N°d'ordre NNT : 2016LYSET003

**THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**
opérée au sein de
**Université Claude Bernard Lyon 1**

**Ecole Doctorale** : Chimie ED 206

**Spécialité de doctorat** : Environnement

Soutenue publiquement le 27/06/2016, par :
**Pauline SIDOLI**

---

# PROCESSUS HYDRODYNAMIQUES ET DE RETENTION DANS LE TRANSFERT DES PESTICIDES DANS LA ZONE NON SATUREE :

## EXPERIMENTATIONS ET MODELISATIONS AVEC LE GLYPHOSATE, LE S-METOLACHLORE ET LEURS METABOLITES DANS LES SOLIDES FLUVIO-GLACIAIRES DE L'EST LYONNAIS

---

Devant le jury composé de :

| | | |
|---|---|---|
| VOITURON, Yann | Professeur UCBL- Lyon1 | Président |
| BARRIUSO, Enrique | Directeur de Recherche INRA | Rapporteur |
| DOUSSET, Sylvie | Professeur Université de Lorraine | Rapporteur |
| CADILHAC, Laurent | Ingénieur Agence AERMC | Examinateur |
| VANCLOOSTER, Marnik | Professeur UCL | Examinateur |
| ANGULO-JARAMILLO, Rafael | Chargé de recherche CNRS | Directeur de thèse |
| BARAN, Nicole | Ingénieur BRGM | Directrice de thèse |

# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

| | |
|---|---|
| **Président de l'Université** | **M. François-Noël GILLY** |
| Vice-président du Conseil d'Administration | M. le Professeur Hamda BEN HADID |
| Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire | M. le Professeur Philippe LALLE |
| Vice-président du Conseil Scientifique | M. le Professeur Germain GILLET |
| Directeur Général des Services | M. Alain HELLEU |

## *COMPOSANTES SANTE*

| | |
|---|---|
| Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard | Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE |
| Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux | Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON |
| Faculté d'Odontologie | Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS |
| Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques | Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA |
| Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation | Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON |
| Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine | Directeur : Mme. la Professeure A-M. SCHOTT |

## *COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE*

| | |
|---|---|
| Faculté des Sciences et Technologies | Directeur : M. F. DE MARCHI |
| Département Biologie | Directeur : M. le Professeur F. FLEURY |
| Département Chimie Biochimie | Directeur : Mme Caroline FELIX |
| Département GEP | Directeur : M. Hassan HAMMOURI |
| Département Informatique | Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE |
| Département Mathématiques | Directeur : M. Georges TOMANOV |
| Département Mécanique | Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID |
| Département Physique | Directeur : M. Jean-Claude PLENET |
| UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives | Directeur : M. Y.VANPOULLE |
| Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon | Directeur : M. B. GUIDERDONI |
| Polytech Lyon | Directeur : M. P. FOURNIER |
| Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique | Directeur : M. G. PIGNAULT |
| Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1 | Directeur : M. C. VITON |
| Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education | Directeur : M. A. MOUGNIOTTE |
| Institut de Science Financière et d'Assurances | Directeur : M. N. LEBOISNE |

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'ECOLE NATIONALE DES TRAVAUX PUBLICS DE L'ETAT

**NOM : SIDOLI**
**Prénoms : Pauline**

DATE de SOUTENANCE : 27/06/2016

**PROCESSUS HYDRODYNAMIQUES ET DE RETENTION DANS LE TRANSFERT DES PESTICIDES DANS LA ZONE NON SATUREE : EXPERIMENTATIONS ET MODELISATIONS AVEC LE GLYPHOSATE, LE S-METOLACHLORE ET LEURS METABOLITES DANS LES SOLIDES FLUVIO-GLACIAIRES DE L'EST LYONNAIS**

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2016LYSET003

Ecole doctorale : Chimie

Spécialité : Chimie, Procédés et Environnement

Cote B.I.U. - / et bis

CLASSE :

RESUME :

La zone non saturée joue un rôle clé sur le transfert des pesticides et la qualité des eaux souterraines. Les connaissances sur les processus d'écoulement et de rétention dans les matériaux géologiques de la zone non saturée au-delà des sols sont toutefois parcellaires. Le transfert du glyphosate et du S-métolachlore (SMOC), et de leurs métabolites AMPA, ESA-métolachlore (MESA) et OXA-métolachlore (MOXA) est étudié en colonne pour deux matériaux fluvio-glaciaires issus d'un aquifère de l'Est lyonnais : un sable, S-x, et un mélange bimodal de graviers et de sables, Gcm,b. Pour des conditions de non-saturation en eau, l'écoulement dans les colonnes est fractionné en deux zones, eau mobile et eau immobile, d'importance variable suivant le solide. La sortie du SMOC est retardée par rapport au traceur de l'eau ; son bilan de masse déficitaire traduit une rétention de la molécule lors de son transfert. A l'inverse, le MESA et le MOXA se comportent comme le traceur de l'eau. Le glyphosate et l'AMPA sont très peu mobiles dans la colonne de Gcm,b (seul matériau étudié) avec des quantités éluées inférieures à 1% de la quantité appliquée. La modélisation montre que le transfert des molécules est affecté de manière variable suivant le matériau par la cinétique physique d'échange entre les zones d'eau mobile et immobile et par la cinétique chimique des molécules. Cette cinétique chimique est décrite par des expérimentations complémentaires de sorption en batch. La caractérisation des matériaux révèle la présence d'oxydes et de minéraux argileux qui pourrait expliquer leur forte réactivité, qui s'avère parfois supérieure à celle des sols de la zone d'étude.

MOTS-CLES : pesticides, zone non saturée, transfert, eaux souterraines

**Laboratoire (s) de recherche :**

Bureau de Recherches Géologiques et Minières, 3 Avenue Claude Guillemin, BP 36009, 45060 Orléans Cedex 2

Université de Lyon, UMR5023 Laboratoire Ecologie des Hydrosystèmes Naturels et Anthropisés, CNRS, ENTPE, Université Lyon 1, 3 rue Maurice Audin, 69518 Vaulx-en-Velin, France

**Directeur de thèse:** Rafael ANGULO-JARAMILLO (LEHNA) et Nicole BARAN (BRGM)

Président de jury : Yann VOITURON

Composition du jury : Enrique BARRIUSO, Sylvie DOUSSET, CADILHAC Laurent, VANCLOOSTER Marnik

*« Je suis, tu es, il est, nous sommes, à l'unisson comme un seul Homme »*

*-M-*

# *Remerciements*

Ces quatre dernières années furent pour moi bien plus qu'un chemin initiatique à la recherche. Elles ont été riches autant en découvertes scientifiques qu'en découvertes humaines. Des moments de vie et des personnes que je souhaite remercier :

Tout a commencé par ce mail. Plus je le relisais, plus l'envie de faire cette thèse grandissait. Merci Sylvie de m'avoir poussé jusqu'au port d'Orléans et de m'y avoir retrouvé quatre ans plus tard pour examiner le travail accompli. Merci aussi aux autres membres du jury, M. Voituron, M. Barriuso, M. Vanclooster et M. Cadilhac, pour l'intérêt porté à mon travail et pour avoir accepté de l'évaluer.

Rafael et Nicole, merci de m'avoir fait confiance, d'avoir cru en moi jusqu'au bout et d'avoir été moteur de mon travail. Rafael, merci pour ton accueil si chaleureux à Lyon et parmi tes proches, merci pour ton écoute patiente, pour ta rigueur scientifique et ta grande disponibilité. Nicole, mon quotidien était rythmé par toutes ces questions auxquelles tu as toujours su répondre patiemment, avec beaucoup de rigueur et de bienveillance. Merci pour ta très grande disponibilité qui t'a conduit à m'épauler tard un soir d'automne au labo. Merci pour tes encouragements, pour la confiance que tu m'as donné et pour avoir su m'écouter en toutes circonstances. J'ai beaucoup appris à tes côtés et je ne te remercierai jamais assez.

Merci à Laurence G. pour avoir dit oui et pour m'avoir soutenue depuis le début. Merci à Hervé et Laurence A. pour m'avoir accueilli à la direction des Laboratoires, et particulièrement à ENV. Je tiens à adresser mes remerciements les plus sincères à cette belle équipe LAB qui a rendu mon quotidien, scientifiquement des plus intéressants, et humainement des plus beaux et motivant. Malgré l'éloignement avec mes proches, c'est peut-être bien parce qu'il y règne un esprit de famille que je m'y suis sentie aussi bien (et que ça continue !). Et particulièrement, vous, « les chimistes organiques », Charlotte, Benjamin, Anne et Anne, Christine, Elodie, Sébastien, Catherine, Emeline, Coralie merci du fond du cœur d'avoir été présent pour m'écouter râler, pleurer, m'émerveiller devant presque rien, me conseiller, m'épauler et pour avoir partagé nos vies.

Charlotte, merci pour ces moments de culture et de musique partagés, pour ton oreille et tes yeux attentifs, et pour m'avoir ouvert la porte de ta chouette famille.

Julie, merci pour Frances ha, pour les coquillettes, pour ces cartons-dessins arrosés, pour m'avoir foutu la frousse et surtout pour ces joies immenses !

Coralie, merci pour ce soutien de tous les jours, pour tes conseils, pour tes mots apaisants, pour ces rires et ces thés à n'importe quelle heure et pour avoir été là tout près.

Emeline, merci pour ton optimisme débordant, pour les journées glyphosate, pour ces soirées piscine (on a fait comme on a pu), et pour ces beaux moments de vie que nous continuons de partager. Mickaël, ces retours en vélo après le boulot, merci c'était beaucoup moins long ! Merci pour ton soutien avec ou sans les blagues.

Pascale, que le mistral a bien fait de souffler vers ici ! Quel bonheur de t'avoir à mes côtés, merci pour ta joie de vivre qui m'a toujours rappelé que le soleil n'était jamais bien loin.

Elodie, Sébastien, Cédric, Laura et Maxime, vous complétez le puzzle et de quelle façon ! Merci d'avoir été là, merci pour ces week-ends à droite et à gauche, pour ces barbecues et j'en passe, merci pour votre soutien.

Et puis, Majid, je te dois tellement (et pas qu'informatiquement parlant) merci mille fois. Nicolas et Patrick, merci pour votre aide si précieuse et pour tout le temps que vous avez gentiment pris pour moi. Adrien et Salima, c'était chouette de partager le bureau avec vous (et les schokobons). Abdel Tif, Sylvain, merci pour tout. Sylvain, courage la route est belle ! Pardon de ne pouvoir citer tout le monde ici...

Sans oublier toute l'équipe du LEHNA qui m'a accueilli à bras ouvert lors de mes passages éclairs à Lyon, merci à vous. Merci particulièrement à Laurent pour ta générosité, ton écoute et ta patience. Il faut dire que j'en ai eu des questions ! Laurence, merci pour tout, et le tout est très vaste !

A mes amis de Nancy, à ceux qui y sont restés et à ceux qui ont pris les voiles loin, très loin. Caro merci d'être à mes côtés depuis les bancs de la fac, merci d'être une si belle personne, si chère à ma vie. Fru, Elé, Denis, Cailloux, tout ça a aussi commencé à vos côtés, alors merci d'avoir été là les murs ! Romain, c'est un peu de ta faute, tout ça, alors merci de m'avoir donné le goût !

Je finirai par vous, ma si chère, si belle et si précieuse famille. Merci de votre soutien et de vos encouragements qui m'ont porté jusqu'au bout, merci d'avoir toujours gardé un œil et une oreille attentive sur mes aventures scientifiques, merci de n'avoir jamais craqué devant mes histoires d'oxyde de fer et de glyphosate (et pourtant !), merci d'avoir été simplement présents à mes côtés depuis toujours. Merci de ce bonheur qu'on partage lorsque nous nous retrouvons, ici ou là. A mes parents qui m'ont beaucoup donné et qui m'ont transmis le goût des découvertes et des curiosités. A mes sœurs chéries et aux découvertes faites ensemble. Et à toi, Séb ; sans toi, je n'aurai pas été bien loin. Tapi dans l'ombre, à m'épauler, à me soutenir, tu apportes la lumière à toute cette histoire. Merci infiniment.

*A Sébastien, Marion, Agathe et mes parents,*

Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le cadre du projet PENATH « Pesticides et Nitrates dans les Alluvions anciennes : Etude des Transferts en milieu Hétérogène » financé par le Bureau de Recherches Géologiques et Minières et l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse.



# Résumé

La zone non saturée joue un rôle clé sur le transfert des pesticides et la qualité des eaux souterraines. Les connaissances sur les processus d'écoulement et de rétention dans les matériaux géologiques de la zone non saturée au-delà des sols sont toutefois parcellaires. Le transfert du glyphosate et du S-métolachlore (SMOC), et de leurs métabolites AMPA, ESA-métolachlore (MESA) et OXA-métolachlore (MOXA) est étudié en colonne pour deux matériaux fluvio-glaciaires issus d'un aquifère de l'Est lyonnais : un sable, S-x, et un mélange bimodal de graviers et de sables, Gcm,b. Pour des conditions de non-saturation en eau, l'écoulement dans les colonnes est fractionné en deux zones, eau mobile et eau immobile, d'importance variable suivant le solide. La sortie du SMOC est retardée par rapport au traceur de l'eau ; son bilan de masse déficitaire traduit une rétention de la molécule lors de son transfert. A l'inverse, le MESA et le MOXA se comportent comme le traceur de l'eau. Le glyphosate et l'AMPA sont très peu mobiles dans la colonne de Gcm,b (seul matériau étudié) avec des quantités éluées inférieures à 1% de la quantité appliquée. La modélisation montre que le transfert des molécules est affecté de manière variable suivant le matériau par la cinétique physique d'échange entre les zones d'eau mobile et immobile et par la cinétique chimique des molécules. Cette cinétique chimique est décrite par des expérimentations complémentaires de sorption en batch. La caractérisation des matériaux révèle la présence d'oxydes et de minéraux argileux qui pourrait expliquer leur forte réactivité, qui s'avère parfois supérieure à celle des sols de la zone d'étude.

