Geoderma* 95(1–2): 53–72.

**Borgnino, L.** 2013. Experimental determination of the colloidal stability of Fe(III)-montmorillonite: Effects of organic matter, ionic strength and pH conditions. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 423: 178–187.

**Bouma, J.**, and P.J.M. De Laat. 1981. Estimation of the moisture supply capacity of some swelling clay soils in the Netherlands. *J. Hydrol.* 49(3): 247–259.

**Bradford, S.A.**, V.L. Morales, W. Zhang, R.W. Harvey, A.I. Packman, A. Mohanram, and C. Welty. 2013. Transport and fate of microbial pathogens in agricultural settings. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 43(8): 775–893.

**Bradford, S.A.**, J. Simunek, M. Bettahar, M.T. Van Genuchten, and S.R. Yates. 2006. Significance of straining in colloid deposition: Evidence and implications. *Water Resour. Res.* 42(12)

**Bradford, S.A.**, S. Torkzaban, and S.L. Walker. 2007. Coupling of physical and chemical mechanisms of colloid straining in saturated porous media. *Water Res.* 41(13): 3012–3024.

**Brandenburg, U.**, and G. Lagaly. 1988. Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions. *Appl. Clay Sci.* 3(3): 263–279.

**Brewer, R. 1964.** Fabric and mineral analysis of soils.

**Brisset, F. 2012.** Microscopie électronique à balayage et microanalyses. SOFEDIS.

**Burkhardt, M.**, R. Kasteel, J. Vanderborght, and H. Vereecken. 2008. Field study on colloid transport using fluorescent microspheres. *Eur. J. Soil Sci.* 59(1): 82–93.

**Capowiez, Y.**, S. Sammartino, and E. Michel. 2014. Burrow systems of endogeic earthworms: Effects of earthworm abundance and consequences for soil water infiltration. *Pedobiologia*

**Cey, E.E.**, D.L. Rudolph, and J. Passmore. 2009a. Influence of macroporosity on preferential solute and colloid transport in unsaturated field soils. *J. Contam. Hydrol.* 107(1–2): 45–57.

**Cey, E.E.**, and D.L. Rudolph. 2009b. Field study of macropore flow processes using tension infiltration of a dye tracer in partially saturated soils. *Hydrol. Process.* 23(12): 1768–1779.

**Chadwick, O.A.**, and J. Chorover. 2001. The chemistry of pedogenic thresholds. *Geoderma* 100(3): 321–353.

**Chen, G.**, and M. Flury. 2005. Retention of mineral colloids in unsaturated porous media as related to their surface properties. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 256(2): 207–216.

**Cheng, T.**, and J.E. Saiers. 2010. Colloid-Facilitated Transport of Cesium in Vadose-Zone Sediments: The Importance of Flow Transients. *Environ. Sci. Technol.* 44(19): 7443–7449.

---

**Chorom, M.**, and P. Rengasamy. 1995. Dispersion and zeta potential of pure clays as related to net particle charge under varying pH, electrolyte concentration and cation type. *Eur. J. Soil Sci.* 46(4): 657–665.

**Chorover, J.**, P.M. Vitousek, D.A. Everson, A.M. Esperanza, and D. Turner. 1994. Solution chemistry profiles of mixed-conifer forests before and after fire. *Biogeochemistry* 26(2): 115–144.

**Chowdhury, I.**, D.M. Cwiertny, and S.L. Walker. 2012. Combined factors influencing the aggregation and deposition of nano-TiO<sub>2</sub> in the presence of humic acid and bacteria. *Environ. Sci. Technol.* 46(13): 6968–6976.

**Citeau, L.**, I. Lamy, F. van Oort, and F. Elsass. 2003. Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 217(1-3): 11–19.

**Cornu, S.** 2005. Pédogenèses d’hier et d’aujourd’hui. HDR Thesis Univ. Orléans Available at [http://www.inra.fr/ea/EA\\_these/fichier\\_these/Cornu2005.pdf](http://www.inra.fr/ea/EA_these/fichier_these/Cornu2005.pdf) (verified 7 April 2014).

**Cornu, S.**, A. Besnault, and A. Bermond. 2008. Soil podzolization induced by reforestation as shown by sequential and kinetic extractions of Fe and Al. *Eur. J. Soil Sci.* 59(2): 222–232.

**Cornu, S.**, D. Montagne, F. Maguin, C.L. Lay, P. Chevallier, and I. Cousin. 2007. Influence of human impacts on Albeluvisol analysed by X-ray microfluorescence: Relative evolution of the transforming front at the tongue scale. *Sci. Total Environ.* 377(2): 244–254.

**Cornu, S.**, L. Quénard, I. Cousin, and A. Samouëlian. 2014. Experimental approach of lessivage: Quantification and mechanisms. *Geoderma* 213: 357–370.

**Crist, J.T.**, J.F. McCarthy, Y. Zevi, P. Baveye, J.A. Throop, and T.S. Steenhuis. 2004. Pore-Scale Visualization of Colloid Transport and Retention in Partly Saturated Porous Media. *Vadose Zone J.* 3(2): 444.

**Crist, J.T.**, Y. Zevi, J.F. McCarthy, J.A. Throop, and T.S. Steenhuis. 2005. Transport and retention mechanisms of colloids in partially saturated porous media. *Vadose Zone J.* 4(1): 184–195.

**Cumbie, D.H.**, and L.D. McKay. 1999. Influence of diameter on particle transport in a fractured shale saprolite. *J. Contam. Hydrol.* 37(1–2): 139–157.

**Dawson, K.A.** 2002. The glass paradigm for colloidal glasses, gels, and other arrested states driven by attractive interactions. *Curr. Opin. Colloid Amp Interface Sci.*: 218–227.

**Delhorme, M., C. Labbez, C. Caillet, and F. Thomas.** 2010. Acid- Base Properties of 2: 1 Clays. I. Modeling the Role of Electrostatics. *Langmuir* 26(12): 9240–9249.

**DeNovio, N., J. Saiers, and J. Ryan.** 2004. Colloid movement in unsaturated porous media: Recent advances and future directions. *Vadose Zone J.* 3(2): 338–351.

**Diamond, J.M.** 2009. Effondrement : comment les sociétés décident de leur disparition ou de leur survie.

**Drewnik, M., M. Skiba, W. Szymański, and M. Żyła.** Mineral composition vs. soil forming processes in loess soils — A case study from Kraków (Southern Poland). *CATENA*

**Driese, S.G., and L.D. McKay.** 2004. Epi-fluorescence micromorphology of saprolite reveals evidence for colloid retention in microscale pore systems. *Geoderma* 121(1–2): 143–152.

**Duchaufour, P.** 1956. *Pédologie: applications forestières et agricoles.* Ecole Nationale du Génie Rural. École nationale des Eaux et forêts.

**Duchaufour, P.** 1983. *Pédologie. Tome I: Pédogénèse et classification, 2e éd.* Masson, Paris.

**Durán, J.D.G., M.M. Ramos-Tejada, F.J. Arroyo, and F. González-Caballero.** 2000. Rheological and Electrokinetic Properties of Sodium Montmorillonite Suspensions: I. Rheological Properties and Interparticle Energy of Interaction. *J. Colloid Interface Sci.* 229(1): 107–117.

**Elliot, T.R., W.D. Reynolds, and R.J. Heck.** 2010. Use of existing pore models and X-ray computed tomography to predict saturated soil hydraulic conductivity. *Geoderma* 156(3–4): 133–142.

**Elsass, F.** 2005. *Minéralogie des argiles de sols : structure, altération, réactivité.*

**EU.** 2006. *Thematic Strategy for Soil Protection. COM (2006)231 final.*

**Faivre, P., and C. Chamarro.** 1995. Facteurs biotiques et mécanismes de lessivage particulaire dans les sols. L'exemple Toposéquences Caractér. Andes Colombie *Etude Gest. Sols* 1: 25–41.

---

**FAO.** 2007. World Reference Base for Soil Resources 2006, first update 2007. World Soil Resources Reports No. 103.

**Fedoroff, N.** 1997. Clay illuviation in Red Mediterranean soils. *Catena* 28(3-4): 171–189.

**Finke, P.A.** 2012. Modeling the genesis of luvisols as a function of topographic position in loess parent material. *Quat. Int.* 265: 3–17.

**Finke, P.A.,** A. Samouëlian, M. Suarez-Bonnet, B. Laroche, and S.S. Cornu. 2014. Assessing the usage potential of SoilGen2 to predict clay translocation under forest and agricultural land uses. *Eur. J. Soil Sci.*: n/a–n/a.