Mots clés : pesticides, zone non saturée, transfert, eaux souterraines

# Hydrodynamic and retention processes in pesticide transfer in the vadose zone: Experiments and modelling of glyphosate, S-metolachlor and their metabolites transfer in glaciofluvial solids of the East of Lyon


## Abstract

Vadose zone play a key role in pesticides transfer and groundwater quality. Knowledge's about leaching and retention processes in the vadose zone below the shallow soil zone are still poorly understood. Transfer of glyphosate, S-metolachlor (SMOC), and their metabolites AMPA, ESA-metolachlor (MESA) and OXA-metolachlor (MOXA) is studied in unsaturated columns filled with two glaciofluvial materials collected in the East of Lyon: a sand, S-x, and a bimodal gravel, Gcm,b. Experiments show water fractionation into mobile and immobile compartments with variable importance according to material column. SMOC outflow is delayed compared to the conservative tracer. SMOC mass balance is in deficit revealing retention in columns. At the opposite, complete mass elution associated with retardation factors close to unity shows that there is no adsorption of MESA and MOXA in either lithofacies. Glyphosate and AMPA mobility is very low in the one Gcm,b column studied with amounts in leachates inferior to 1% of applied. Modelling show pesticides and metabolites transfer is affected by both flow regionalisation and non-equilibrium sorption. Chemical kinetic of sorption mechanisms is studied with complementary batch experiments. The high glaciofluvial materials reactivity, in some cases upper than soil reactivity from the study site, could be attributed to oxides and clay minerals.



Keywords: pesticides, vadose zone, leaching, groundwater

# *Table des matières*

**LISTE DES FIGURES**

**LISTE DES TABLES**

**LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES**

**LISTE DES ABBREVIATIONS**

**INTRODUCTION.....1**

**PARTIE A – CONTEXTE SCIENTIFIQUE DE L'ETUDE : CONCEPTS SUR LE TRANSFERT DE PESTICIDES DANS LA ZONE NON SATUREE, DESCRIPTION DU SITE D'ETUDE, SELECTION ET BIBLIOGRAPHIE DES MOLECULES D'INTERET..... 7**

**Chapitre 1. Concepts sur le transport de pesticides dans la zone non saturée.....8**

1. Ecoulement en milieu non saturé ..... 8
   1.1. Loi de Darcy et conductivité hydraulique ..... 8
   1.2. Vitesses d'écoulement..... 9
2. Processus impliqués dans le transport des solutés inertes..... 9
   2.1. A l'échelle du pore et du réseau de pores..... 9
   2.2. A l'échelle macroscopique ..... 12
   2.3. Transport préférentiel ..... 12
3. Interactions modifiant et/ou limitant le transfert des pesticides..... 13
   3.1. Dégradation ..... 13
   3.2. Sorption ..... 14

**Chapitre 2. Contexte de l'étude : la zone non saturée de l'aquifère fluvio-glaciaire du couloir de Meyzieu.....16**

1. Géomorphologie et hydrogéologie du secteur d'étude..... 16
2. Epaisseur de la zone non saturée..... 17
3. Nature de la zone non saturée..... 19
   3.1. Nature et répartition des sols sur le couloir de Meyzieu ..... 19
   3.2. Description des dépôts fluvio-glaciaires à l'échelle de la zone non saturée..... 19

**Chapitre 3. Pression agricole et sélection des pesticides d'intérêt .....22**

1. Occupation des sols dans un contexte d'agriculture céréalière ..... 22
2. Pratiques récentes de protection phytosanitaire ..... 23
3. Occurrence des pesticides dans les eaux souterraines du couloir de Meyzieu ..... 24
   3.1. Etat des lieux de la qualité des eaux souterraines (ESO) ..... 24
   3.2. Contamination mixte entre les pesticides et leurs métabolites..... 26
   3.3. Choix des molécules d'intérêt ..... 28
4. Données bibliographiques sur les adsorptions du glyphosate, du S-métolachlore et de leurs métabolites AMPA, ESA-métolachlore et OXA-métolachlore..... 30
   4.1. Adsorption du glyphosate et de l'AMPA ..... 30
   4.2. Adsorption du S-métolachlore et de ses métabolites ..... 34

**PARTIE B - PRELEVEMENT ET CARACTERISATION DES SOLIDES DE LA ZONE NON SATUREE DU COULOIR DE MEYZIEU ..... 37**

**Chapitre 4. Caractérisation agronomique des propriétés physico-chimiques des sols et des dépôts fluvio-glaciaires ..... 38**

1. Prélèvement des solides de la zone non saturée ..... 38
2. Caractérisation granulométrique ..... 40
3. Propriétés physico-chimiques des solides ..... 42
   3.1. Des sols du couloir de Meyzieu ..... 42
   3.2. Des solides fluvio-glaciaires ..... 44

**Chapitre 5. Caractérisation approfondie des constituants minéralogiques des solides fluvio-glaciaires ..... 46**

1. Observation à la loupe binoculaire ..... 46
2. Minéralogie des dépôts fluvio-glaciaires ..... 48
   2.1. Principe et méthodologie de l'analyse par DRX ..... 48
   2.2. Résultats ..... 49
3. Détermination de la surface spécifique et de la porosité ..... 51
   3.1. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET ..... 51
      3.1.1. Principe et méthodologie ..... 51
      3.1.2. Résultats ..... 52
   3.2. Mesure de la porosité par porosimétrie Hg ..... 54
      3.2.1. Principe et méthodologie ..... 54
      3.2.2. Résultats ..... 54
4. Observation de la surface des solides au MEB ..... 55
   4.1. Principe et méthodologie ..... 55
   4.2. Observation d'oxydes de fer ..... 57

**Bilan ..... 59**

**PARTIE C- METHODOLOGIE POUR L'ETUDE ET LA COMPREHENSION DES PROCESSUS DE TRANSFERT DANS LA ZONE NON SATUREE ..... 61**

**Chapitre 6. Méthodologie de mesure des concentrations et validation des outils analytiques ..... 62**

1. Substances et produits chimiques ..... 62
2. Analyse du glyphosate par comptage à scintillation liquide (LSC) ..... 63
   2.1. Echantillons analysés ..... 63
   2.2. Principe du comptage par scintillation liquide ..... 63
   2.3. Gamme d'étalonnage dans la matrice $CaCl_2$ ..... 64
   2.4. Effet du ratio volumique échantillon / liquide à scintillation sur le comptage de la radioactivité ..... 65
   2.5. Effet du ratio volumique glyphosate froid/ glyphosate chaud sur le comptage de la radioactivité ..... 65
3. Analyse par chromatographie liquide couplée à de la spectrométrie de masse (UPLC-MSMS). ..... 66
   3.1. Analyse du glyphosate et de l'AMPA dans les eaux ..... 66

3.1.1. Principe du dosage du glyphosate et de l'AMPA ..... 66
3.1.2. Choix de la matrice pour l'étalonnage extrait ..... 67
3.1.3. Impact des matrices étudiées sur le rendement d'analyse ..... 68
3.2. Analyse du métolachlore et des métabolites ESA et OXA dans les eaux ..... 69
3.2.1. Protocoles analytiques ..... 69
3.2.2. Etape de validation de l'étalonnage du métolachlore et de ses métabolites dans une solution aqueuse de $CaCl_2$ (0.01M) ..... 70

**Chapitre 7. Stratégie expérimentale de l'étude en batch de l'adsorption des pesticides sur les matériaux de la zone non saturée ..... 72**

1. Méthodologie de l'étude d'adsorption en batch ..... 72
1.1. Principe ..... 72
1.2. Cinétique d'adsorption ..... 73
1.3. Adsorption à l'équilibre ..... 74
1.4. Analyse statistique des données d'adsorption ..... 74
1.4.1. Règles de pédotransfert ..... 74
1.4.2. Analyse de variance sur les échantillons fluvio-glaciaires ..... 75
2. Optimisation des conditions expérimentales ..... 75
2.1. Matériel utilisé ..... 75
2.2. Stabilité chimique des solutions de pesticides et de métabolites dans les conditions des batchs ..... 77
2.3. Choix de la prise d'essai et du ratio liquide/solide ..... 77
2.3.1. Etude de sensibilité sur les sols ..... 77
2.3.1.1. Adsorptions du glyphosate et de l'AMPA ..... 78
2.3.1.2. Adsorptions du S-métolachlore, ESA-métolachlore et OXA-métolachlore ..... 79
2.3.2. Cas des lithofaciès Gcm,b et S-x ..... 80
2.3.2.1. Adsorption du glyphosate et de l'AMPA ..... 81
2.3.2.2. Adsorption du SMOC, MESA et MOXA ..... 82
2.4. Composition électrolytique de la solution ..... 82

**Chapitre 8. Expérimentation en colonne non-saturée du transfert de pesticides et métabolites ..... 84**

1. Principe de l'étude en colonne ..... 84
2. Fonctionnement des colonnes ..... 85
2.1. Dimensionnement de l'étude ..... 85
2.1.1. Construction des colonnes ..... 85
2.1.2. Dispositif expérimental ..... 87
2.2. Solutions injectées ..... 88
2.2.1. Solution neutre ..... 88
2.2.2. Traçage et percolation des pesticides ..... 89
2.2.2.1. Couplage du traçage et de l'injection de pesticides ..... 89
2.2.2.2. Modalités étudiées ..... 90
2.2.3. Obtention du régime d'écoulement permanent et injection des solutés ..... 92
2.2.4. Conditions de non-saturation en eau et débit ..... 93
2.3. Stabilité chimique du système pendant l'injection ..... 94
3. Données d'élution : analyse et modélisation du transport ..... 94
3.1. Analyses chimiques ..... 94
3.2. Modélisation du transfert ..... 95
3.2.1. Analyse des courbes d'élution ..... 95
3.2.1.1. Bilan de masse ..... 95
3.2.1.2. Facteur de retard ..... 96
3.2.2. Modélisation des processus de transfert ..... 96
3.3.1. Détermination des paramètres hydrodispersifs ..... 96

3.3.2. Détermination des paramètres de rétention des pesticides/métabolites ..... 98
3.3.3. Modélisation du transport réactif avec Hydrus 1D ..... 100

**Bilan sur la méthodologie d'étude ..... 102**

**PARTIE D- INTERACTIONS PHYSICO-CHIMIQUES ENTRE LES PESTICIDES ET LES MATERIAUX DE LA ZONE NON SATUREE : ETUDE EN BATCH DE L'ADSORPTION ..... 107**

**Chapitre 9. Processus de sorption des pesticides et des métabolites dans les sols du couloir de Meyzieu ..... 107**

1. Adsorption en batch du glyphosate et de l'AMPA dans les horizons de surface des sols du couloir de Meyzieu ..... 108
1.1. Introduction ..... 108
1.2. Materials and methods ..... 110
1.2.1. Soil properties ..... 110
1.2.2. Chemical reagents and analysis ..... 111
1.2.3. Isotherm adsorption coefficients ($K_f$) ..... 112
1.2.4. Parametric linear and non-linear regression for pedotransfer-rule determination 113
1.3. Results and discussion ..... 113
1.3.1. Freundlich adsorption isotherms ..... 113
1.3.2. Pedotransfer rule for glyphosate and AMPA adsorption prediction ..... 117
1.3.3. Constraints in applying pedotransfer adsorption equations ..... 120
1.4. Conclusions ..... 121
2. Adsorption en batch du SMOC et de ses métabolites MESA et MOXA dans les horizons de surface des sols ..... 122
2.1. Cinétiques d'adsorption ..... 122
2.2. Constante de distribution à l'équilibre ..... 124
2.3. Investigation des mécanismes d'adsorption ..... 126
2.3.1. Du S-métolachlore, un herbicide non-chargé ..... 126
2.3.2. De l'ESA-métolachlore, un métabolite anionique ..... 129

**Chapitre 10. Adsorption des pesticides et des métabolites sur les solides fluvio-glaciaires de la zone non saturée ..... 133**

1. Rappel méthodologique de l'étude d'adsorption ..... 133
2. Cinétiques d'adsorption des pesticides et des métabolites sur les solides fluvio-glaciaires ..... 134
2.1. Cinétiques du glyphosate et de l'AMPA ..... 134
2.1.1. Evolution des quantités adsorbées en fonction du temps ..... 134
2.1.2. Formation d'AMPA dans les surnageants des batchs d'adsorption du glyphosate ..... 136
2.2. Cinétiques d'adsorption du SMOC et de ses métabolites MESA et MOXA ..... 141
3. Constantes d'adsorption à l'équilibre ..... 144
3.1. Isothermes d'adsorption ..... 144
3.1.1. Glyphosate et AMPA ..... 144
3.1.2. S-métolachlore, MESA et MOXA ..... 145
3.2. Bilan statistique de l'adsorption des pesticides et métabolites sur les solides fluvio-glaciaires ..... 147