**Flury, M.,** H. Flüher, W.A. Jury, and J. Leuenberger. 1994. Susceptibility of soils to preferential flow of water: A field study. *Water Resour. Res.* 30(7): 1945–1954.

**Flury, M.,** and N.N. Wai. 2003. Dyes as tracers for vadose zone hydrology. *Rev. Geophys.* 41(1): n/a–n/a.

**Furukawa, Y.,** J.L. Watkins, J. Kim, K.J. Curry, and R.H. Bennett. 2009. Aggregation of montmorillonite and organic matter in aqueous media containing artificial seawater. *Geochem. Trans.* 10(1): 2.

**Gal, M.,** L. Arcan, I. Shainberg, and R. Keren. 1984. Effect of exchangeable sodium and phosphogypsum on crust structure—Scanning electron microscope observations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48(4): 872–878.

**Gallet, C.,** and C. Keller. 1999. Phenolic composition of soil solutions: comparative study of lysimeter and centrifuge waters. *Soil Biol. Biochem.* 31(8): 1151–1160.

**Gao, B.,** J.E. Saiers, and J. Ryan. 2006. Pore-scale mechanisms of colloid deposition and mobilization during steady and transient flow through unsaturated granular media. *Water Resour. Res.* 42(1): n/a–n/a.

**Gao, B.,** T.S. Steenhuis, Y. Zevi, V.L. Morales, J.L. Nieber, B.K. Richards, J.F. McCarthy, J. Parlange, and others. 2008. Capillary retention of colloids in unsaturated porous media. *Water Resour. Res.* 44(4)

**Gerke, H.H.** 2006. Preferential flow descriptions for structured soils. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 169(3): 382–400.

**Gerke, H.H.** 2012. Macroscopic Representation of the Interface between Flow Domains in Structured Soil. *Vadose Zone J.* 11(3): 0.

**Gerke, H.H.**, P. Germann, and J. Nieber. 2010. Preferential and unstable flow: From the pore to the catchment scale. *Vadose Zone J.* 9(2): 207–212.

**Germann, P.**, and K. Beven. 1981. Water flow in soil macropores I. An experimental approach. *J. Soil Sci.* 32(1): 1–13.

**Ghezzehei, T.A.**, and D. Or. 2005. Liquid fragmentation and intermittent flow regimes in unsaturated fractured media. *Water Resour. Res.* 41(12)

**Goldberg, S.** 1991. Flocculation of Illite/Kaolinite and Illite/Montmorillonite Mixtures as Affected by Sodium Adsorption Ratio and pH. *Clays Clay Miner.* 39(4): 375–380.

**Goldberg, S.**, and H.S. Forster. 1990. Flocculation of Reference Clays and Arid-Zone Soil Clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54(3): 714–718.

**Goldberg, S.**, and R.A. Glaubig. 1987. Effect on saturating cation, pH, and aluminum and iron oxide on the flocculation of kaolinite and montmorillonite. *Clays Clay Miner.* 35(3): 220–227.

**Grolimund, D.**, M. Elimelech, and M. Borkovec. 2001. Aggregation and deposition kinetics of mobile colloidal particles in natural porous media. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 191(1): 179–188.

**Grolimund, D.**, M. Elimelech, M. Borkovec, K. Barmettler, R. Kretzschmar, and H. Sticher. 1998. Transport of in situ mobilized colloidal particles in packed soil columns. *Environ. Sci. Technol.* 32(22): 3562–3569.

**Guan, J.**, T.D. Waite, and R. Amal. 1998. Rapid structure characterization of bacterial aggregates. *Environ. Sci. Technol.* 32(23): 3735–3742.

**Gu, B.**, and H.E. Doner. 1992. The microstructure of dilute clay and humic acid suspensions revealed by freeze-fracture electron microscopy. *Clays Clay Miner.* 40(2): 246–250.

**Gunal, H.**, and M.D. Ransom. 2006. Clay illuviation and calcium carbonate accumulation along a precipitation gradient in Kansas. *Catena* 68(1): 59–69.

**Guo, J.H.**, X.J. Liu, Y. Zhang, J.L. Shen, W.X. Han, W.F. Zhang, P. Christie, K.W.T. Goulding, P.M. Vitousek, and F.S. Zhang. 2010. Significant acidification in major Chinese croplands. *Science* 327(5968): 1008–1010.

**Heath, D.**, and T.F. Tadros. 1983. Influence of pH, electrolyte, and poly (vinyl alcohol) addition on the rheological characteristics of aqueous dispersions of sodium montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.* 93(2): 307–319.

---

**Hesterberg, D.**, and A.L. Page. 1990. Critical coagulation concentrations of sodium and potassium illite as affected by pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54(3): 735–739.

**Hofmann, U.** 1961. Geheimnisse des Tons. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft.* 38: 201–207.

**Hounsfield, G.N.** 1973. Computerized transverse axial scanning (tomography): Part 1. Description of system. *Br. J. Radiol.* 46(552): 1016–1022.

**Howitt, R.W.**, and S. Pawluk. 1985. The genesis of a gray luvisol within the boreal forest region. II. Dynamic pedology. *Can. J. Soil Sci.* 65(1): 9–19.

**Hubert, F.** 2008. Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempéré. Implications minéralogique et pédologique. Available at <http://hal.archives-ouvertes.fr/tel-00378892/> (verified 16 October 2013).

**Hunter, R.J.** 1981. Zeta potential in colloid science: principles and applications. Academic press London.

**Ibrahim, M.A.**, and C.L. Burras. 2012. Clay movement in sand columns and its pedological ramifications. *Soil Horiz.* 53(2): 27–31.

**IPCC.** 2014. Fifth Assessment Report - Synthesis Report.

**Jacobs, A.** 2007. Transport bactérien en milieux poreux: Expérimentations et Modélisation.

**Jacobsen, O.**, P. Moldrup, C. Larsen, L. Konnerup, and L.. Petersen. 1997. Particle transport in macropores of undisturbed soil columns. *J. Hydrol.* 196(1–4): 185–203.

**Jamagne, M.** 1973. Contribution à l'étude pédologique des formations loessiques du Nord de la France.

**Jamagne, M.** 1978. Les processus pédogénétique dans une séquence évolutive progressive sur formations limoneuses loessiques en zone tempérée froide et humide. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* 286, 25-27.

**Jamagne, M.**, and G. Pedro. 1981. Les phénomènes de migration et d'accumulation de particules au cours de la pédogénèse sur les formations limoneuses du Nord de la France. Essai de caractérisation du processus de "lessivage". *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 292, pp. 1329-1332.

**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. *Eur. J. Soil Sci.* 58(3): 523–546.

**Jarvis, N.J.,** K.G. Villholth, and B. Ulén. 1999. Modelling particle mobilization and leaching in macroporous soil. *Eur. J. Soil Sci.* 50(4): 621–632.

**Jiang, G.,** M.J. Noonan, G.D. Buchan, and N. Smith. 2005. Transport and deposition of *Bacillus subtilis* through an intact soil column. *Soil Res.* 43(6): 695–703.

**Johnson, D.W.** 1995. Temporal Patterns in Beech Forest Soil Solutions: Field and Model Results Compared. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59(6): 1732.

**Johnston, C.T.,** E. Tombacz, J.B. Dixon, and D.G. Schulze. 2002. Surface chemistry of soil minerals. *Soil Mineral. Environ. Appl.*: 37–67.

**Jones, A.,** L. Montanarella, and R. Jones. 2005. Soil atlas of Europe. European Commission.

**De Jonge, H.,** O.H. Jacobsen, L.W. de Jonge, and P. Moldrup. 1998a. Particle-facilitated transport of prochloraz in undisturbed sandy loam soil columns. *J. Environ. Qual.* 27(6): 1495–1503.

**De Jonge, H.,** O.H. Jacobsen, L.W. de Jonge, and P. Moldrup. 1998b. Colloid-facilitated transport of pesticide in undisturbed soil columns. *Phys. Chem. Earth* 23(2): 187–191.

**De Jonge, H.,** L.W. de Jonge, and O.H. Jacobsen. 2000. [<sup>14</sup>C]Glyphosate transport in undisturbed topsoil columns. *Pest Manag. Sci.* 56(10): 909–915.

**De Jonge, L.W.,** C. Kjærgaard, and P. Moldrup. 2004. Colloids and Colloid-Facilitated Transport of Contaminants in Soils An Introduction. *Vadose Zone J.* 3(2): 321–325.

**De Jonge, L.W.,** P. Moldrup, A.L. Vendelboe, M. Tuller, and D. Wildenschild. 2012. Soil architecture and physicochemical functions: An Introduction. *Vadose Zone J.* 11(1): 0–0.

**Kalender, W.A.** 2011. Computed tomography: fundamentals, system technology, image quality, applications. John Wiley & Sons.

**Kaplan, D.I.,** P.M. Bertsch, and D.C. Adriano. 1997. Mineralogical and physicochemical differences between mobile and nonmobile colloidal phases in reconstructed pedons. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61(2): 641–649.

---

**Kaplan, D.I.**, P.M. Bertsch, D.C. Adriano, and W.P. Miller. 1993. Soil-borne mobile colloids as influenced by water flow and organic carbon. *Environ. Sci. Technol.* 27(6): 1193–1200.

**Kasteel, R.**, P. Garnier, P. Vachier, and Y. Coquet. 2007. Dye tracer infiltration in the plough layer after straw incorporation. *Geoderma* 137(3-4): 360–369.

**Katuwal, S.**, T. Norgaard, P. Moldrup, M. Lamandé, D. Wildenschild, and L.W. de Jonge. 2015. Linking air and water transport in intact soils to macropore characteristics inferred from X-ray computed tomography. *Geoderma* 237–238: 9–20.

**Keren, R.**, and D.L. Sparks. 1995. The role of edge surfaces in flocculation of 2: 1 clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59(2): 430–435.

**Kinsela, A.S.**, A. Tjitradjaja, R.N. Collins, T.D. Waite, T.E. Payne, B.C.T. Macdonald, and I. White. 2010. Influence of calcium and silica on hydraulic properties of sodium montmorillonite assemblages under alkaline conditions. *J. Colloid Interface Sci.* 343(1): 366–373.

**Kjaergaard, C.**, H.C.B. Hansen, C.B. Koch, and K.G. Villholth. 2004. Properties of water-dispersible colloids from macropore deposits and bulk horizons of an agrudalf. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68(6): 1844–1852.

**Kneafsey, T.J.**, and K. Pruess. 1998. Laboratory experiments on heat-driven two-phase flows in natural and artificial rock fractures. *Water Resour. Res.* 34(12): 3349–3367.

**Kodešová, R.**, K. Němeček, V. Kodeš, and A. Žigová. 2012. Using Dye Tracer for Visualization of Preferential Flow at Macro- and Microscales. *Vadose Zone J.* 11(1): 0.

**Köhne, J.M.**, S. Köhne, and J. Šimůnek. 2009. A review of model applications for structured soils: a) Water flow and tracer transport. *J. Contam. Hydrol.* 104(1–4): 4–35.

**Köhne, J.M.**, S. Schlüter, and H.-J. Vogel. 2011. Predicting solute transport in structured soil using pore network models. *Vadose Zone J.* 10(3): 1082–1096.

**Kretzschmar, R.**, W.P. Robarge, and A. Amoozegar. 1994. Filter efficiency of three saprolites for natural clay and iron oxide colloids. *Environ. Sci. Technol.* 28(11): 1907–1915.

**Kretzschmar, R.**, and H. Sticher. 1998. Colloid transport in natural porous media: influence of surface chemistry and flow velocity. *Phys. Chem. Earth* 23(2): 133–139.

**Krull, E.S.**, E.A. Bestland, J.O. Skjemstad, and J.F. Parr. 2006. Geochemistry ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR) and residence times ( $^{14}\text{C}$  and OSL) of soil organic matter from red-brown earths of South Australia: Implications for soil genesis. *Geoderma* 132(3-4): 344–360.

**Labille, J.** 2003. Déstabilisation d'une suspensions colloïdale de montmorillonite par coagulation-fluculation, en présence de polysaccharides.

**Labille, J., F. Thomas, I. Bihannic, and C. Santaella.** 2003. Destabilization of montmorillonite suspensions by  $\text{Ca}^{2+}$  and succinoglycan. *Clay Miner.* 38(2): 173–185.

**Ladouche, B., A. Luc, and D. Nathalie.** 2009. Chemical and isotopic investigation of rainwater in Southern France (1996–2002): Potential use as input signal for karst functioning investigation. *J. Hydrol.* 367(1–2): 150–164.

**Laegdsmand, M., K.G. Villholth, M. Ullum, and K.H. Jensen.** 1999. Processes of colloid mobilization and transport in macroporous soil monoliths. *Geoderma* 93(1–2): 33–59.

**Lagaly, G.** 1989. Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions. *Appl. Clay Sci.* 4(2): 105–123.

**Lagaly, G.** 2006. Chapter 5 Colloid Clay Science. p. 141–245. *In* Faïza Bergaya, B.K.G.T. and G.L. (ed.), *Developments in Clay Science*. Elsevier.

**Lagaly, G., and S. Ziesmer.** 2003. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 100–102: 105–128.

**Lambert, S., A. Thill, P. Ginestet, J.M. Audic, and J.Y. Bottero.** 2000. Structural Interpretations of Static Light Scattering Patterns of Fractal Aggregates. *J. Colloid Interface Sci.* 228(2): 379–385.

**Larsbo, M., and N. Jarvis.** 2003. MACRO 5.0: a model of water flow and solute transport in macroporous soil: technical description. Department of Soil Sciences, Swedish University of Agricultural Sciences Uppsala.

**Laubel, A., O.H. Jacobsen, B. Kronvang, R. Grant, and H.E. Andersen.** 1999. Subsurface drainage loss of particles and phosphorus from field plot experiments and a tile-drained catchment. *J. Environ. Qual.* 28(2): 576–584.

---

**Lehmann, P.**, and D. Or. 2009. Evaporation and capillary coupling across vertical textural contrasts in porous media. *Phys. Rev. E* 80(4): 046318.

**Lenhart, J.J.**, and J.E. Saiers. 2002. Transport of silica colloids through unsaturated porous media: Experimental results and model comparisons. *Environ. Sci. Technol.* 36(4): 769–777.

**Levin, J.**, J. Herman, G. Hornberger, and J. Saiers. 2006. Colloid mobilization from a variably saturated, intact soil core. *Vadose Zone J.* 5(2): 564–569.

**Lewis, J.**, and J. Sjöstrom. 2010. Optimizing the experimental design of soil columns in saturated and unsaturated transport experiments. *J. Contam. Hydrol.* 115(1–4): 1–13.

**Liu, P.**, T. Kendelewicz, and G.E. Brown Jr. 1998. Reaction of water with MgO(100) surfaces. Part II:: Synchrotron photoemission studies of defective surfaces. *Surf. Sci.* 412–413: 315–332.

**Logan, B.E.**, D.G. Jewett, R.G. Arnold, E.J. Bouwer, and C.R. O'Melia. 1995. Clarification of clean-bed filtration models. *J. Environ. Eng.* 121(12): 869–873.

**Löhr, S.C.**, and M.E. Cox. 2012. The influence of vegetation and soil type on the speciation of iron in soil water. *Eur. J. Soil Sci.* 63(3): 377–388.

**Luo, L.**, H. Lin, and P. Halleck. 2008. Quantifying Soil Structure and Preferential Flow in Intact Soil Using X-ray Computed Tomography. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 72(4): 1058.

**Luo, L.**, H. Lin, and S. Li. 2010. Quantification of 3-D soil macropore networks in different soil types and land uses using computed tomography. *J. Hydrol.* 393(1–2): 53–64.

**Luxmoore, R.J.** 1981. Micro-, meso-, and macroporosity of soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45(3): 671–672.

**Lu, P.J.**, E. Zaccarelli, F. Ciulla, A.B. Schofield, F. Sciortino, and D.A. Weitz. 2008. Gelation of particles with short-range attraction. *Nature* 453(7194): 499–503.

**Mackeague, J.**, and R.S. Arnaud. 1969. Pedotranslocation: Eluviation-illuviation in soils during the Quaternary. *Soil Sci.* 107(6): 428–434.

**Majdalani, S.**, E. Michel, L. Di-Pietro, and R. Angulo-Jaramillo. 2008a. Effects of wetting and drying cycles on in situ soil particle mobilization. *Eur. J. Soil Sci.* 59(2): 147–155.

**Manning, B.A.**, and S. Goldberg. 1996. Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite. *Clays Clay Miner.* 44(5): 609–623.

**Marques, R.**, J. Ranger, D. Gelhaye, B. Pollier, Q. Ponette, and O. Gøedert. 1996. Comparison of chemical composition of soil solutions collected by zero-tension plate lysimeters with those from ceramic-cup lysimeters in a forest soil. *Eur. J. Soil Sci.* 47(3): 407–417.

**McDowell-Boyer, L.M.**, J.R. Hunt, and N. Sitar. 1986. Particle transport through porous media. *Water Resour. Res.* 22(13): 1901–1921.