**Chapitre 11. Investigation des processus d'adsorption sur les solides fluvio-glaciaires ..... 150**

1. Recherche des facteurs clés de l'adsorption sur les solides fluvio-glaciaires ..... 151
1.1. Hypothèses sur le mécanisme d'adsorption du S-métolachlore, un herbicide neutre . 152
1.2. Hypothèses sur les mécanismes d'adsorption du MESA et du MOXA, deux métabolites anioniques..... 154
1.3. Recherche expérimentale des mécanismes d'adsorption du glyphosate et de l'AMPA .....157
1.3.1. Adsorption en batch sur différents grains de la fraction grossière du gravier bimodal.. .....157
1.3.2. Adsorption étudiée par un couplage batch et analyses au MEB-EDS sur les fines du Gcm,b ]2,10]mm ..... 159
1.3.3. Calcul théorique de saturation des sites d'adsorption ..... 164
1.3.4. Mécanismes d'adsorption du glyphosate et de l'AMPA sur les solides fluvio-glaciaires..... 166
2. Influence de la structure chimique des molécules sur les mécanismes d'adsorption : bilan..... 170
3. Spécificité des mécanismes d'adsorption des molécules sur le Gcm,b ]2,10]mm..... 173
3.1. Impact de l'agitation mécanique sur la dynamique d'adsorption sur le Gcm,b ]2,10]mm.. ..... 173
3.1.1. Constat expérimental dans les batchs d'adsorption ..... 173
3.1.2. Suivi de la charge de surface des fines du Gcm,b [0,2] et du Gcm,b ]2,10]mm au cours de l'agitation en batch..... 175
3.1.3. Minéralogie des fines du Gcm,b ]2,10]mm et du Gcm,b [0,2]mm au cours de l'agitation..... 178

**Bilan sur la rétention des pesticides dans la zone non saturée ..... 181**

**PARTIE E- IDENTIFICATION DES PROCESSUS INTERVENANT DANS LE TRANSPORT REACTIF DES PESTICIDES ET DES METABOLITES DANS LA ZONE NON SATUREE .....187**

**Chapitre 12. Caractérisation hydrodispersive des colonnes ..... 188**

1. Rappel méthodologique de l'étude en colonne ..... 189
2. Caractéristiques physiques des colonnes..... 189
2.1. Masse volumique sèche apparente et porosité..... 189
2.2. Teneur volumique en eau et degré de saturation ..... 190
3. Reproductibilité du traçage bromure..... 191
3.1. Description des courbes d'élution ..... 191
3.2. Bilan de masse et retard..... 192
4. Modélisation de l'écoulement dans les colonnes ..... 193
4.1. Colonnes de gravier bimodal..... 193
4.2. Colonne de sable ..... 196
5. Conclusions sur la reproductibilité des essais colonne ..... 197

**Chapitre 13. Transports réactifs du S-métolachlore et de ses métabolites ESA et OXA-métolachlore dans les colonnes non-saturées de matériaux fluvio-glaciaires ..... 198**

1. Stratégies de modélisation du transport réactif ..... 198
2. Le métabolite-ESA, un traceur de l'écoulement ?..... 199
2.1. Comparaison des courbes d'élution..... 199
2.2. Modélisation du transport de l'ESA-métolachlore..... 201
2.2.1. Transport dans les colonnes de gravier bimodal ..... 201
2.2.2. Transport dans les colonnes de sable..... 203

2.3. Conclusions sur la mobilité de l'ESA-métolachlore ..... 204
3. Expérimentation en colonnes et modélisation des transports contrastés du S-métolachlore et de ses métabolites dans la zone non saturée d'un aquifère fluvio-glaciaire ..... 205
3.1. Introduction ..... 206
3.2. Materials and methods ..... 208
3.2.1. Glaciofluvial deposits and related solids ..... 208
3.2.2. Chemical reagents and analysis ..... 209
3.2.3. Column experiments ..... 209
3.2.4. Breakthrough curves ..... 211
3.2.5. Inverse modelling of solute transport ..... 212
3.2.6. Batch experiments ..... 215
3.3. Results and discussion ..... 216
3.3.1. Water flow ..... 216
3.3.2. Reactive transport ..... 218
3.3.3. Additional sorption experiments ..... 224
3.4. Conclusions and perspectives ..... 227

**Chapitre 14. Le glyphosate et l'AMPA : molécules fortement retenues dans les matériaux du dépôt fluvio-glaciaire ..... 229**

1. Transport réactif dans la colonne de gravier bimodal ..... 230
1.1. Analyse des courbes d'élution du glyphosate et de l'AMPA ..... 230
1.2. Modélisation du transport réactif du glyphosate et de l'AMPA ..... 233
1.2.1. Méthodologie appliquée ..... 233
1.2.2. Résultats de modélisation et interprétations ..... 233
2. Faible réversibilité de l'adsorption du glyphosate et de l'AMPA sur les solides de la zone non saturée ..... 236
2.1. Méthodologie d'étude de la désorption ..... 237
2.2. Résultats et interprétations ..... 237

**Bilan des transports contrastés des pesticides ..... 241**

**CONCLUSION ET PERSPECTIVES ..... 249**

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ..... 257**

**ANNEXES ..... 271**

# *Liste des figures*

## Partie A

**Figure 1.1** Ecoulement dans un milieu poreux : distinction entre vitesse de pore (v) et vitesse de Darcy (q) ..... 9

**Figure 1.2** La convection et la diffusion: les deux mécanismes de transfert d'un soluté à l'échelle porale ..... 10

**Figure 1.3** Effet de l'hétérogénéité des vitesses d'écoulement sur le transfert d'un soluté à l'échelle porale ..... 11

**Figure 1.4** Effet de l'hétérogénéité des vitesses et de la diversité des chemins d'écoulement sur le transfert d'un soluté à l'échelle multiporale..... 11

**Figure 1.5** Processus majeurs et éléments clés intervenant dans le transfert de pesticides dans la zone non saturée..... 15

**Figure 2.1** Localisation et géologie simplifiée de l'Est lyonnais ..... 16

**Figure 2.2 a)** Localisation des communes du couloir de Meyzieu et **b)** épaisseur de la zone non saturée..... 18

**Figure 2.3** Représentation en coupe de la zone non saturée proche de la surface étudiée dans le couloir de Décines ..... 20

**Figure 3.1** Fréquence de quantification des molécules (domaine de validité) dans la nappe fluvio-glaciaire du couloir de Meyzieu..... 24

**Figure 3.2** Etat de dissociation du glyphosate suivant le pH ..... 32

**Figure 3.3** Variation de la charge nette de surface de certains minéraux..... 33

**Figure 3.4** Structure chimique de l'aminomethyl phosphonic acid (AMPA) ..... 33

**Figure 3.5** Structure chimique du métolachlore, de l'ESA-métolachlore (ESA) et de l'OXA-métolachlore (OA) ..... 35

## Partie B

**Figure 4.1** Localisation des sites de prélèvements des horizons de surface des sols (rouge), des fosses pédologiques (bleu) et des matériaux géologiques (vert) dans le couloir de Meyzieu..... 38

**Figure 4.2** Localisation de la zone d'échantillonnage des lithofaciès Gcm,b et S-x dans la carrière Saint Exupéry ..... 39

**Figure 4.3** Détail d'une lentille sableuse (S-x) dans le front de taille..... 39

**Figure 4.4** Triangle des textures pour les sols prélevés dans le couloir de Meyzieu ..... 40

**Figure 4.5** Courbes granulométriques massiques des lithofacies Gcm,b (a) et S-x (b) (tamisage à sec) ..... 41

**Figure 4.6** Gamme de variation des principales propriétés physico-chimiques des horizons A de surface A (n=30)..... 43

**Figure 4.7** Principales propriétés physico-chimiques des horizons de sols prélevés dans les fosses ..... 44

**Figure 5.1** Observation du sable (S-x) à la loupe binoculaire..... 47

**Figure 5.2** Observation de la fraction [0,2]mm du matériau bimodal (Gcm,b) à la loupe binoculaire..... 47

**Figure 5.3** Observation des graviers lavés du Gcm,b ]2,10]mm à la loupe binoculaire..... 47

**Figure 5.4** Isothermes d'adsorption et désorption de $N_2$ sur les échantillons S-x, Gcm,b [0,2], Gcm,b ]2,5]mm et sur la pellicule fine du Gcm,b ]2,10]mm..... 53

**Figure 5.5** Montage des graviers du Gcm,b ]2,10]mm sur les plots type « pin stub » à l'aide de laque de carbone conductrice pour l'analyse au MEB-EDS..... 56

**Figure 5.6** Observation au microscope électronique à balayage (MEB) d'oxydes et/ou hydroxydes de fer (en blanc) à la surface de grains a) dans le S-x **(a)** et dans les fractions **b)** [0,2]mm et **c)** ]2,10]mm du Gcm,b ..... 58

## Partie C

**Figure 6.1** Courbe d'étalonnage théorique et points observés des activités du glyphosate 14C (dpm/mL) du scintillateur liquide. ..... 64

**Figure 6.2** Structures chimiques du glyphosate et de l'AMPA, et réaction de dérivation avec le FMOC-Cl ..... 67

**Figure 6.3** Comparaison de la gamme d'étalonnage de l'eau de source Volvic® aux points de concentrations mesurés dans la solution aqueuse de CaCl2 (0.01M). ..... 68

**Figure 6.4** Rendement analytique du dosage du glyphosate et de l'AMPA dans les surnageants de sols (RP, Al6, SPdt et Po) et lithofaciès sable (S-x) et bimodal (Gcm,b) de la zone non saturée. ..... 69

**Figure 6.5** Comparaisons des gammes OXA-métolachlore, ESA-métolachlore et métolachlore réalisées dans l'eau de source (Château d'eau®) et dans la solution aqueuse de CaCl2 0.01M..... 70

**Figure 7.1** Taux de récupération des concentrations en glyphosate, S-métolachlore (SMOC), ESA-métolachlore (MESA) et OXA-métolachlore (MOXA) après 24h d'agitation dans des tubes en polystyrène. . ..... 76

**Figure 7.2** Taux de récupération des concentrations en glyphosate, S-métolachlore (SMOC), ESA-métolachlore (MESA) et OXA-métolachlore (MOXA) avec et sans filtration des solutions.. ..... 76

**Figure 7.3** Test d'hydrolyse du S-métolachlore, ESA-métolachlore, OXA-métolachlore, glyphosate et AMPA..... 77

**Figure 7.4** Effet du ratio liquide / solide sur l'adsorption du glyphosate. ..... 78

**Figure 7.5** Adsorption du S-métolachlore (SMOC) et ESA-métolachlore (MESA) (en % adsorbé) sur les sols Po et Sva pour un ratio L/S de 1 après 24h d'agitation..... 80

**Figure 7.6** Impact de la composition chimique de la solution des surnageants ($CaCl_2$ 0.01M ou KCl 0.01M) sur l'adsorption du glyphosate (Kd). ..... 83

**Figure 8.1** Schéma de principe de l'étude en colonne ..... 84

**Figure 8.2** Analyse de la déformation des courbes d'élution et mécanismes associés..... 85

**Figure 8.3** Etape de remplissage de la colonne PVC avec le lithofaciès Gcm,b reconstitué..... 86

**Figure 8.4** Montage et fonctionnement du dispositif expérimental à l'obscurité et à 15°C dans une enceinte thermostatée. .. 88

**Figure 8.5** Courbes de conductivité hydraulique K(θ) de deux matériaux granulaires sable et bimodal ..... 93

**Figure 8.6** Evolution du pH (a) et de la conductivité électrique (b) des percolats dans une colonne de gravier bimodal (Gcm,b) ..... 94

**Figure 8.7** Modèles conceptuels de non-équilibre chimique implémentés dans Hydrus 1D pour modéliser le transport réactif de solutés.....101

**Figure 8.8** Définition des conditions expérimentales pour l'étude en batch de l'adsorption du glyphosate, de l'AMPA, du S-métolachlore, de l'ESA-métolachlore et de l'OXA-métolachlore sur les sols et les dépôts fluvio-glaciaires.....106

**Figure 8.9** Définition des conditions expérimentales pour l'étude du transfert du glyphosate, de l'AMPA, du S-métolachlore, de l'ESA-métolachlore et de l'OXA-métolachlore dans des colonnes de S-x (n=4) ou de Gcm,b ]2,10]mm (n=4).....107

## Partie D

**Figure 9.1** Freundlich isotherms for glyphosate and AMPA adsorption (soils 1 to 17). ..... 116

**Figure 9.2** Comparison between measured and predicted $K_f$ coefficients with a nonlinear pedotransfer rule for a) glyphosate (with $1/n_{f\ avg}$= 0.93) and b) AMPA (with $1/n_{f\ avg}$= 0.78). ..... 117

**Figure 9.3** Distribution of Freundlich coefficients $K_f$ as a function of $pH_{CaCl2}$ and dominance of dissociated glyphosate forms (a) and dissociated AMPA forms (b) in solution. ..... 119

**Figure 9.4** Cinétiques d'adsorption du S-métolachlore (SMOC) et de l'ESA-métolachlore (MESA) sur le sol de surface n°14. ..... 123

**Figure 9.5** Structure moléculaire des herbicides acétanilide métolachlore et alachlore..... 127

**Figure 9.6** Schéma bilan des mécanismes envisagés concernant l'adsorption du S-métolachlore sur les sols ..... 128

**Figure 9.7** Effet du pH expérimental (pHCaCl2) sur la spéciation du glyphosate, de l'AMPA, du MESA et du MOXA en solution et sur les charges portées par quelques phases minérales supposées présentes dans les sols. ..... 131

**Figure 9.8** Hypothèse sur le mécanisme impliqué dans l'adsorption de l'ESA-métolachlore sur les sols..... 132

**Figure 10.1** Cinétiques d'adsorption du glyphosate sur le sable (S-x) et sur les fractions [0,2] et ]2,10]mm du gravier bimodal (Gcm,b) ..... 135