**Mercier, P.**, L. Denaix, M. Robert, and G. de Marsily. 2000. Caractérisation des matières colloïdales évacuées au cours du drainage agricole : incidence sur l'évolution pédogénétique des sols. *Comptes Rendus Académie Sci. - Ser. IIA - Earth Planet. Sci.* 331(3): 195–202.

**Michel, E.**, S. Majdalani, and L. Di-Pietro. 2010a. How differential capillary stresses promote particle mobilization in macroporous soils: A novel conceptual model. *Vadose Zone J.* 9(2): 307–316.

**Millennium Ecosystem Assessment.** 2005. Ecosystems and human well-being: current state and trends.

**Minasny, B.**, A.B. McBratney, and S. Salvador-Blanes. 2008. Quantitative models for pedogenesis — A review. *Geoderma* 144(1-2): 140–157.

**Mishchenko, M.I.**, L.D. Travis, and A.A. Lacis. 2002. Scattering, absorption, and emission of light by small particles. Cambridge university press.

**Missana, T.**, and A. Adell. 2000. On the applicability of DLVO theory to the prediction of clay colloids stability. *J. Colloid Interface Sci.* 230(1): 150–156.

**Montagne, D.**, S. Cornu, L. Le Forestier, and I. Cousin. 2009. Soil drainage as an active agent of recent soil evolution: a review. *Pedosphere* 19(1): 1–13.

**Mooney, S.J.**, and C. Morris. 2008. A morphological approach to understanding preferential flow using image analysis with dye tracers and X-ray Computed Tomography. *CATENA* 73(2): 204–211.

**Naveed, M.**, S. Hamamoto, K. Kawamoto, T. Sakaki, M. Takahashi, T. Komatsu, P. Moldrup, M. Lamandé, D. Wildenschild, M. Prodanović, and L.W. de Jonge. 2013a. Correlating Gas Transport Parameters and X-Ray Computed Tomography Measurements in Porous Media: *Soil Sci.* 178(2): 60–68.

- 
- Naveed, M.**, P. Moldrup, E. Arthur, D. Wildenschild, M. Eden, M. Lamandé, H.-J. Vogel, and L.W. de Jonge. 2013b. Revealing soil structure and functional macroporosity along a clay gradient using x-ray computed tomography. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 77(2): 403–411.
- Négrei, P.**, and S. Roy. 1998. Chemistry of rainwater in the Massif Central (France): a strontium isotope and major element study. *Appl. Geochem.* 13(8): 941–952.
- Nielsen, M.H.**, M. Styczen, V. Ernstsén, C.T. Petersen, and S. Hansen. 2011. Distribution of bromide and microspheres along macropores in and between drain trenches. *Vadose Zone J.* 10(1): 345–353.
- Nimmo, J.R.** 2012. Preferential flow occurs in unsaturated conditions. *Hydrol. Process.* 26(5): 786–789.
- Van Olphen, H.** 1977. An introduction to clay colloid chemistry: for clay technologists, geologists, and soil scientists. Wiley, New York.
- Or, D.**, and T.A. Ghezzehei. 2007. Traveling liquid bridges in unsaturated fractured porous media. *Transp. Porous Media* 68(1): 129–151.
- Paradelo, M.**, P. Moldrup, E. Arthur, M. Naveed, M. Holmstrup, J.E. López-Periago, and L.W. de Jonge. 2013. Effects of Past Copper Contamination and Soil Structure on Copper Leaching from Soil. *J. Environ. Qual.* 42(6): 1852.
- Passmore, J.M.**, D.L. Rudolph, M.M.F. Mesquita, E.E. Cey, and M.B. Emelko. 2010. The utility of microspheres as surrogates for the transport of *E. coli* RS2g in partially saturated agricultural soil. *Water Res.* 44(4): 1235–1245.
- Penner, D.** 2000. Influence of Organic and Inorganic Salts on the Coagulation of Montmorillonite Dispersions. *Clays Clay Miner.* 48(2): 246–255.
- Permien, T.**, and G. Lagaly. 1994. The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds IV. Sodium montmorillonite and acids. *Appl. Clay Sci.* 9(4): 251–263.
- Pernes-Debuyser, A.**, M. Pernes, B. Velde, and D. Tessier. 2003. Soil Mineralogy Evolution in the Inra 42 Plots Experiment (versailles, France). *Clays Clay Miner.* 51(5): 577–584.
- Perret, J.**, S.O. Prasher, A. Kantzas, and C. Langford. 1999. Three-Dimensional Quantification of Macropore Networks in Undisturbed Soil Cores. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63(6): 1530.

**Perret, J.**, S.O. Prasher, A. Kantzas, and C. Langford. 2000. A Two-Domain Approach Using CAT Scanning to Model Solute Transport in Soil. *J. Environ. Qual.* 29(3): 995.

**Phillips, J.** 2004. Geogenesis, pedogenesis, and multiple causality in the formation of texture-contrast soils. *Catena* 58(3): 275–295.

**Phillips, J.D.** 2007. Development of texture contrast soils by a combination of bioturbation and translocation. *Catena* 70(1): 92–104.

**Pierret, A.**, Y. Capowiez, L. Belzunces, and C.J. Moran. 2002. 3D reconstruction and quantification of macropores using X-ray computed tomography and image analysis. *Geoderma* 106(3–4): 247–271.

**Presley, D.R.**, M.D. Ransom, G.J. Kluitenberg, and P.R. Finnell. 2004. Effects of thirty years of irrigation on the genesis and morphology of two semiarid soils in Kansas. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68(6): 1916–1926.

**Quénard, L.** 2011. Analyse d'un processus pédogénétique par une approche expérimentale : le lessivage des argiles dans le sol.

**Quénard, L.**, A. Samouëlian, B. Laroche, and S. Cornu. 2011. Lessivage as a major process of soil formation: A revisitation of existing data. *Geoderma* 167-168: 135–147.

**Ranger, J.**, D. Discours, D. Mohamed Ahamed, C. Moares, é Dambrine, D. Merlet, and J. Rouiller. 1993. Comparaison des eaux liées et des eaux libres des sols de 3 peuplements d'épicéa (*Picea abies* Karst) des Vosges. Application à l'étude du fonctionnement actuel des sols et conséquences pour l'état sanitaire des peuplements. *Ann. Sci. For.* 50(5): 425–444.

**Ranger, J.**, S. Loyer, D. Gelhaye, B. Pollier, and P. Bonnaud. 2007. Effects of the clear-cutting of a Douglas-fir plantation (*Pseudotsuga menziesii* F.) on the chemical composition of soil solutions and on the leaching of DOC and ions in drainage waters. *Ann. For. Sci.* 64(2): 183–200.

**Ranger, J.**, R. Marques, and J.-H. Jussy. 2001. Forest soil dynamics during stand development assessed by lysimeter and centrifuge solutions. *For. Ecol. Manag.* 144(1): 129–145.

**Rasband, W.S.** 1997. ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://imagej.nih.gov/ij/>.

---

**Robinson, D.A.**, N. Hockley, E. Dominati, I. Lebron, K.M. Scow, B. Reynolds, B.A. Emmett, A.M. Keith, L.W. de Jonge, P. Schjønning, P. Moldrup, S.B. Jones, and M. Tuller. 2012. Natural Capital, Ecosystem Services, and Soil Change: Why Soil Science Must Embrace an Ecosystems Approach. *Vadose Zone J.* 11(1): 0.

**Rollié, S.**, and K. Sundmacher. 2008. Determination of cluster composition in heteroaggregation of binary particle systems by flow cytometry. *Langmuir* 24(23): 13348–13358.

**Rollié, S.**, and K. Sundmacher. 2010. Tracking the clustering dynamics in ternary particle mixtures by flow cytometry. *Powder Technol.* 202(1): 185–189.

**Rounsevell, M.D.A.**, S.P. Evans, and P. Bullock. 1999. Climate change and agricultural soils: impacts and adaptation. *Clim. Change* 43(4): 683–709.

**Rousseau, M.**, L. Di Pietro, R. Angulo-Jaramillo, D. Tessier, and B. Cabibel. 2004. Preferential Transport of Soil Colloidal Particles. *Vadose Zone J.* 3(1): 247–261.

**Rose, C.**, J. Williams, G. Sander, and D. Barry. 1983. A mathematical model of soil erosion and deposition processes: I. Theory for a plane land element. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47(5): 991–995.

**Ryan, J.N.**, and M. Elimelech. 1996. Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 107(0): 1–56.

**Ryan, J.N.**, T.H. Illangasekare, M.I. Litaor, and R. Shannon. 1998. Particle and Plutonium Mobilization in Macroporous Soils during Rainfall Simulations. *Environ. Sci. Technol.* 32(4): 476–482.

**Saiers, J.E.**, and J.J. Lenhart. 2003. Ionic-strength effects on colloid transport and interfacial reactions in partially saturated porous media. *Water Resour. Res.* 39(9): n/a–n/a.

**Sammartino, S.**, E. Michel, and Y. Capowiez. 2012. A Novel Method to Visualize and Characterize Preferential Flow in Undisturbed Soil Cores by Using Multislice Helical CT. *Vadose Zone J.* 11(1): 0–0.

**Samouëlian, A.**, and S. Cornu. 2008. Modelling the formation and evolution of soils, towards an initial synthesis. *Geoderma* 145(3): 401–409.

**Sang, W.**, V.L. Morales, W. Zhang, C.R. Stoof, B. Gao, A.L. Schatz, Y. Zhang, and T.S. Steenhuis. 2013. Quantification of Colloid Retention and Release by

Straining and Energy Minima in Variably Saturated Porous Media. *Environ. Sci. Technol.* 47(15): 8256–8264.

**Santamarina, J. 2003.** Soil Behavior at the Microscale: Particle Forces. p. 25–56. *In* Soil Behavior and Soft Ground Construction. American Society of Civil Engineers.

**Sanusi, A.,** H. Wortham, M. Millet, and P. Mirabel. 1996. Chemical composition of rainwater in Eastern France. *Atmos. Environ.* 30(1): 59–71.

**Schaap, M.G.,** and M.T. Van Genuchten. 2006. A modified Mualem–van Genuchten formulation for improved description of the hydraulic conductivity near saturation. *Vadose Zone J.* 5(1): 27–34.

**Schelde, K.,** P. Moldrup, O.H. Jacobsen, H. de Jonge, D. Jonge, L. Wollesen, and T. Komatsu. 2002. Diffusion-Limited Mobilization and Transport of Natural Colloids in Macroporous Soil. *Vadose Zone J.* 1(1): 125–136.

**Séquaris, J.-M.** 2010. Modeling the effects of Ca<sup>2+</sup> and clay-associated organic carbon on the stability of colloids from topsoils. *J. Colloid Interface Sci.* 343(2): 408–414.

**Serra, J. 1982.** Image analysis and mathematical morphology, v. 1. Academic press.

**Seta, A.K.,** and A.D. Karathanasis. 1996. Water dispersible colloids and factors influencing their dispersibility from soil aggregates. *Geoderma* 74(3–4): 255–266.

**Seta, A.K.,** and A.D. Karathanasis. 1997. Stability and Transportability of Water-Dispersible Soil Colloids. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61(2): 604–611.

**Shang, J.,** M. Flury, G. Chen, and J. Zhuang. 2008. Impact of flow rate, water content, and capillary forces on in situ colloid mobilization during infiltration in unsaturated sediments. *Water Resour. Res.* 44(6).

**Sharma, P.,** S. Gupta, and G. Foster. 1995. Raindrop-induced soil detachment and sediment transport from interrill areas. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59(3): 727–734.

**Sharma, P.,** H.M. Abdou, and M. Flury. 2008. Effect of the lower boundary condition and flotation on colloid mobilization in unsaturated sandy sediments RID C-2133-2009. *Vadose Zone J.* 7(3): 930–940.

**Sirivithayapakorn, S.,** and A. Keller. 2003. Transport of colloids in unsaturated porous media: A pore-scale observation of processes during the dissolution of air-water interface. *Water Resour. Res.* 39(12)

---

**Smith, M.S.**, G.W. Thomas, R.E. White, and D. Ritonga. 1985. Transport of *Escherichia coli* through intact and disturbed soil columns. *J. Environ. Qual.* 14(1): 87–91.

**Soil Survey Staff.** 1998. *Keys to Soil Taxonomy*. 8th edn. USDA, Natural Res. Conserv. Serv., U.S. Govt. Print. Office, Washington, DC.

**Sombroek, W.G.** 1990. *Soils on a warmer earth: the tropical regions*. Available at [http://www.worldsoils.info/isric/webdocs/docs/ISRIC\\_Report\\_1990\\_03.pdf](http://www.worldsoils.info/isric/webdocs/docs/ISRIC_Report_1990_03.pdf) (verified 7 April 2014).

**Sondi, I.**, O. Milat, and V. Pravdić. 1997. Electrokinetic potentials of clay surfaces modified by polymers. *J. Colloid Interface Sci.* 189(1): 66–73.

**Stichting voor Bodemkaartering.** 1965. *De Bodem van Nederland: Toelichting bij de Bodemkaart van Nederland schaal 1:200 000*. Stichting voor Bodemkaartering, Wageningen. 292 pp.

**Styczen, M.**, C.T. Petersen, C.B. Koch, and B. Gjettermann. 2011. Macroscopic evidence of sources of particles for facilitated transport during intensive rain. *Vadose Zone J.* 10(4): 1151–1161.

**Su, G.W.**, J.T. Geller, K. Pruess, and J.R. Hunt. 2001. Solute transport along preferential flow paths in unsaturated fractures. *Water Resour. Res.* 37(10): 2481–2491.

**Swistock, B.R.**, J.J. Yamaña, D.R. Dewalle, and W.E. Sharpe. 1990. Comparison of soil water chemistry and sample size requirements for pan vs tension lysimeters. *Water, Air, Soil Pollut.* 50(3-4): 387–396.

**Thill, A.**, S. Moustier, J. Aziz, M.R. Wiesner, and J.Y. Bottero. 2001. Flocc restructuring during aggregation: experimental evidence and numerical simulation. *J. Colloid Interface Sci.* 243(1): 171–182.

**Thomas F.**, Michot L.J., Vantelon D., Montarges E., Prelot B., Cruchaudet M., and Delon J.F. 1999. Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 159(2): 351–358.

**Tombacz, E.**, and M. Szekeres. 2004. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Appl. Clay Sci.* 27(1): 75–94.

**Torkzaban, S.**, S.A. Bradford, M.T. van Genuchten, and S.L. Walker. 2008a. Colloid transport in unsaturated porous media: The role of water content and ionic strength on particle straining. *J. Contam. Hydrol.* 96(1–4): 113–127.

**Torkzaban, S.**, S.M. Hassanizadeh, J.F. Schijven, H.A.M. de Bruin, and A.M. de Roda Husman. 2006. Virus transport in saturated and unsaturated sand columns. *Vadose Zone J.* 5(3): 877–885.

**Torkzaban, S.**, S.S. Tazehkand, S.L. Walker, and S.A. Bradford. 2008b. Transport and fate of bacteria in porous media: Coupled effects of chemical conditions and pore space geometry. *Water Resour. Res.* 44(4) v

**Tournassat, C.**, M. Bizi, G. Braibant, and C. Crouzet. 2011. Influence of montmorillonite tactoid size on Na–Ca cation exchange reactions. *J. Colloid Interface Sci.* 364(2): 443–454.

**Tournassat, C.**, A. Neaman, F. Villiéras, D. Bosbach, and L. Charlet. 2003. Nanomorphology of montmorillonite particles: Estimation of the clay edge sorption site density by low-pressure gas adsorption and AFM observations. *Am. Mineral.* 88(11-12): 1989–1995.

**Tufenkji, N.**, and M. Elimelech. 2004. Correlation equation for predicting single-collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media. *Environ. Sci. Technol.* 38(2): 529–536.

**Tugel, A.J.**, J.E. Herrick, J.R. Brown, M.J. Mausbach, W. Puckett, and K. Hipple. 2005. Soil change, soil survey, and natural resources decision making. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69(3): 738–747.

**Van Den Bogaert, R.**, J. Labille, and S. Cornu. 2014. Aggregation and Dispersion Behavior in the 0-to 2- $\mu\text{m}$  Fraction of Luvisols. *Soil Sci. Soc. Am. J.*

**Vanderborght, J.**, P. Gähwiler, and H. Flüher. 2002. Identification of transport processes in soil cores using fluorescent tracers. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66(3): 774–787.

**Vaux, D.L.** 2014. Basic Statistics in Cell Biology. *Annu. Rev. Cell Dev. Biol.* 30(1): null.

**Vendelboe, A.L.**, P. Moldrup, G. Heckrath, Y. Jin, and L.W. de Jonge. 2011. Colloid and phosphorus leaching from undisturbed soil cores sampled along a natural clay gradient. *Soil Sci.* 176(8): 399–406.

---

**Vervoort, R.W.**, and S.R. Cattle. 2003. Linking hydraulic conductivity and tortuosity parameters to pore space geometry and pore-size distribution. *J. Hydrol.* 272(1–4): 36–49.