**Figure 10.2** Cinétiques d'adsorption de l'AMPA sur le sable (S-x) et sur les fractions [0,2] et ]2,10]mm du gravier bimodal (Gcm,b) ..... 135

**Figure 10.3** Cinétique d'adsorption du glyphosate sur le sable (S-x) étudiée dans des conditions biotiques et abiotiques.. . 138

**Figure 10.4** Cinétique d'adsorption du glyphosate sur la fraction [0,2]mm du gravier bimodal (Gcm,b) étudiée dans des conditions biotiques et abiotiques..... 138

**Figure 10.5** Cinétique d'adsorption du glyphosate sur la fraction ]2,10]mm du gravier bimodal (Gcm,b) étudiée dans des conditions biotiques et abiotiques..... 138

**Figure 10.6** Cinétiques d'adsorption du SMOC, du MESA et du MOXA sur le S-x, le Gcm,b [0,2]mm et le Gcm,b ]2,10]mm. ..... 142

**Figure 10.7** Isothermes d'adsorption du glyphosate et de l'AMPA sur les solides fluvio-glaciaires..... 145

**Figure 10.8** Isothermes d'adsorption de Freundlich du S-métolachlore (SMOC), de l'ESA-métolachlore (MESA) et de l'OXA-métolachlore (MOXA) sur les solides fluvio-glaciaires..... 148

**Figure 11.1** Bilan des cinétiques d'adsorption du glyphosate, de l'AMPA, du S-métolachlore (SMOC), de l'ESA-métolachlore (MESA) et de l'OXA-métolachlore (MOXA) sur un sol de surface (n°14) et les solides fluvio-glaciaires : sable (S-x) et gravier bimodal (Gcm,b [0,2]mm et ]2,10]mm). ..... 151

**Figure 11.2** Mécanismes d'adsorption du SMOC envisagés sur les solides fluvio-glaciaires pour le cas spécifique des argiles de type 2/1 (illite et smectite). ..... 154

**Figure 11.3** Mécanisme d'adsorption de l'ESA-métolachlore (MESA) sur les solides fluvio-glaciaires envisagé ..... 156

**Figure 11.4** Mécanismes d'adsorption de l'OXA-métolachlore (MOXA) sur les solides fluvio-glaciaires envisagés ..... 156

**Figure 11.5** Coefficients de distribution à l'équilibre ($K_d$) du glyphosate sur les graviers de quartz, quartzite, carbonate, sur les fines (<100µm) et sur l'ensemble des graviers du Gcm,b ]2,10]mm ..... 158

**Figure 11.6** Observation de l'encroûtement résiduel à la surface des graviers lavés du Gcm,b ]2,10]mm (lavage à l'eau) à la loupe binoculaire. ..... 159

**Figure 11.7** Observation au microscope électronique à balayage (MEB) et spectre acquis en EDS d'un oxyde de fer dans les particules fines du Gcm,b ]2,10]mm après ajout de glyphosate et agitation en batch ..... 161

**Figure 11.8** Observation au microscope électronique à balayage (MEB) et spectre acquis en EDS d'un minéral en feuillet dans les particules fines du Gcm,b ]2,10]mm après ajout de glyphosate et agitation en batch..... 162

**Figure 11.9** Observation au microscope électronique à balayage (MEB) et spectre acquis en EDS d'un oxyde de fer dans les fines du Gcm,b ]2,10]mm sans ajout de glyphosate ..... 163

**Figure 11.10** Schéma conceptuel des mécanismes d'adsorption du glyphosate à la surface des oxydes de fer (goethite) et des argiles type 2 :1 (montmorillonite, illite)..... 167

**Figure 11.11** Schéma conceptuel des mécanismes d'adsorption de l'AMPA à la surface des oxydes de fer (goethite) et des argiles type 2 :1 (montmorillonite, illite)..... 168

**Figure 11.12** Evolution du potentiel zeta des particules fines <80µm a) du Gcm,b [0,2]mm et b) du Gcm,b ]2,10]mm mesuré par DLS au cours du temps. ..... 176

**Figure 11.13** Cinétique de création des particules fines (<100µm) à partir des graviers lavés du Gcm,b ]2,10]mm agités en batch. ..... 177

**Figure 11.14** Profil de rétention des herbicides S-métolachlore et glyphosate et de leurs métabolites respectifs, ESA-métolachlore, OXA-métolachlore et AMPA dans la zone non saturée..... 182

## Partie E

**Figure 12.1** Courbes d'élution du traceur bromure dans les colonnes non-saturées de gravier bimodal (Gcm,b) et de sable (S-x) ..... 192

**Figure 12.2** Ajustement des modèles mobile-immobile (MIM) et convection-dispersion (CDE) aux données expérimentales d'élution du traceur bromure dans les colonnes de gravier bimodal (Gcm,b 1-2-3-4) et de sable (S-x 1-2-3) ..... 195

**Figure 13.1** Ajustement par le modèle MIM des courbes d'élution du traceur bromure et de l'ESA-métolachlore dans les colonnes de gravier bimodal (Gcm,b 1-2-3) et de sable (S-x 1-2-3)..... 200

**Figure 13.2** Experimental and modelled breakthrough curves for bromide tracer ($Br^-$) through bimodal gravel column reconstituted for fraction [0,10]mm (Gcm,b) **(a)** and through S-x column reconstituted for [0,2]mm **(b)**.. ..... 216

**Figure 13.3** Experimental and calculated breakthrough curves from bimodal gravel (Gcm,b) column reconstituted for fraction [0,10]mm of tracer **(a-b-c)**, SMOC **(a)**, MESA **(b)** and MOXA **(c)** and from sand (S-x) column of tracer **(d-e-f)**, SMOC **(d)**, MESA **(e)** and MOXA **(f)**. ..... 222

**Figure 13.4** Comparison of physical non-equilibrium (non-eq.) and chemical equilibrium (eq.) model with physical non-equilibrium and chemical non-equilibrium model fitted on SMOC experimental data in bimodal gravel and sand columns. 224

**Figure 13.5** Adsorption kinetic of S-metolachlor (SMOC), ESA-metolachlor (MESA) and OXA-metolachlor (MOXA) on bimodal gravel (Gcm,b) [0,10]mm **(a)** and on sand (S-x) [0,2]mm **(b)**. ..... 225

**Figure 14.1** Courbes d'élution du bromure **(a)**, de l'AMPA **(b)**, et du glyphosate **(c)** dans une colonne de gravier bimodal (Gcm,b 4). ..... 231

**Figure 14.2** Ajustement d'un modèle de transport réactif de l'AMPA **(a)** et du glyphosate **(b)** à l'équilibre chimique ou non dans la colonne de gravier bimodal (Gcm,b 4)..... 234

**Figure 14.3** Simulation numérique des courbes complètes d'élution du glyphosate et de l'AMPA dans la colonne de gravier bimodal (Gcm,b 4). ..... 236

**Figure 14.4** Cinétiques de désorption en batch de l'AMPA des solides fluvio-glaciaires : sable (S-x) et gravier bimodal (Gcm,b [0,2]mm et ]2,10]mm). ..... 238

**Figure 14.5** Cinétiques de désorption en batch du glyphosate des solides fluvio-glaciaires : sable (S-x) et gravier bimodal (Gcm,b [0,2]mm et ]2,10]mm). ..... 238

**Figure 14.6** Désorption du glyphosate : suivi des concentrations molaires en glyphosate et en AMPA formé dans les surnageants des batchs..... 240

**Figure 14.7** Schéma bilan du transport **a)** non-réactif de l'ESA-métolachlore (MESA) et de l'OXA-métolachlore (MOXA) , et **b)** réactif du glyphosate, de l'AMPA et du S-métolachlore (SMOC) dans les colonnes de Gcm,b [0,10]mm et de S-x en conditions de non-saturation en eau. . ..... 242

# *Liste des tables*

## Partie A

**Table 3.1** Assolement dans l'Est lyonnais d'après une enquête réalisée par le Conseil Général Rhône-Alpes en 2010 (27 exploitations enquêtées) ..... 22

**Table 3.2** Substances appliquées sur le couloir de Meyzieu en 2010 et retrouvées dans les eaux souterraines (ESO) dont les concentrations sont dans le domaine de validité (DV) (> limite de quantification) ou inférieures à la limite de quantification mais supérieures à la limite de détection (LD).. ..... 26

**Table 3.3** Pesticides d'intérêts pré-sélectionnés pour l'étude expérimentale du transfert dans la zone non saturée avec en gras les substances quantifiées au moins une fois dans les eaux souterraines du couloir de Meyzieu ..... 28

## Partie B

**Table 4.1** Distribution granulométrique des particules du Gcm,b [0,2]mm et du S-x après décarbonatation. ..... 42

**Table 4.2** Propriétés physico-chimiques des solides issus des lithofaciès S-x (fraction granulométrique complète) et Gcm,b (fraction granulométrique incomplète sous-divisée en [0,2]mm et ]2,10]mm)..... 44

**Table 5.1** Caractérisation non-exhaustive de la pétrographie des graviers ]2-10]mm du Gcm,b. Observation à la loupe binoculaire sur une prise d'essai de 100g. ..... 48

**Table 5.2** Composition minéralogique (teneur massique) des dépôts fluvio-glaciaires par analyse DRX du S-x, du Gcm,b [0,2]mm, du Gcm,b ]2,10]mm brut et des fines recouvrant les graviers du Gcm,b ]2,10]mm. ..... 50

**Table 5.3** Surface spécifique ($a_{s\ BET}$) à l'azote gazeux du S-x, du Gcm,b [0,2], du Gcm,b ]2,5]mm et de la pellicule fine qui recouvre les graviers du Gcm,b ]2,10]mm. ..... 54

**Table 5.4** Valeurs de porosité intra-granulaire des échantillons S-x, Gcm,b [0,2]mm et Gcm,b ]2,10]mm mesurée par porosimétrie Hg. ..... 55

## Partie C

**Table 6.1** Rendement de comptage de la radioactivité en $^{14}$C-glyphosate à partir de comptage pour deux ratios solution glyphosate / liquide à scintillation différents (n=3) ..... 65

**Table 7.1** Impact de la prise d'essai sur la répétabilité de l'adsorption du glyphosate sur les lithofaciès. ..... 81

**Table 7.2** Répétabilité d'adsorption du S-métolachlore (SMOC) sur les lithofaciès.. ..... 82

**Table 8.1** Récapitulatif des conditions expérimentales de percolation en colonne non-saturée pour les lithofacies **a)** bimodal (Gcm,b) et **b)** sableux (S-x)..... 92

## Partie D

**Table 9.1** Physicochemical properties of studied soils. ..... 111

**Table 9.2** Experimental Freundlich isotherm coefficients $K_{f\ exp}$ [mg kg$^{-1}$(L mg$^{-1}$)$^{-nf}$] and $1/n_{f\ exp}$ [-] for glyphosate and AMPA, and $K_f$ recalculated for averaged $1/n_{f\ exp}$ glyphosate ($1/n_{f\ avg}$ = 0.93) and AMPA ($1/n_{f\ avg}$ = 0.78) ..... 115

**Table 9.3** Glyphosate and AMPA $K_f$ coefficients calculated by multiple non-linear regression from Eq. (3) ..... 118

**Table 9.4** Correlation matrix of $K_f$ glyphosate ($1/n_{f\ avg}$ =0.93) and $K_f$ AMPA ($1/n_{f\ avg}$ =0.78) with soil parameters by multiple non-linear regression ..... 120

**Table 9.5** Ajustement des modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordre sur les données d'adsorption du SMOC et du MESA..... 123

**Table 9.6** Constantes de distribution à l'équilibre $K_d$ et $K_{oc}$ du S-métolachlore (SMOC), de l'ESA-métolachlore (MESA) et de l'OXA-métolachlore (MOXA) mesurés sur les horizons de surface des sols (n=17).. ..... 125

**Table 9.7** Matrice de corrélation des $K_d$ du SMOC et du MESA ( L $kg^{-1}$) dans les sols..... 126

**Table 10.1** Ajustement des modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordre aux données expérimentales d'adsorption de l'AMPA ..... 136

**Table 10.2** Paramètres des modèles cinétique de pseudo-premier et pseudo-second ordre ajustés sur les données expérimentales d'adsorption du SMOC, du MESA et du MOXA sur les solides fluvio-glaciaires..... 143

**Table 10.3** Paramètres d'adsorption de l'AMPA et du glyphosate à l'équilibre (temps de contact de 24h pour le S-x et le Gcm,b [0,2]mm et de 72h pour le Gcm,b ]2,10]mm) : coefficients de Freundlich $K_F$ [mg $kg^{-1}$(L $mg^{-1})^{-nf}$] et $1/n_F$ [-] et coefficient de distribution mesuré pour une concentration initiale de 1 mg $L^{-1}$, $K_{d\ 1\ mg\ L\text{-}1}$ [L $kg^{-1}$]. ..... 144

**Table 10.4** Paramètres d'adsorption du S-métolachlore (SMOC), de l'ESA-métolachlore (MESA) et de l'OXA-métolachlore (MOXA) à l'équilibre (temps de contact de 24h pour le S-x et le Gcm,b [0,2]mm et de 72h pour le Gcm,b ]2,10]mm) : coefficients de Freundlich $K_F$ [mg $kg^{-1}$(L $mg^{-1})^{-nf}$] et $1/n_F$ [-] et coefficient de distribution mesuré pour une concentration initiale de 1 mg $L^{-1}$, $K_{d\ 1\ mg\ L\text{-}1}$ [L $kg^{-1}$].. ..... 147