**Vogel, H.J.** 1997. Morphological determination of pore connectivity as a function of pore size using serial sections. *Eur. J. Soil Sci.* 48(3): 365–377.

**Vogel, H.J.** 2000. A numerical experiment on pore size, pore connectivity, water retention, permeability, and solute transport using network models. *Eur. J. Soil Sci.* 51(1): 99–105.

**Vogel, H.-J.**, and K. Roth. 2001. Quantitative morphology and network representation of soil pore structure. *Adv. Water Resour.* 24(3–4): 233–242.

**Vogel, H.-J.**, U. Weller, and S. Schlüter. 2010. Quantification of soil structure based on Minkowski functions. *Comput. Geosci.* 36(10): 1236–1245.

**Vrbek, B.** 2005. Lysimeter researches in peduncled oak forest of Northwest Croatia. *Lysimetrie Im Netz. Dyn. Von Ökosyst.*

**Waite, A.J.**, and W. Shou. 2012. Adaptation to a new environment allows cooperators to purge cheaters stochastically. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 109(47): 19079–19086.

**Wang, W.**, A.N. Kravchenko, T. Johnson, S. Srinivasan, K.A. Ananyeva, A.J.M. Smucker, J.B. Rose, and M.L. Rivers. 2013. Intra-Aggregate Pore Structures and Distribution by Water Flow within and Movement Out of Soil Macroaggregates. *Vadose Zone J.* 12(4): 0.

**Wanner, Y.A.** 1994. The acid/base chemistry of montmorillonite. *Radiochim. Acta* 66/67: 157–162.

**Wan, J.**, and T.K. Tokunaga. 1997. Film Straining of Colloids in Unsaturated Porous Media: Conceptual Model and Experimental Testing. *Environ. Sci. Technol.* 31(8): 2413–2420.

**Wan, J.**, and J.L. Wilson. 1994. Visualization of the role of the gas-water interface on the fate and transport of colloids in porous media. *Water Resour. Res.* 30(1): 11–23.

**Watmough, S.A.**, I. Koseva, and A. Landre. 2013. A Comparison of Tension and Zero-Tension Lysimeter and PRS<sup>TM</sup> Probes for Measuring Soil Water Chemistry in Sandy Boreal Soils in the Athabasca Oil Sands Region, Canada. *Water. Air. Soil Pollut.* 224(9)

**Weaver, D.W.**, and D.L. Feke. 1985. Ageing in colloidal flocs: Effect of double-layer relaxation. *J. Colloid Interface Sci.* 103(1): 267–283.

**Weiler, M.** 2005. An infiltration model based on flow variability in macropores: development, sensitivity analysis and applications. *J. Hydrol.* 310(1): 294–315.

**Weiler, M.**, and H. Flühler. 2004. Inferring flow types from dye patterns in macroporous soils. *Geoderma* 120(1): 137–153.

**Wildenschild, D.**, and A.P. Sheppard. 2013. X-ray imaging and analysis techniques for quantifying pore-scale structure and processes in subsurface porous medium systems. *Adv. Water Resour.* 51: 217–246.

**Wojdyr, M.** 2010. *Fityk*: a general-purpose peak fitting program. *J. Appl. Crystallogr.* 43(5): 1126–1128.

**Worrall, F.**, A. Parker, A.C. Johnson, and J.E. Rae. 1993. Suspended and colloidal matter in the leachate from lysimeters: implications for pesticide transport and lysimeter studies.. vol. 2.

**WRB. 2006.** World reference base for soil resources 2006—a framework for international classification, correlation and communication. *World Soil Resour. Rep. Food Agric. Organ. U. N. Rome* 128

**WRB, I.W.G. 2014.** World Reference Base for Soil Resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. *World Soil Resources Reports No. 106.* FAO, Rome.

**Yao, K.-M.**, M.T. Habibian, and C.R. O'Melia. 1971. Water and waste water filtration. Concepts and applications. *Environ. Sci. Technol.* 5(11): 1105–1112.

**Zhuang, J.**, J.F. McCarthy, J.S. Tyner, E. Perfect, and M. Flury. 2007. In situ colloid mobilization in Hanford sediments under unsaturated transient flow conditions: Effect of irrigation pattern. *Environ. Sci. Technol.* 41(9): 3199–3204.

**Zykina, V.S.**, and V.S. Zykin. 2003. Pleistocene warming stages in Southern West Siberia: soils, environment, and climate evolution. *Quat. Int.* 106: 233–243.



## Chapitre XI

### XI. Annexes





## XI.2. Annexe 2 : Localization of particle deposition in soils: process identification towards modelling

Cette annexe présente une activité complémentaire de recherche, menée durant cette thèse, dont les résultats, complexes à interpréter, n'ont pas pu être inclus dans le présent manuscrit et durant le temps imparti. Il s'est agi de localiser par micro-diffraction des rayons X sur source synchrotron des revêtements supposés s'être formés durant des expérimentations de pluies sur colonnes de sol non remanié (Quénard, 2011) et supposés enrichis en smectite.

### XI.2.1. Réponse à un appel à projet au synchrotron SOLEIL

Van den Bogaert Romain<sup>1</sup>, Cornu Sophie<sup>1</sup>

1 - INRA, UR 1119 Géochimie des Sols et des Eaux, F-13100 Aix en Provence, France. [Sophie.Cornu@aix.inra.fr](mailto:Sophie.Cornu@aix.inra.fr); [Vandenbogaert@cerege.fr](mailto:Vandenbogaert@cerege.fr)

#### XI.2.1.1. *Background*

Lessivage is among the most widespread processes in soils and it has been described in many soils types (WRB, 2006). This process is defined as a substantial vertical transfer of fine particles (with size ranging from less than 2  $\mu\text{m}$  to less than 10  $\mu\text{m}$  according to different authors) from a horizon, called eluviated horizon to another horizon referred to illuviated horizon (Legros, 2007). Physical and chemico-physical mechanisms involved in this process are not yet fully understood and lessivage fluxes are still not quantified due to obvious technical difficulties.

The Agriped project started end of 2010 has been funded by the ANR to identify the mechanisms responsible for lessivage, quantify and model it. Within the frame of this project a complex experimental setup was build up in order to simulate lessivage in lab (i.e. simulation on a sequence of rainfall events) and to identify the processes and factors responsible for it.

The lab experiment setup consists in a sequence of 30 rainfalls on undisturbed

and unsaturated soil columns of decimeter size. In order to simulate separately eluviation and illuviation two experiments were run. As smectite were described as especially sensitive to eluviation (Mercier et al., 2000), the first experiment designed to simulate eluviation consisted in columns made of an undisturbed soil monolith containing smectite. The second experiment, designed to simulate illuviation, consisted in columns made of two overlaid soil monoliths, the upper one being that used for the eluviation experiment and lower-one containing no smectite.

These experiments demonstrated that particles migrate from the upper horizon and were partially (25 to 90 %) fixed in the lower horizon. About  $50 \text{ g m}^{-2}$  particles were fixated within the 15 cm depth of the lower soil monoliths. This fixation was shown to be due to physico-chemical processes during the first 17 rains and to column clogging on the rest of the experiment (Cornu et al., 2014). However the origin and the location within the lower soil monolith of the clogging could not be identified. Clogging could be either due to the collapse of the soil structure within the column or to the closure of pores by illuviation (particle fixation). To answer this question the lower soil monolith have to be open and analysed. Therefore thin sections were made on these monoliths for different amounts of rain and different rainfall intensities. On these sections, clay coatings were identified along pores and their geometrical relationship to the porosity described. However, the coatings may have pre-existed the experiment. Differentiating old from new coating by optical microscopy is feasible but only in very well developed clay coatings, which is probably not our case (Akamigbo and Dalrymple, 1985). Mapping the mineralogical composition of the clay coating would allow distinguishing with certainty the new coatings thanks to the presence of smectite. The clay coatings in soils are generally of 60 to 200  $\mu\text{m}$  thick (Dalrymple and Theocharopoulos, 1987; Thompson et al., 1990), but they are developed on longer time period. Therefore the coatings build up over the experiment are more probably 20 to 30  $\mu\text{m}$  thick. For this reason, analysing them with a lab-DRX is not possible as the beam obtained on this type of apparatus is about 150  $\mu\text{m}$  in size.

#### XI.2.1.2. Objectives

The aim of this project is thus to localize with respect to the soil porosity clay coatings containing smectite and thus considered as having been formed over the duration of the lab-experiment. The mechanisms responsible for this clay fixation with respect to the soil porosity will thus be interpreted thanks the mapping of the mineralogical composition of the coatings and even quantified. This mapping is only feasible with a synchrotron light as the expected smectite concentration in the coatings are low and as the beam size of lab-apparatus is too large to allow the mapping of the coatings.

#### XI.2.1.3. *Experimental method*

Two rain intensities were used over the experiment for two different sets of columns ( $20 \text{ mm h}^{-1}$  and  $6 \text{ mm h}^{-1}$ ). For these two rainfall intensities, columns were stopped after 20, 25 and 30 rains. Twenty-four columns were thus run over the illuviation experiment. Among these columns, 6 of them were selected in order to have a kinetic gradient (20, 25 and 30 rains) and to compare the impact of the 2 rainfall intensities after 30 rains.

On the lower soil monolith of these 6 columns, undisturbed centimeter blocs were sampled at the top and at the base of the monolith for thin sections. The blocs were air-dried for 2 months, then oven-dried at  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$  for 2 weeks, and impregnated under a vacuum of  $-5 \text{ kPa}$  with a polyester resin diluted to 30 % by volume with a styrene monomer (Bruand et al., 1996). Undisturbed soil thin sections,  $50 \times 50 \text{ mm}$  in size and  $25 \text{ }\mu\text{m}$  thick, were prepared on glass support. Twelve thin sections were observed by using an optical microscope and six representative thin sections were selected. This selection is based on morphological and optical characteristics of the clay deposit contrasting with the soil matrix (Sauzet, 2012). Then for each of the 6 thin sections, 4 zones of  $500 \text{ }\mu\text{m}^2$ , representative of clay coatings, were selected for  $\mu\text{XRD}$  mapping.

These zones will be mapped by  $\mu\text{XRD}$  on the DIFFABS beam line. Both transmission and reflection will be used in order to optimise both the beam size ( $10$  or  $70 \text{ }\mu\text{m}$  depending on the chosen mode) and the beam attenuation and thus sensitivity. To identify smectite from the other minerals present in the coatings (illite, kaolinite, chlorite or quartz), we will map an angular domain ranging from  $1,7$  to

17 °2theta at 17 keV. This angular domain will allow to detect the main peaks of these minerals. For that, we will use a 2D detector such as XPAD or MAR CCD and the  $\mu$ beam setup of the line.

#### XI.2.1.4. *Results expected*

Mineralogical cartography will allow identifying and quantifying the new deposits containing smectites. We suspect that the particle deposition occurs preferentially in the active part of the porosity during the rain events. We will thus identify i) the proportion of porosity that has been active for the deposition over the experiment as a function of the rain intensity, ii) the location of particle deposits either directly along the macropore channels or in the surrounding microporosity and iii) the kinetics of the process.

#### XI.2.1.5. *Beam time requested justification*

The present project requires approximately 15 shifts: 5 shifts for setup adjustments and 10 for the mapping of the 6 thin sections.

#### XI.2.1.6. *References*

**Cornu, S.**, Quénard, L., Cousin, I., Samouëlian, A., 2014, Experimental approach of lessivage: quantification and mechanisms. Geoderma.

**Quénard L.**, 2011, Analyse d'un processus pédogénétique par une approche expérimentale : le lessivage des argiles dans le sol, Thèse de doctorat.

**Sauzet O.**, 2012. Quantification by a micromorphological approach of argilluviation and bioturbation rates in soils in response to land use and agricultural practices changes at a pluri-decennial time scale. Master degree report.

**Akamigbo, F.O.R** and Dalrymple, J.B., 1985. Experimental simulation of the results of clay translocation in the B horizons of soils; the formation of intrapedal cutans. Journal of Soil Sciences, 36, 401-409

**Bruand A**, Cousin I, Nicoullaud B, Duval O, Bégon JC. Backscattered electron scanning images of soil porosity for analysing soil compaction around roots. Soil Sci

Soc Am J 1996;60:895–901.

**Dalrymple J.** and Theocharopoulos S., 1987. Intrapedal Cuntans – Lateral Differences in Their Properties and Their Spatial Clustering. *Geoderma*, 41, 149-180.

**Legros, J.P.**, 2007. Les grands sols du monde. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne. 574 pp.

**Mercier, P.**, Denaix, L., Robert, M., de Marsily, G., 2000. Caractérisation des matières colloïdales évacuées au cours du drainage agricole: incidence sur l'évolution pédogénétique des sols. *Comptes Rendus de l'Académie des sciences* 331, 195–202.

**Thompson M.**, Fédoroff N., Fournier B., 1990. Morphological Features Related to Agriculture and Faunal Activity in the Three Loess-derived Soils in France. *Geoderma*, 46, 329-349.

## XI.2.2. Compte rendu d'expérimentation

|   |   |                               |
|---|---|-------------------------------|
|   | <b>Experiment title :</b><br>Localisation of particle deposition in soils: process identification towards modelling | Experiment number<br>20130377 |
| Beamline : Diffabs  | Date of experiment :<br>From 12/11/2013 to 18/11/2013   | Date of report<br>01/03/2014  |
| Shifts : 15   | Local contact : Cristian Mocuta   |                               |
| <b>Names and affiliations of participants:</b>  |   |                               |
| Romain Van den Bogaert, INRA, UR 1119 Géochimie des Sols et des Eaux, F-13100 Aix en Provence, France |   |                               |
| Sophie Cornu, INRA, UR 1119 Géochimie des Sols et des Eaux, F-13100 Aix en Provence, France           |   |                               |
| Daniel Borschneck, CEREGE, CNRS, IRD, AMU, F-13100 Aix en Provence, France                            |   |                               |

### XI.2.2.1. Objectives of the experiments

Lessivage is a substantial vertical transfer of fine particles, from a surface horizon to deeper horizon, that occurs in many soil types but is still poorly understood. A complex experimental setup was build up in order to simulate lessivage in lab. The lab experiment setup consists in a sequence of 30 rainfalls on undisturbed and unsaturated soil columns of decimetre size. In order to simulate separately eluviation and illuviation two experiments were run. As smectite were described as especially sensitive to eluviation (Mercier et al., 2000), the first experiment designed to simulate eluviation consisted in columns made of an undisturbed soil monolith containing smectite. The second experiment, designed to simulate illuviation, consisted in columns made of two overlaid soil monoliths, the upper one being that used for the eluviation experiment and lower-one containing no smectite. About 50 g m<sup>2</sup> particles were fixated within the 15 cm depth of the lower soil monoliths. Thin sections were made on the lower monoliths for different amounts of rain and different rainfall intensities. On these sections, clay coatings were identified

along pores and their geometrical relationship to the porosity described. The aim of this project was to localise with respect to the soil porosity clay coatings containing smectite and thus considered as having been formed over the duration of the lab-experiment. The mechanisms responsible for this clay fixation with respect to the soil porosity will thus be interpreted thanks to the mapping of the mineralogical composition of the coatings and even quantified. This mapping is only feasible with a synchrotron light as the expected smectite concentration in the coatings are low and as the beam size of lab-apparatus is too large to allow the mapping of the coatings.

#### XI.2.2.2. *Data acquired during the experiment*

Two rain intensities were used over the experiment for two different sets of columns ( $20 \text{ mm h}^{-1}$  and  $6 \text{ mm h}^{-1}$ ). For these two rainfall intensities, columns were stopped after 20, 25 and 30 rains. Six thin sections coming from different soil columns were selected in order to have a kinetic gradient (20, 25 and 30 rains) and to compare the impact of the 2 rainfall intensities after 30 rains. On these different thin sections different types of coating were observed: old pore filling (cutanes), light brown coatings and blackish ones. These three types of coatings were mapped by  $\mu\text{XRD}$  on the DIFFABS beam line in the second half of November 2013. Transects of several tens of micron in size were selected on the different thin sections. Since the studied object were of only a few tens of microns in size and the interesting minerals were clay mineral that diffract in small angles, the experiments were performed in transmission mode at 17.2 keV, with a 2D XPAD camera and a  $\mu\text{beam}$  of  $10 \mu\text{m}$  per  $6 \mu\text{m}$ . The analysed angular domain, ranging from  $1.7$  to  $47^\circ 2\theta$ , was divided in four subdomains:  $0.18-17$ ;  $9.3-24.7$ ;  $19.3-33.4$ ;  $24.3-38$ . Initial analysis was performed on pellets of the fractions less than  $2 \mu\text{m}$  of the two soils and on a pellet the smectite extracted from the soil. This first analysis was designed to identify the diffraction peaks of interest.