**Table 10.5** Coefficients de distribution à l'équilibre des cinq molécules étudiées sur les solides fluvio-glaciaires (concentration initiale de 1 mg $L^{-1}$). Valeur moyenne et écart type des triplicats..... 148

**Table 10.6** Analyse de la variance ..... 148

**Table 10.7** Analyse de la différence entre les coefficients de détermination des molécules sur les solides fluvio-glaciaires par le test de Tukey HSD ..... 149

**Table 10.8** Ordre d'adsorption du glyphosate, de l'AMPA, du S-métolachlore et de l'ESA-métolachlore sur le sable (S-x) et les deux fractions granulométriques [0,2] et ]2,10]mm du gravier bimodal (Gcm,b [0,2] et Gcm,b ]2,10]mm respectivement). ..... 149

**Table 11.1** Composition minéralogique (teneur massique) des dépôts fluvio-glaciaires par analyse DRX du S-x, du Gcm,b [0,2]mm, du Gcm,b ]2,10]mm et des fines du Gcm,b ]2,10]mm..... 153

**Table 11.2** Calcul théorique de saturation du glyphosate et de l'AMPA à la surface de la goethite par complexation de surface monodentate ou bidentate ..... 165

**Table 11.3** Forme libre et complexée du glyphosate et de l'AMPA dans une solution aqueuse de $CaCl_2$ (0.01M) pour l'espèce dominante à pH ~7 ..... 170

**Table 11.4** Mécanismes de sorption applicables en fonction de la nature chargée ou non du composé et du groupement fonctionnel impliqué ..... 172

**Table 11.5** Evolution des quantités de particules fines <100µm présentes dans les fractions [0,2] et ]2,10]mm du Gcm,b avant et après agitation (40h) en batch. ..... 174

**Table 11.6** Evolution minéralogique des particules fines (< 100µm) du Gcm,b [0,2]mm et du Gcm,b ]2,10]mm à l'état initial (avant agitation) et après 40h d'agitation en batch. ..... 178

**Table 11.7** Récapitulatif des coefficients d'adsorptions sur les sols et les solides fluvio-glaciaires, ainsi que sur les temps de contact nécessaires à l'équilibre et sur les paramètres clés régissant l'adsorption..... 186

## Partie E

**Table 12.1** Caractéristiques physiques des colonnes de gravier bimodal..... 190

**Table 12.2** Caractéristiques physiques des colonnes de sable..... 190

**Table 12.3** Bilans de masse et facteurs de retard associés aux courbes d'élution du traceur bromure..... 193

**Table 12.4** Paramètres hydrodispersifs des colonnes de gravier bimodal (Gcm,b 1-2-3-4) et de sable (S-x 1-2-3) estimés à partir de l'ajustement du modèle CDE sur les courbes d'élution du traceur bromure (dispersivité λ et teneur volumique en eau θ)..... 194

**Table 12.5** Paramètres de transport du traceur bromure dans les colonnes de gravier bimodal (Gcm,b 1-2-3-4) et de sable (S-x 1-2-3) avec le modèle d'écoulement MIM. ..... 196

**Table 13.1** Bilans de masse et facteur retard associés au transport de l'ESA-métolachlore seul (colonnes 1 et 2) ou en co-élution avec le S-métolachlore et l'OXA-métolachlore (colonnes 3) dans les colonnes de gravier bimodal (Gcm,b) et de sable (S-x) ..... 201

**Table 13.2** Paramètres optimisés du transport de l'ESA-métolachlore dans les colonnes non-saturées de gravier bimodal étudié seul (Gcm,b 1 et 2) ou en co-élution avec le S-métolachlore et l'OXA-métolachlore (Gcm,b 3)..... 202

**Table 13.3** Paramètres optimisés du transport de l'ESA-métolachlore dans les colonnes non-saturées de sable étudié seul (S-x 1 et 2) ou en co-élution avec le S-métolachlore et l'OXA-métolachlore (S-x 3). ..... 204

**Table 13.4** Main properties and composition of vadose zone solids studied: bimodal gravel (Gcm,b) and sand (S-x) ..... 209

**Table 13.5** Characteristics of unsaturated column experiments ..... 210

**Table 13.6** Tracer transport parameter in bimodal gravel (Gcm,b) and sand (S-x) lithofacies columns ..... 218

**Table 13.7** Mass balances (MB) and retardation factors (R) for S-metolachlor (SMOC), ESA-metolachlor (MESA) and OXA-metolachlor (MOXA) transport in bimodal gravel (Gcm,b 3) and sand (S-x 3) columns ..... 219

**Table 13.8** Optimal parameters for S-metolachlor (SMOC), ESA-metolachlor (MESA) and OXA-metolachlor (MOXA) transport models through bimodal gravel (Gcm,b 3) columns under unsaturated conditions. ..... 220

**Table 13.9** Optimal parameters for S-metolachlor (SMOC), ESA-metolachlor (MESA) and OXA-metolachlor (MOXA) transport models through sand (S-x 3) columns under unsaturated conditions ..... 221

**Table 13.10** Distribution coefficient ($K_d$) of S-metolachlor, ESA-metolachlor and OXA-metolachlor on sand (S-x) and bimodal gravel (Gcm,b) studied for an initial concentration of 5 µg $L^{-1}$ (SMOC et MOXA) and 10 µg $L^{-1}$ (MESA) after 3h of agitation. ..... 226

**Table 14.1** Paramètres hydrodispersifs et de rétention de l'AMPA et du glyphosate dans la colonne non-saturée de gravier bimodale (Gcm,b 4) estimés par la modélisation (Hydrus 1D) ..... 235

# *Liste des principaux symboles utilisés*

| | |
|---|---|
| $\mathbf{1/n_f}$ | coefficient de Freundlich |
| $\mathbf{^{12}C}$ | isotope carbone 12 |
| $\mathbf{^{13}C}$ | isotope carbone 13 |
| $\mathbf{^{14}C}$ | isotope carbone 14 |
| $\boldsymbol{\alpha}$ | coefficient cinétique d'échange entre les zones d'eau mobile et immobile |
| $\boldsymbol{\beta}$ | paramètre de rétention |
| $\boldsymbol{\lambda}$ | coefficient de dispersivité |
| $\boldsymbol{\eta}$ | paramètre de rétention |
| $\boldsymbol{\varphi_{im}}$ | paramètre additionnel « puits » dans la zone d'eau immobile |
| $\boldsymbol{\varphi_m}$ | paramètre additionnel « puits » dans la zone d'eau mobile |
| $\boldsymbol{\rho_d}$ | masse volumique sèche |
| $\boldsymbol{\theta}$ | teneur volumique en eau |
| $\boldsymbol{\theta_m}$ | teneur volumique en eau dans la zone mobile |
| $\boldsymbol{\theta_{im}}$ | teneur volumique en eau dans la zone immobile |
| $\boldsymbol{\theta_{is}}$ | teneur volumique en eau isolée |
| $\boldsymbol{\tau_s}$ | temps résidence |
| $\boldsymbol{\omega}$ | coefficient cinétique de premier ordre |
| $\mathbf{C}$ | concentration |
| $\mathbf{C_{im}}$ | concentration de soluté dans la zone d'eau immobile |
| $\mathbf{C_m}$ | concentration de soluté dans la zone d'eau mobile |
| $\mathbf{C_t}$ | concentration au temps t |
| $\mathbf{C_0}$ ou $\mathbf{C_i}$ | concentration initiale |
| $\mathbf{CaCl_2}$ | chlorure de calcium |
| $\mathbf{D}$ | coefficient de dispersion |
| $\mathbf{DT_{50}}$ | temps de demi-vie |
| $\mathbf{f_e}$ | fraction de sites à sorption instantanée |

| | |
|---|---|
| $\mathbf{f_k}$ | fraction de sites à sorption soumis à une cinétique chimique |
| **K** | conductivité hydraulique |
| $\mathbf{K_d}$ | coefficient de distribution |
| $\mathbf{K_{d1mg/L}}$ | coefficient de distribution mesuré pour une concentration initiale de 1 mg/L |
| $\mathbf{K_f}$ | coefficient d'adsorption de Freundlich |
| $\mathbf{K_{oc}}$ | coefficient de distribution rapporté à la teneur en carbone organique des solides |
| **KBr** | bromure de potassium |
| **KCl** | bromure de chlorure |
| **L** | longueur de colonne |
| $\mathbf{L_{eq}}$ | longueur équivalente de colonne |
| $\mathbf{pH_{eau}}$ | pH des sols mesuré dans eau |
| $\mathbf{pH_{KCl}}$ | pH des sols mesuré dans une solution aqueuse de KCl |
| $\mathbf{pH_{CaCl2}}$ | pH des sols mesuré dans une solution aqueuse de $CaCl_2$ |
| $\mathbf{pK_a}$ | constante de dissociation |
| **q** | vitesse de Darcy |
| **S** | concentration totale de soluté réactif adsorbée |
| $\mathbf{S_e}$ | concentration de soluté adsorbé sur des sites à adsorption instantanée |
| $\mathbf{S_k}$ | concentration de soluté adsorbé sur des sites affectés par une cinétique d'adsorption |
| $\mathbf{S_{im}}$ | concentration de soluté sorbé sur les phases solides en contact avec l'eau immobile |
| $\mathbf{S_m}$ | concentration de soluté sorbé sur les phases solides en contact avec l'eau mobile |
| $\mathbf{t_\alpha}$ | temps caractéristique d'échange entre les zones d'eau mobile et immobile |
| $\mathbf{t_m}$ | temps moyen convectif |
| $\mathbf{t_s}$ | temps de séjour du soluté |
| $\mathbf{U_0}$ | moment d'ordre 0 |
| $\mathbf{U_1}$ | moment d'ordre 1 |
| **v** | vitesse de pore |
| $\mathbf{V_m}$ | volume mort d'eau dans les colonnes |
| $\mathbf{V_u}$ | volume utile / volume de solide introduit dans la colonne |

**V0** volume d'eau total dans la colonne/ volume de pores

# *Liste des abréviations*

| | |
|---|---|
| **ADES** | Administration des Données sur les Eaux Souterraines |
| **AERMC** | Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse |
| **AMPA** | Aminomethylphosphonic acid |
| **ANOVA** | Analyse de variance |
| **BM** | Bilan de masse |
| **BRGM** | Bureau de Recherches Géologiques et Minières |
| **BSS** | Banque des données du Sous- Sol |
| **CDE** | Modèle de Convection-Dispersion |
| **CEC** | Capacité d'échange cationique |
| **COFRAC** | Comité Français d'Accréditation |
| **DCE** | Directive Cadre sur l'Eau |
| **DLS** | Dynamic Light Scattering |
| **DRX** | Diffraction des Rayons X |
| **DV** | Domaine de validité |
| **EDTA** | Ethylène Diamine Tétraacétique |
| **EDS** | Energy Dispersive Spectrometry |
| **ESO** | Eaux Souterraines |
| **FMOC-Cl** | 9-Fluorenylmethoxycarbonyl chloride |
| **FTIR** | Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier |
| **INRA** | Institut Nationale de Recherche Agronomique |
| **LD** | Limite de détection |
| **LQ** | Limite de quantification |
| **LSC** | Comptage à Scintillation Liquide |
| **L/S** | Ratio liquide/solide |
| **MEB** | Microscope Electronique à Balayage |
| **MESA** | ESA-métolachlore |

| | |
|---|---|
| **MIM** | Modèle à deux régions d'eau Mobile-Immobile |
| **MOXA** | OXA-métolachlore |
| **PE** | Polyéthylène |
| **PENATH** | Pesticide et Nitrates dans les Alluvions Anciennes : étude des Transferts en milieu Hétérogène |
| **PVC** | Polychlorure de vinyle |
| **SMOC** | S-métolachlore |
| **SPE** | Extraction sur Phase Solide |
| **UPLC-MSMS** | Chromatographie liquide couplée à spectrométrie de masse |

# *Introduction*

L'utilisation intensive des pesticides à partir de la seconde moitié du XXe siècle a conduit la communauté scientifique à s'intéresser à leur devenir dans l'environnement. De nombreuses études ont été menées et révèlent leur présence dans les compartiments air, sol et eau. La contamination des eaux souterraines par les pesticides est aujourd'hui bien connue et touche de nombreux aquifères à l'échelle mondiale (Postigo and Barcelo 2015 ; Toccalino et al. 2014 ; Kolpin et al. 1998a). La Directive Cadre sur l'Eau adoptée à l'échelle européenne (2000/60) et la Directive fille (2006/118/CE) fixent les objectifs à atteindre pour la protection et la conservation des masses d'eau souterraines. Face à ce contexte réglementaire, de nombreuses interrogations sur les mécanismes impliqués dans le transfert de pesticides vers les eaux souterraines demeurent et avec ceux-ci les risques de non-atteinte du bon état de ces masses d'eau. Plus largement, le manque de connaissances sur les mécanismes de transfert et de dissipation des pesticides dans la zone non saturée empêche une vision à long terme de l'évolution de la qualité des eaux souterraines.

La vulnérabilité des aquifères vis-à-vis des différents flux de polluants est conditionnée par les caractéristiques intrinsèques de la zone non saturée, qui englobe les sols et les matériaux géologiques plus profonds, et de la zone saturée, c'est-à-dire la nappe à proprement parler. Les caractéristiques hydrodynamiques de la nappe influent sur la diffusion des polluants, sur les temps de transfert horizontaux et sur une dilution éventuelle des concentrations. La nature physico-chimique, l'épaisseur et les caractéristiques hydrodynamiques du milieu régissent les transferts dans la zone non saturée. Ces trois paramètres conditionnent en effet les temps de transfert, la possibilité de rétention ou de dégradation des polluants et la nature des écoulements vers la nappe. Au-delà des propriétés intrinsèques de l'aquifère, les pressions naturelles ou anthropiques exercées sur l'aquifère impactent la vulnérabilité des eaux souterraines, ainsi que les propriétés physico-chimiques des contaminants.

Au regard du transfert de pesticides vers les eaux souterraines, le sol joue le rôle assimilable à un filtre, au sein duquel des processus de dégradation et de rétention des polluants, largement étudiés dans la littérature, interviennent et limitent le transfert en profondeur (Dubus and Janssen 2003 ; Dubus et al. 2003). Néanmoins, une partie des molécules appliquées en surface peut échapper à la rétention et la dégradation et ainsi constituer un pool de contamination susceptible d'atteindre les eaux souterraines. Les matériaux géologiques de la zone non saturée constituent la dernière barrière physique avant que les polluants ne rejoignent les eaux souterraines. Son rôle dans la réduction du flux de contaminants vers les eaux souterraines apparaît donc primordial mais les mécanismes associés

restent encore inconnus et peu étudiés. Un effet retard est notamment présumé, supporté en partie par le fait que certaines molécules aujourd'hui interdites d'utilisation continuent à être retrouvées dans les eaux souterraines. C'est le cas en France de l'atrazine et de son métabolite desethylatrazine qui continuent à être quantifiés dans les eaux souterraines malgré le retrait d'usage de l'atrazine en 2003.

L'évaluation de la mobilité des pesticides vers les eaux souterraines est dérivée principalement des paramètres de sorption dans les sols. Pour combler les lacunes existantes sur le transport dans la zone non saturée, il importe donc de caractériser les mécanismes de rétention à la fois dans les sols et dans les matériaux géologiques. De par leur nature physico-chimique contrastée, la réactivité des horizons de sols et des solides géologiques de la zone non saturée par rapport aux pesticides est supposée être différente. Alors que les sols en surface sont riches en matière organique, les matériaux plus profonds n'en contiennent que très peu voire pas du tout. L'absence de matière organique dans les matériaux géologiques laisse préjuger d'une faible réactivité envers certains pesticides. Largement étudiée dans les sols, l'adsorption des pesticides est peu regardée dans les couches géologiques. L'accès à ces matériaux est par ailleurs plus difficile que pour les sols ; la zone non saturée des aquifères peut atteindre des dizaines de mètres d'épaisseur. Outre la difficulté d'échantillonnage, les expérimentations pour l'étude de l'adsorption doivent être adaptées à des matériaux géologiques. En effet, des protocoles expérimentaux ont été normalisés pour étudier l'adsorption des pesticides dans les sols alors qu'aucune méthode de référence n'est disponible pour les matériaux géologiques des aquifères. La caractérisation de la réactivité des solides géologiques envers les pesticides requiert donc le développement d'une méthodologie spécifique à l'étude de la sorption appropriée à ce type de solide.

Par ailleurs, la mobilité des pesticides est estimée à partir de constantes d'adsorption mesurées dans les sols à l'équilibre, c'est-à-dire pour une période correspondant au maximum d'adsorption des molécules. Or, différentes études montrent que ces conditions d'équilibre peuvent être inappropriées pour décrire le transfert de pesticides, dès lors que des processus d'adsorption au non-équilibre affectent leur transport (Magga et al. 2012 ; Vereecken et al. 2011 ; Köhne et al. 2006 ; Kookana et al. 1992). Les cinétiques chimiques d'adsorption et de désorption sont donc à prendre en compte face aux vitesses d'écoulement afin d'évaluer l'ampleur de la réduction du flux transitant et de l'effet retard.

Les métabolites formés au cours des mécanismes de dégradation viennent enrichir ce flux de contaminants traversant la zone non saturée si eux-mêmes ne sont pas retenus ou dégradés. Les métabolites des herbicides sont largement retrouvés dans les eaux souterraines aux Etats-Unis et en Europe, à des concentrations parfois supérieures à celles de leur molécule mère (Postigo and Barcelo 2015 ; van Stempvoort et al. 2014 ; Amalric et al. 2013 ; Reemtsma et al. 2013 ;

Kolpin et al. 2004). La caractérisation des mécanismes impliqués dans leur transfert dans la zone non saturée relève donc d'un intérêt tout aussi important que celui des pesticides.

Le projet de recherche « PENATH » (Pesticides et Nitrates dans les Alluvions anciennes : Etude des transferts en milieu hétérogène), porté par l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse, AERMC, et le Bureau de Recherches Géologiques et Minières, BRGM, sur la période 2012-2016 et dans lequel s'inscrivent ces travaux de thèse, a pour objectif d'améliorer les connaissances sur les transferts d'eau et de solutés (nitrates et produits phytosanitaires) dans la zone non saturée et plus largement, au sein d'un aquifère fluvio-glaciaire hétérogène situé dans l'Est lyonnais. Les dépôts fluvio-glaciaires font partie des aquifères les plus répandus et productifs des bassins sédimentaires Quaternaires en Europe (Zappa et al. 2006). Ils sont notamment retrouvés au Danemark, en Norvège, en Suisse et en Italie du Nord, et plus largement en Amérique du Nord où les dépôts fluvio-glaciaires recouvrent près de 13 millions de $km^2$ (Flint and Sharp 1971). Les aquifères fluvio-glaciaires sont le plus souvent hétérogènes, avec des matériaux de lithologie et de taille variables et peuvent posséder une zone non saturée très puissante, laissant supposer différents phénomènes de transfert des pesticides, avec des écoulements variés et des interactions différentes d'une matrice à l'autre. Les propriétés sédimentologiques et hydrauliques de ces dépôts hétérogènes sont décrites dans la littérature pour des aquifères fluvio-glaciaires répartis à l'échelle mondiale (e.g. Dann et al. 2009 ; Zappa et al. 2006 ; Heinz et al. 2003 ; Bersezio et al. 1999 ; Klingbeil et al. 1999) ; ces travaux soulignent notamment l'hétérogénéité des écoulements d'eau et des faciès formant les aquifères.

Les nombreux aquifères sédimentaires du bassin Rhône-Méditerranée-Corse sont fortement sollicités et présentent pour une grande partie d'entre eux des problèmes de qualité provenant de pollutions d'origine agricole, industrielle ou urbaine. Les plaines et terrasses alluviales dans le secteur sont en effet des lieux privilégiés pour le développement humain et sont donc soumises à fortes pressions. Ces territoires nécessitent donc une attention particulière pour garantir la disponibilité des ressources en eau souterraines en qualité et quantité. Dans le projet PENATH, l'aquifère fluvio-glaciaire de l'Est lyonnais, plus précisément le couloir de Meyzieu, est étudié. Il est composé d'une zone non saturée allant jusqu'à 50m d'épaisseur pour lequel historiquement la contamination des eaux souterraines par les pesticides est faible comparativement à d'autres aquifères. Plusieurs hypothèses sont mises en avant pour expliquer cela : i) l'existence de processus de dégradation et/ou d'adsorption des pesticides dans la zone non saturée et/ou dans la zone saturée qui conduit à leur immobilisation et à leur absence de transfert, ii) l'existence de temps de transfert très longs dans la zone non saturée différant ainsi la contamination de la nappe, iii) une dilution des concentrations par des apports d'eau de la nappe de la molasse sous-jacente, ou encore iv) une stratification au niveau de la zone saturée de l'aquifère qui fait que les pesticides ne sont pas observés sur les échantillons prélevés dans les forages exploités. Ces diverses hypothèses sont testées dans le projet PENATH afin de pouvoir comprendre et prédire le

comportement des pesticides dans cette zone non saturée de taille importante et composée de matériaux hétérogènes.

Dans le cadre de cette thèse qui s'intéresse donc à l'hypothèse 1, les processus d'adsorption et de transport des pesticides dans les matériaux géologiques de la zone non saturée sont étudiés par le biais d'expérimentations en batch et en colonne au laboratoire. La description du transport de pesticides dans ces matériaux géologiques nécessite un couplage entre l'approche physique de l'écoulement – qui apparait bien documentée - et des études sur la réactivité des solides envers les polluants, ces dernières étant peu nombreuses. La rétention de polluants métalliques a bien été étudiée sur ces matériaux dans l'Est lyonnais (Winiarski et al. 2013 ; Lassabatere et al. 2007 ; Delolme et al. 2004 ; Lassabatere et al. 2004), en revanche aucune donnée n'est disponible pour le cas des pesticides à notre connaissance, ni pour ce site ni pour des matériaux fluvioglaciaires équivalents.

Pour combler ce manque de connaissance, deux herbicides aux propriétés physico-chimiques contrastées, le glyphosate et le S-métolachlore, font l'objet de cette étude afin de discriminer la part des mécanismes relevant de l'écoulement de l'eau de ceux relevant de la rétention dans le transfert vers les eaux souterraines. Par ailleurs, les métabolites acide sulfonique éthane (MESA) et acide oxanilique (MOXA) du métolachlore et le métabolite majeur du glyphosate, l'AMPA, ont été intégrés à l'étude. Le métolachlore fait partie des pesticides les plus rencontrés dans les eaux souterraines en France (*données SOes 2015*) et des études européennes ont montré que les métabolites MESA et MOXA peuvent être dosés à des concentrations supérieures à celles du métolachlore (Köck-Schulmeyer et al. 2014 ; Amalric et al. 2013 ; Reemtsma et al. 2013 ; Loos et al. 2010). Quant au glyphosate, la compilation des données nationales eaux souterraines de la base ADES (Administration des Données sur les Eaux Souterraines) pour les dernières années montre que sur environ 10 000 analyses produites chaque année, environ 0.5 à 1% des analyses révèle des teneurs supérieures à 0.1 µg/L, cette fréquence étant généralement plus élevée pour son métabolite principal l'AMPA. Si ce chiffre peut paraître faible au premier abord, la cartographie de ces dépassements montre une répartition nationale qui concerne l'ensemble du territoire, dans des aquifères de lithologies variées, et aussi bien pour le glyphosate que pour l'AMPA.

Alors que plus de 15 529 et 2 427 résultats sont fournis par la base de données Web of Science pour une recherche globale à partir du mot-clé « glyphosate » et « metolachlor » respectivement, un nombre beaucoup plus limité d'étude est reporté pour l'AMPA (511 résultats avec le mot-clé « aminomethylphosphonic acid ») et les métabolites ESA-métolachlore (28 résultats avec le mot-clé « ethane sulfonic acid metolachlor ») et OXA-métolachlore (46 résultats avec le mot-clé « metolachlor oxanilic acid). Ces chiffres mettent en exergue le peu d'études référencées sur l'AMPA, l'ESA- et l'OXA-métolachlore, et de manière générale sur les métabolites des pesticides.

L'enjeu de cette thèse est de fournir des éléments de compréhension sur les transferts de pesticides et de leurs métabolites dans la partie géologique de la zone non saturée. Cette thèse propose de répondre à ce manque de connaissance par des expérimentations au laboratoire en étudiant et modélisant le transport et la rétention de pesticides dans différents matériaux géologiques de la zone non saturée. Les contributions respectives de l'écoulement et des processus de sorption dans le transfert des pesticides sont recherchées dans ce cadre expérimental. Les flux de polluants traversant les solides géologiques de la zone non saturée étant conditionnés par les quantités retenues dans les sols, l'adsorption des pesticides et de leurs métabolites est aussi étudiée dans les sols. Les molécules choisies pour l'étude sont le glyphosate et son métabolite l'AMPA, ainsi que le S-métolachlore et ses métabolites ESA-métolachlore et OXA-métolachlore.

Pour ce faire, la démarche expérimentale est entreprise sous deux volets :

i) Un premier, en réacteurs fermés et en conditions statiques (batch), pour caractériser la cinétique d'adsorption et la sorption des molécules dans les sols et les solides géologiques de la zone non saturée du couloir de Meyzieu ainsi que les processus physico-chimiques associés et les facteurs géo-pédologiques impliqués.

ii) Un second, dans des conditions hydrodynamiques, avec l'utilisation de colonnes décimétriques au laboratoire, non-saturées en eau et remplies de matériaux géologiques prélevés dans la zone non saturée du couloir de Meyzieu. Afin de dissocier dans le transfert de pesticides, les mécanismes chimiques des mécanismes hydrodynamiques, le transfert d'un traceur inerte et conservatif (bromure) est comparé avec celui du pesticide dans les mêmes conditions expérimentales.

Les données acquises expérimentalement feront l'objet d'une modélisation 1D du transport réactif des pesticides et des métabolites par l'estimation des paramètres hydrodispersifs dans un premier temps et de rétention des molécules dans un second temps.

La **Partie A** du manuscrit décrit de façon globale le contexte de l'étude en introduisant les concepts du transfert de pesticides en milieu poreux et en décrivant le fonctionnement hydrogéologique de l'aquifère fluvio-glaciaire du couloir de Meyzieu. L'occurrence des pesticides et des métabolites dans les eaux souterraines y est aussi présentée au regard des pressions agricoles en surface, afin de justifier, dans un second temps, le choix des molécules retenues pour l'étude.

La **Partie B** présente la stratégie de prélèvement des sols et des matériaux géologiques, ainsi les résultats des différentes analyses menées sur ces solides pour caractériser leurs propriétés physico-chimiques. En effet, des analyses granulométriques et agronomiques ont été réalisées sur les sols et les solides fluvio-glaciaires collectés. Pour les solides fluvio-glaciaires, ces analyses ont été complétées

par des analyses minéralogiques, de surface spécifique et de porosité afin de caractériser plus finement leurs propriétés.