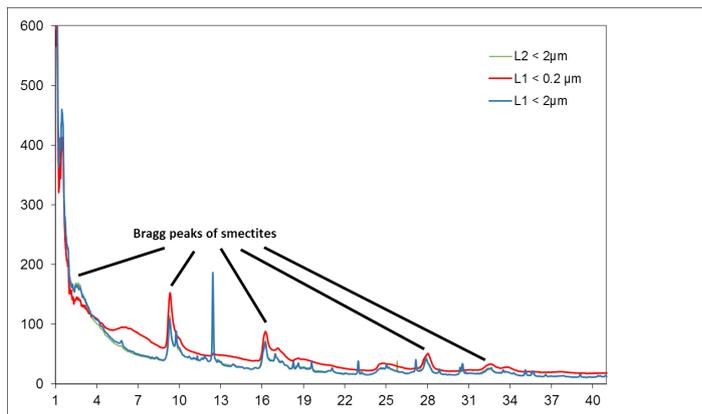


Fig.1: X-ray diffraction at 17.2keV of the 3 pellets used to locate the most characteristic peaks of smectite.

On figure 1, a peak around  $3^\circ$  ( $2\theta$ ) is identified as specific of the smectite phase. Other peaks may also be considered but difficulties may arise from superposition or proximity with peaks from other clays (kaolinite, illite). Then 28 zones of coatings located using an optical microscope, including 16 light brown coatings, 10 dark coatings and 2 cutanes, were mapped with  $10\mu\text{m}$  step. Micro X-ray fluorescence data were simultaneously measured in order to differentiate XRD-patterns of the coatings (enriched in Fe), from those of the resin of the pores or those of the matrix (Figure 2). Thus each XRD-pattern may be assigned to one of these three classes for each studied zone.

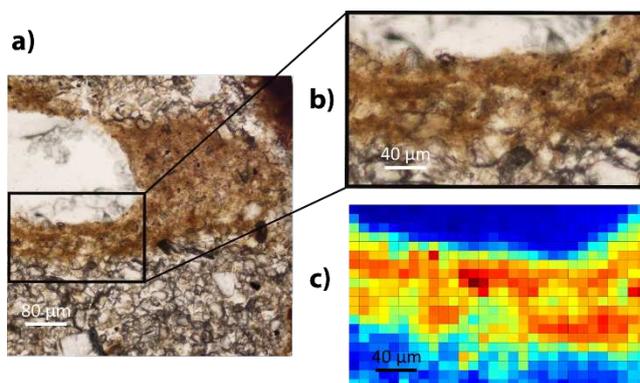


Fig. 2: Analyse of a dark coating: a and b- optic microscopy pictures, c- map of Fe by synchrotron X-ray fluorescence

This represents 12898 XRD-patterns and a total mapped surface of  $2.5\text{ mm}^2$ . All the data were pre-processed thanks to a succession of python and ImageJ macros implemented by Cristian Mocuta: extraction of the raw diffraction image and background, background subtraction, Bragg rings straightening and integration to get a  $2\theta$ , I scan. As the macros had to be adapted to our samples, we could not see the

results as we went along, so we could not adapt our experimental strategy. The following difficulties were encountered:

1. as working in transmission, the direct beam prevent using informations for angles lower than  $3^\circ$  in  $2\theta$ . This is the range were the most characteristic peak of the smectite (001) appears at 17keV ( $15 \text{ \AA}$ ,  $2.75^\circ(2\theta)$ ). Other peaks have to be used to detect this mineral but they are less specific of smectite (Figure 3).
2. The analyse volume is small ( $10*10*30 \text{ }\mu\text{m}$ ) when compared to the size of the studied crystals (generally larger than  $2 \text{ }\mu\text{m}$ ), then few Bragg rings were observed rather spots as for monocrystal diffraction;
3. As the particles for identical mineralogical composition area were not always orientated in the same direction, the diffraction spots were not recorded for the same angle of diffraction;
4. These two last characteristics resulted in that when summing up different XRD-pattern of a studied zone, peaks disappeared. More sophisticated methods of data processing had thus to be found as the number of XRD pattern prevent manual interpretation.

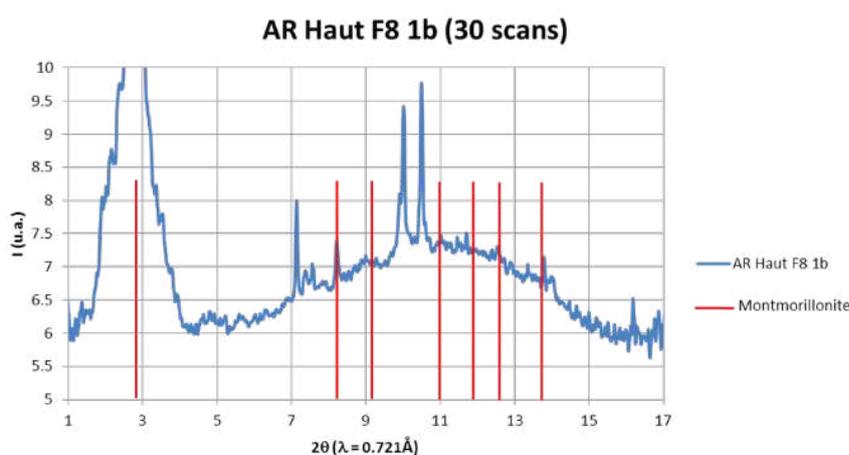


Fig. 3: Sum of 30 X-ray patterns of the dark coating mapped on figure 2.

First steps were (1) elimination of the noisy zones at both ends of the different angle ranges considered; (2) correction of the angular discrepancy among the different XRD-pattern thanks to the peaks of quartz; (3) identification of the diffraction peaks. Python macros were implemented for these treatments, unfortunately the method implemented for peak identification (simple method using a ratio of signal/noise larger than a given threshold for peak definition) yields a too large number of peaks.

### XI.2.2.3. *Conclusion and perspective*

So far, many technical difficulties were encountered in the processing of the acquired data, we are thus still unable to conclude on our ability to detect the smectite in the studied coatings with the synchrotron XRD. We are building up a collaboration with statisticians in order to process the data. One trail would be to use an aggregation method to determine the peaks before a PCA analysis. Such a method was



**Romain Van den Bogaert**

**Analyse des mécanismes du lessivage des argiles dans les sols par des approches  
expérimentales**

Résumé

Parmi les processus pédogénétiques, le lessivage des argiles dans les sols est un processus très répandu qui consiste en un transfert de particules, d'un horizon supérieur éluvié vers un horizon illuvié. Néanmoins, un certain nombre de lacunes persiste dans la compréhension de ce processus. Nous avons donc étudié : les processus d'écoulement de l'eau dans la porosité active, l'effet des cycles pluie - interpluie sur la rétention des particules, et les conséquences des perturbations physico-chimiques de la solution du sol sur la stabilité en suspension des particules de sols. Pour aborder ces différents points, nous avons fait le choix d'une approche réductionniste de laboratoire couplée à des méthodes analytiques modernes, souvent peu usitées en sciences du sol. Comme matériaux modèle, des horizons E de luvisol non remanié et des particules argileuses naturelles extraites de ces mêmes horizons ont été utilisés. Pour la première fois nous avons pu visualiser que les écoulements macroporeux préférentiels s'effectuent sous forme de ruisselets. Notre travail permet en outre, une première avancée vers l'estimation de la surface de contact eau – sol. Nous montrons que la rétention des particules s'effectue dans une zone de matrice à proximité macropores actifs, zone plus ou moins importante selon la durée de l'interpluie. Nous avons enfin montré que les variations de la concentration en calcium et du pH de la solution, consécutives à l'infiltration de l'eau de pluie dans la porosité, provoquent une évolution de l'arrangement des particules en suspension sur une échelle de temps correspondant à la durée d'un évènement pluvieux.

**Analysis of clay leaching mechanisms in soils by experimental approaches**

Abstract

Clay translocation is a widespread process of particle transfer from a surface eluviated horizon to a deeper illuviated horizon. Nevertheless, a number of gaps persist in understanding this process. We therefore investigated: the water flow processes in the active porosity, the effect of rain-interrain cycles on the retention of particles, and the consequences of physical and chemical disturbances of the soil solution on the stability of soil particles in suspension. To address these issues, we have made the choice of a laboratory reductionist approach coupled with modern analytical methods, poorly used in soil science. As a model materials, we used undisturbed luvisol E horizons and natural clay particles extracted from these horizons. We show experimentally for the first time that macroporous preferential flow consist in rivulets. Our work also provides a first step towards estimating the water-soil specific surface area. We show that particle retention occurs in the matrix close to active macropores, the thickness of the concern matrix being a function of the interrain duration. Finally we have shown that the variations of the calcium concentration and pH of the soil solution, subsequent to the infiltration of rain water into the pores, cause a change in the arrangement of the particles in the soil suspension on a timescale corresponding to the duration of a rainfall event.