Ces solides fluvio-glaciaires étant de nature grossière et hétérogène, l'étude au laboratoire de la rétention et du transport des pesticides et métabolites dans ces matériaux nécessite le développement de protocoles spécifiques qui sont présentés décrits dans la **Partie C**. L'ensemble des outils expérimentaux, analytiques et de modélisation mis en œuvre dans l'étude sont détaillés dans cette partie. Diverses étapes de validation de protocoles ont notamment été effectuées afin de lever des verrous analytiques et expérimentaux présents initialement.

La **Partie D** présente les résultats des études en batch de l'adsorption des molécules sur les sols et les solides géologiques. Les facteurs gouvernant leur adsorption dans les sols sont recherchés par le biais d'analyses statistiques de la variabilité de l'adsorption. Des règles de pédotransfert ont ainsi été établies pour le glyphosate et l'AMPA et font l'objet d'un article publié dans *Environmental Science and Pollution Research* (Sidoli et al. 2016a). Les mécanismes gouvernant l'adsorption des molécules dans les solides fluvio-glaciaires sont aussi proposés comparativement à ceux décrits dans la littérature pour les sols.

L'impact de l'écoulement sur la rétention des molécules sur les solides fluvio-glaciaires est étudié en colonne et les résultats sont présentés dans la **Partie E.** Les études en colonne sont réalisées pour les solides issus des deux lithofaciès majoritaires de la zone non saturée. Les résultats obtenus pour le transport réactif du S-métolachore, de l'ESA-métolachlore et de l'OXA-métolachlore font l'objet d'un second article publié dans *Journal of Contaminant Hydrology* (Sidoli et al. 2016b). L'étude en colonne vise notamment à caractériser et hiérarchiser l'impact de l'hétérogénéité de l'écoulement et des cinétiques chimiques d'adsorption sur le transport des molécules dans les solides géologiques.

# *Partie A – Contexte scientifique de l'étude : concepts sur le transfert de pesticides dans la zone non saturée, description du site d'étude, sélection et bibliographie des molécules d'intérêt*

Cette partie décrit de façon globale le contexte scientifique de l'étude en introduisant dans un **premier Chapitre** les concepts théoriques du transfert de pesticides dans la zone non saturée. Les processus impliqués dans le transport d'eau et de solutés dans les milieux poreux non-saturés font l'objet d'une première sous-partie. Elle est suivie par une description succincte des mécanismes d'adsorption et de dégradation à l'origine de modifications et/ou de limitations du flux de pesticides vers les eaux souterraines. Une description non-exhaustive de l'aquifère fluvio-glaciaire du couloir de Meyzieu est ensuite présentée dans le **Chapitre 2.** La nature et le fonctionnement de la zone non saturée sont décrits à partir des connaissances disponibles au début de la thèse. L'occurrence des pesticides et des métabolites dans les eaux souterraines est analysée au regard des pressions agricoles en surface dans le **Chapitre 3**. La compilation des données récentes de protection phytosanitaire avec les données qualitatives de l'état des eaux souterraines constitue la base de sélection d'une liste de 14 pesticides d'intérêt pour l'étude. Cette analyse a été enrichie par des données bibliographiques sur les propriétés physico-chimiques des molécules et sur leur comportement global dans l'environnement. Dans l'objectif d'étudier des pesticides aux propriétés physico-chimiques contrastées, le choix s'est porté sur deux herbicides : le glyphosate et S-métolachlore, ainsi que sur leurs métabolites AMPA, ESA-métolachlore et OXA-métolachlore respectivement.

# *Chapitre 1. Concepts sur le transport de pesticides dans la zone non saturée*

Le transport des pesticides vers les eaux souterraines est réalisé en phase aqueuse et majoritairement sous forme dissoute pour les molécules hydrophiles (Calvet et al. 2005). La mobilité des pesticides dépend donc largement des conditions d'écoulement de l'eau dans la zone non saturée. Les interactions physico-chimiques avec les matrices solides et les micro-organismes modifient et/ou limitent le transport des pesticides vers les eaux souterraines. Ces phénomènes peuvent avoir lieu successivement ou simultanément. Ce chapitre introduit les processus impliqués dans le transport d'eau et de solutés dans les milieux poreux, ainsi que les processus d'adsorption et de dégradation des pesticides.

## *1. Ecoulement en milieu non saturé*

### 1.1. Loi de Darcy et conductivité hydraulique

Dans un milieu poreux, l'écoulement s'effectue depuis les points de potentiel charge hydraulique les plus élevées vers les plus faibles. Cette différence de charge hydraulique par rapport à la distance d'écoulement est appelée gradient de charge hydraulique. Lorsque le milieu poreux est homogène, isotrope et indéformable ; la phase liquide homogène, isotherme et incompressible ; la phase gazeuse immobile et incompressible ; l'énergie cinétique négligeable ; et le régime d'écoulement permanent et laminaire, la vitesse à laquelle se produit l'écoulement est donnée par l'équation de Darcy :

$$q = -K.gradH(\theta) \qquad \text{(Eq.1)}$$

où q est la vitesse de Darcy, aussi appelée densité de flux (L $T^{-1}$), *K* la conductivité hydraulique (L $M^{-1}$) et *H* la charge hydraulique (L $L^{-1}$) qui dépend de $\theta$ la teneur volumique en eau ($L^3$ $L^{-3}$)

Dans le cas d'un écoulement unidirectionnel vertical, l'équation de Darcy s'écrit :

$$q = -K(\theta)\left[\frac{\partial h(\theta)}{\partial z} + 1\right] \qquad \text{(Eq.2)}$$

où $h(\theta)$ (L) représente le potentiel matriciel du milieu poreux La conductivité hydraulique représente la capacité du milieu poreux à conduire l'eau. Elle est maximale lorsque le milieu poreux est saturé en eau et prend le nom de conductivité hydraulique à saturation $K_s$. Dans un milieu non-saturé, l'air remplit les pores qui ne contiennent pas d'eau. La conductivité hydraulique dépend ainsi de la teneur en eau. La courbe $K(\theta)$, qui relie la conductivité hydraulique à la teneur en eau du milieu, est dépendante de la texture du milieu poreux.

Dans le cas où la relation $h(\theta)$ est constante dans l'espace (gradient unitaire de charge hydraulique), la vitesse de Darcy est égale à la conductivité hydraulique du milieu.

### 1.2. Vitesses d'écoulement

La vitesse de Darcy (L $T^{-1}$) représente la quantité moyenne d'eau traversant une unité de surface du milieu poreux. Elle est calculée comme le rapport entre le débit volumique d'eau Q ($L^3$ $T^{-1}$) et la surface totale de la section de sol considérée S ($L^2$) :

$$q = \frac{Q}{S} \qquad \text{(Eq.3)}$$

En réalité, cette vitesse est fictive puisque toute la surface ne participe pas l'écoulement. L'eau ne s'écoule en fait que dans le volume qu'elle occupe qui comprend une fraction de l'espace poral inférieur au volume total utilisé pour le calcul de la vitesse de Darcy. Aussi, la vitesse réelle d'écoulement (L $T^{-1}$) correspond à la vitesse macroscopique moyenne de pore (Figure 1.1), définie comme le rapport entre la vitesse de Darcy et la teneur volumique en eau :

$$v = \frac{q}{\theta} \qquad \text{(Eq. 4)}$$

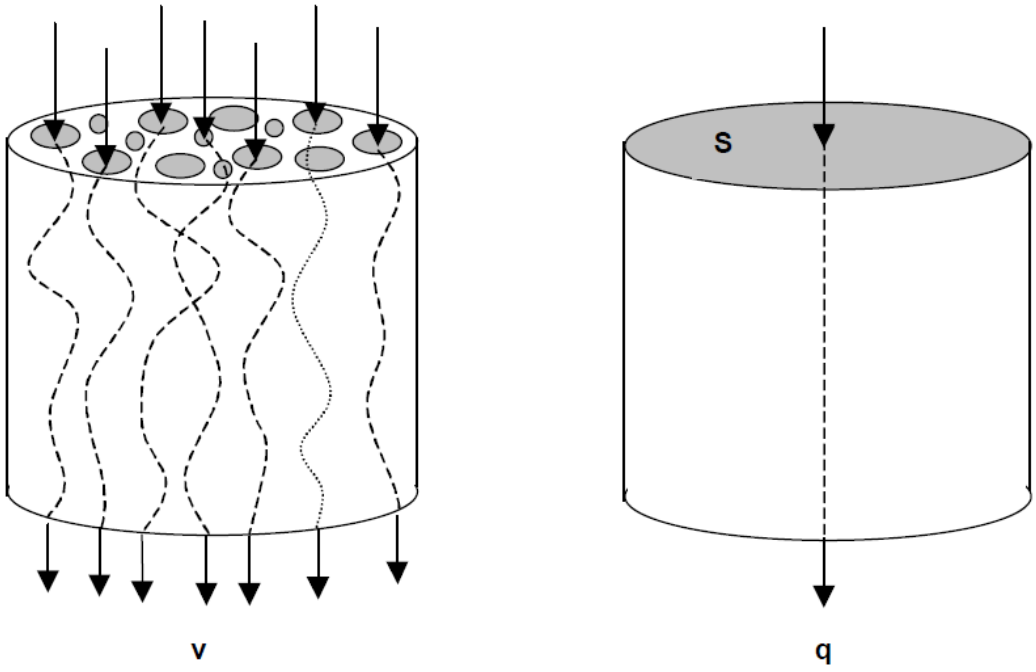



**Figure 1.1 Ecoulement dans un milieu poreux : distinction entre vitesse de pore (v) et vitesse de Darcy (q) (Pallud 2000)**

## 2. *Processus impliqués dans le transport des solutés inertes*

### 2.1. A l'échelle du pore et du réseau de pores

Dans le cas d'un soluté qui n'interagit pas avec les phases solides, c'est-à-dire un soluté inerte et traceur de l'eau, son transfert à l'échelle porale est gouverné par deux mécanismes (e.g. Jury et Flühler, 1992) : la convection et la diffusion.

La convection est liée à la gravité et à la capillarité qui génère un flux dirigé. Le seul mécanisme de convection à une dimension fait déplacer une masse de solutés sous un écoulement à vitesse uniforme et unidirectionnelle (Figure 1.2).

La diffusion est un flux issu du mouvement désordonné des molécules (mouvement brownien) dans un déplacement laminaire. Ce phénomène physico-chimique génère une migration aléatoire et uniforme des molécules de solutés dans toutes les directions et tend vers une distribution spatiale homogène du soluté et vers une concentration uniforme (Figure 1.2).

Aussi, dans un espace unidimensionnel et pour une vitesse moyenne de convection invariante, la variation temporelle de concentration du soluté obéit au couplage de la loi de convection et de la seconde loi de diffusion de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \delta \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} \qquad \text{(Eq. 5)}$$

Avec C la concentration du soluté (mol $m^{-3}$), t le temps (s), $\delta$ le coefficient de diffusion ($m^2$ $s^{-1}$), z la coordonnée spatiale (m) et $v$ la vitesse moyenne de convection (m $s^{-1}$)

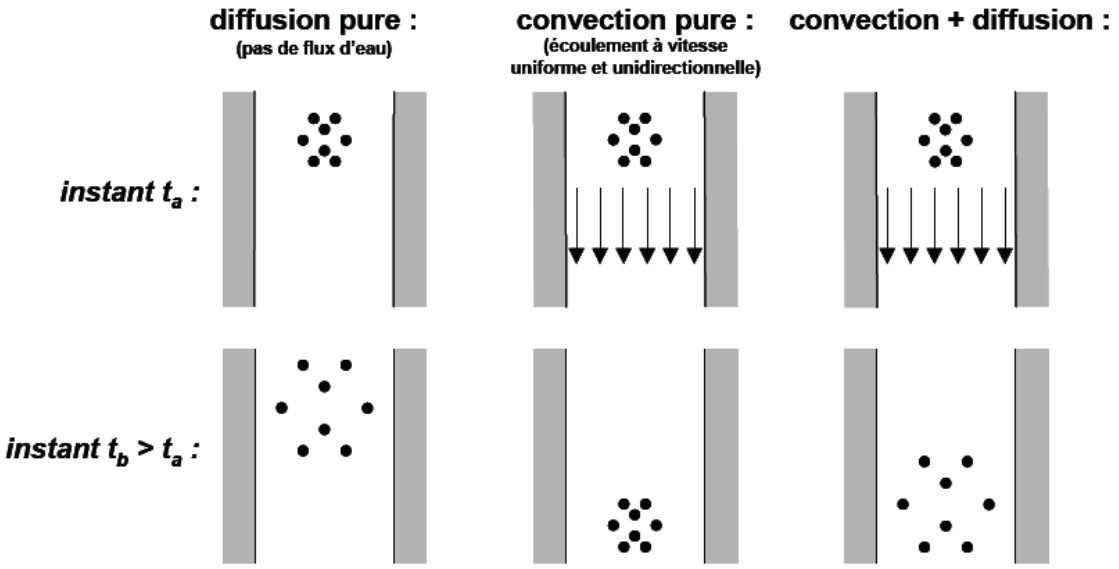



**Figure 1.2 La convection et la diffusion: les deux mécanismes de transfert d'un soluté à l'échelle porale (Limousin, 2006)**

Néanmoins, la distribution des vitesses dans un milieu poreux n'est pas uniforme. Trois phénomènes sont à l'origine de la distribution hétérogène des vitesses (Gaudet, 1978). Le profil des vitesses dans un pore cylindrique est parabolique : la vitesse est plus rapide pour les molécules au centre du capillaire (Figure 1.3).

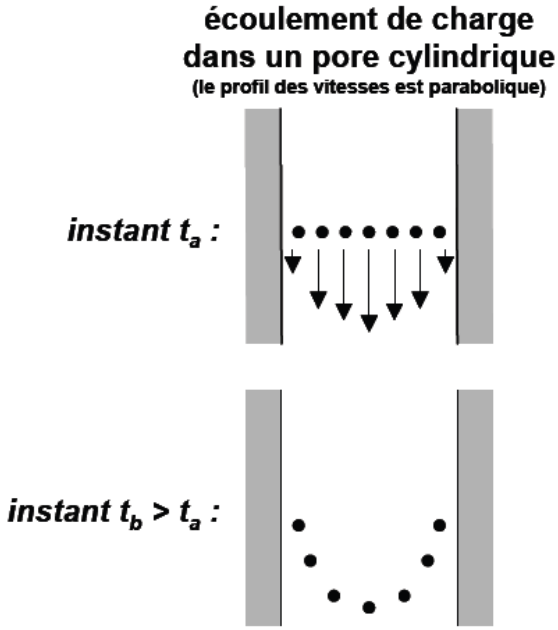



**Figure 1.3 Effet de l'hétérogénéité des vitesses d'écoulement sur le transfert d'un soluté à l'échelle porale (Limousin, 2006)**

A l'échelle multiporale, les dimensions des pores sont variables. De cette diversité découle une hétérogénéité spatiale des vitesses d'écoulement, avec les vitesses les plus grandes dans les pores de plus grandes dimensions. S'ajoute à cela une diversité des chemins d'écoulement empruntés par le soluté. Les lignes de courant varient par rapport à la direction principale de l'écoulement, en lien avec la tortuosité du milieu (Figure 1.4).

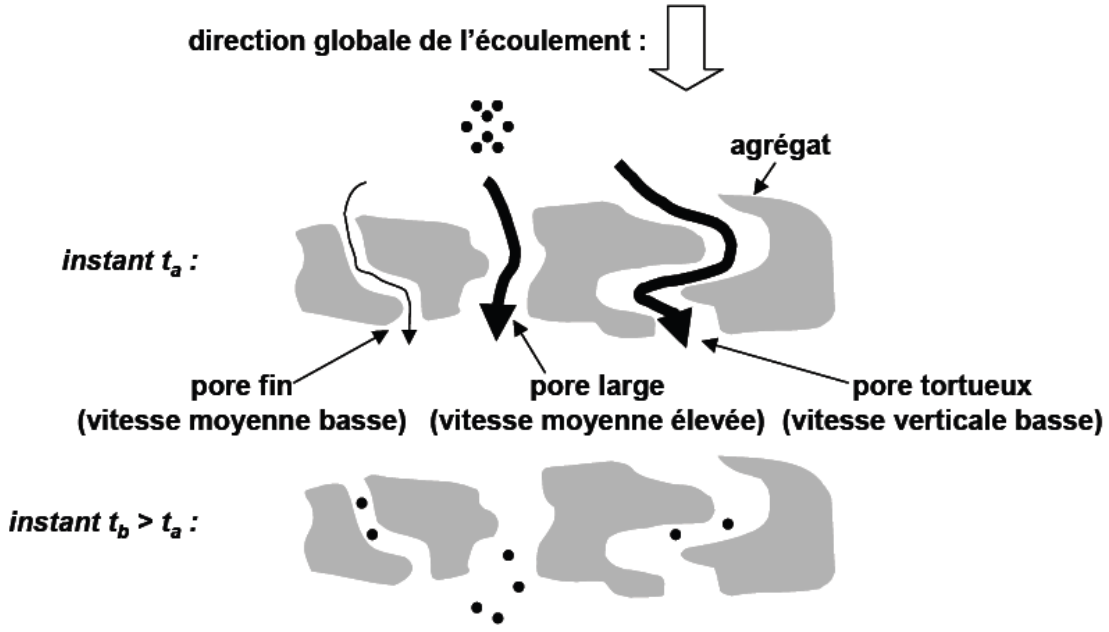



**Figure 1.4 Effet de l'hétérogénéité des vitesses et de la diversité des chemins d'écoulement sur le transfert d'un soluté à l'échelle multiporale (Limousin, 2006)**

Ces phénomènes de dispersion aux échelles porale et multi-porale ont pour moteur la convection et sont regroupés sous le terme de dispersion hydromécanique. Par opposition, la diffusion qui est aussi un mécanisme d'éparpillement des molécules a lieu même en absence de convection. La diffusion et la dispersion hydromécanique sont regroupées sous le terme de « dispersion hydrodynamique » ou encore plus simplement « dispersion ». La convection est quant à elle parfois nommée « advection ».

### 2.2. A l'échelle macroscopique

La description du transfert d'un soluté à l'échelle macroscopique impose, comme pré-requis, de connaître l'écoulement dans le réseau poral. La géométrie du réseau poral des sols est si complexe que l'hydrodynamique ne peut être décrite de façon déterministe et est approchée par des modèles macroscropiques (Jury et Flüher, 1992). Aussi, une approche conceptuelle est fréquemment utilisée, fondée sur le volume élémentaire représentatif (Lake and Srinivasan, 2004 ; Bear and Bachmat 1986 ; Gaudet et al. 1978). Le sol est considéré comme un milieu dispersif homogène équivalent. Le volume des plus grosses hétérogénéités de l'espace poral est négligé par rapport au volume de sol étudié.

Aussi, la convection-diffusion décrite à l'échelle porale est transposée à l'échelle macroscopique par un modèle d'advection et dispersion. L'équation 5 devient alors l'équation 6, équation d'advection-dispersion, pour une teneur en eau et une vitesse porale moyenne ne dépendant pas du temps :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\ \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v\frac{\partial C}{\partial z} \qquad \text{(Eq. 6)}$$

Avec C la concentration du soluté (mol $m^{-3}$), t le temps (s), $D$ le coefficient de dispersion ($m^2\ s^{-1}$), z la coordonnée spatiale (m) et v la vitesse porale moyenne (m $s^{-1}$)

Cette équation est la plus utilisée pour décrire le transfert des solutés en milieu poreux. Les modèles conceptuels d'écoulement en milieu poreux sont présentés dans le Chapitre 8 § 3.3.

### 2.3. Transport préférentiel

La présence de macropores, fractures, ou autres vides dans les sols ou plus globalement dans la zone non-saturée est à l'origine de la création d'écoulements préférentiels. L'eau et les solutés s'écoulent préférentiellement dans des chemins d'écoulement, au détriment d'une partie de la porosité de la matrice (Hendrickx and Flury 2001). Contrairement à l'écoulement uniforme, l'écoulement préférentiel induit des mouvements d'eau plus rapides dans certaines zones du milieu poreux entraînant une variation du profil de teneur en eau. Ils accélèrent donc le transfert des solutés, tel que les pesticides, vers les eaux souterraines.

## 3. Interactions modifiant et/ou limitant le transfert des pesticides

La caractérisation du comportement hydrodynamique est primordiale pour étudier le transfert de pesticides dans la zone non saturée car l'eau est le vecteur principal du transport. Les processus advectifs et dispersifs sont seuls responsables du transfert dans le cas de solutés inertes vis-à-vis des phases solides (cf §2). Néanmoins, la plupart des molécules organiques interagissent avec les matrices solides et ou les micro-organismes. Ces processus sont à l'origine de modifications et/ou de limitations du flux de pesticides vers les eaux souterraines.

### 3.1. Dégradation

La dégradation est fondamentale dans les processus d'atténuation des pesticides dans les sols (Guo et al. 2000). Elle peut conduire à l'élimination d'un groupe fonctionnel dans la molécule et produire des métabolites ou conduire à une dégradation complète du pesticide appelée minéralisation.

Le taux de biodégradation dépend d'une variété de paramètres microbiologiques, physico-chimiques des sols et des propriétés des pesticides (Topp et al., 1997 ; Rao et al. 1983). Des voies de transformations biotiques et abiotiques interviennent dans la dégradation.

Le taux de dégradation varie généralement au cours du temps : une première phase lente suit directement l'application du pesticide, puis le taux de dégradation augmente parallèlement à l'augmentation de la population microbienne. Une cinétique d'ordre 1 est généralement employée pour décrire la biodégradation des pesticides. Le temps de demi-vie $t_{1/2}$, appelée aussi $DT_{50}$ (Disappearance time for 50% loss) correspond à la durée nécessaire pour la disparition de la moitié de la quantité de la molécule mère. Les valeurs de $DT_{50}$ peuvent varier de quelques jours à plusieurs mois et années selon le pesticide considéré. A titre d'exemple, les valeurs de $DT_{50}$ des 14 pesticides présélectionnés (voir Chapitre 3 § 3.3.) pour l'étude varient entre 1 jour et plus de 400 jours (Annexes A Table 8).

La dégradation biotique est souvent considérée comme le processus majeur de dégradation des pesticides bien que d'autres processus abiotiques puissent intervenir. Les pesticides peuvent être notamment dégradés sous l'action de la lumière (photolyse), par hydrolyse ou par oxydo-réduction.

Dans les solides géologiques de la zone non saturée, les voies de transformation des pesticides sont peu renseignées, la dégradation des molécules étant généralement supposée faible. Par exemple, la minéralisation (dégradation complète) du MCPA (herbicide) a été étudiée dans des sols danois à différentes profondeurs entre 0 et 115 cm (Badawi et al. 2013). Les résultats montrent qu'au-delà des horizons des sols riches en matière organique et en communautés bactériennes, la minéralisation du MCPA devient inexistante bien que des populations bactériennes dégradantes aient été identifiées. Cette absence de minéralisation ne signifie toutefois pas une absence de dégradation, qui dans ce cas peut être incomplète et conduire à la formation de métabolites.

Un réel besoin d'enrichissement des connaissances sur la dégradation des pesticides dans la zone non saturée reste à faire, pour à terme mieux comprendre la dissipation des pesticides. Le changement des conditions microbiologiques lié au passage d'une matrice riche à une matrice pauvre en matière organique avec la profondeur laisse supposer une expression plus prononcée des voies de dégradation abiotique dans les matériaux géologiques de la zone non saturée.

### 3.2. Sorption

La sorption se décompose en deux processus dynamiques antagonistes, l'adsorption qui conduit à la fixation d'un composé en solution à la surface d'une matrice solide et la désorption qui conduit au passage en solution d'un composé fixé à la surface d'un solide. La sorption joue un rôle fondamental dans le transport par advection et dispersion, la persistance et la dégradation des pesticides (Calvet et al. 2005).

L'adsorption des pesticides dans les sols est très variable et dépend à la fois des propriétés physico-chimiques des molécules et des paramètres constitutifs des sols. La matière organique est considérée comme le constituant des sols le plus important pour l'adsorption des composés neutres (Wauchope et al. 2002). D'autres phases comme les argiles et les oxydes fournissent des surfaces d'adsorption pour les pesticides chargés (Arias-Estevez et al. 2008 ; Wauchope et al. 2002). Par ailleurs, l'adsorption des acides organiques faibles, comme le 2,4-D ou la bentazone, est dépendante du pH (Clausen and Fabricius 2002). Différentes liaisons sont impliquées dans l'adsorption en fonction de la nature chimique des pesticides : des liaisons ioniques, de complexation, hydrogène ou encore des interactions polaires (Calvet et al. 2005).

Alors que les facteurs gouvernant l'adsorption des pesticides dans les sols sont largement étudiés et décrits dans de nombreux travaux, les paramètres clés de l'adsorption des pesticides dans les matériaux géologiques de la zone non saturée sont aujourd'hui peu connus et peu étudiés. Certaines études mettent en avant l'impact de phases minérales sur l'adsorption des pesticides (Yeasmin et al. 2014 ; Werner et al 2013 ; El Arfaoui, 2012 ; Vischetti, 2010), mais les mécanismes associés sont peu décrits. En réalité, les interactions physico-chimiques entre les pesticides et la zone non saturée plus profonde que les sols sont rarement étudiées alors que la compréhension des processus de transfert vers les eaux souterraines en dépend. D'autre part, les processus de sorption des métabolites des pesticides sont peu décrits dans les sols et encore moins dans des solides géologiques. Des lacunes importantes persistent donc sur la connaissance de l'adsorption et des éléments régissant l'adsorption d'une part des pesticides dans les matériaux géologiques de la zone non saturée et d'autre part de leurs métabolites dans la zone non saturée y compris les sols.

L'adsorption des pesticides est généralement étudiée à l'équilibre dans des réacteurs fermés statiques, appelés batch d'adsorption. Un protocole normalisé (OCDE Guideline 106, 2000) fournit les

recommandations expérimentales à suivre. Or, des études expérimentales dynamiques en colonnes montrent globalement que l'équilibre locale d'adsorption n'est pas atteint au cours du transport de pesticides dans les sols (e.g. Magga et al. 2012 ; Köhne et al. 2006 ; Kookana et al. 1992). Par conséquent, un travail important de caractérisation des cinétiques d'adsorption des pesticides et des métabolites est à établir dans les expérimentations en batch et en colonne, pour à terme mieux appréhender et prédire leur transport vers les eaux souterraines.

Les différents facteurs impliqués dans le transfert des pesticides vers les eaux souterraines, explicités dans ce premier chapitre, sont synthétisés dans la Figure 1.5.

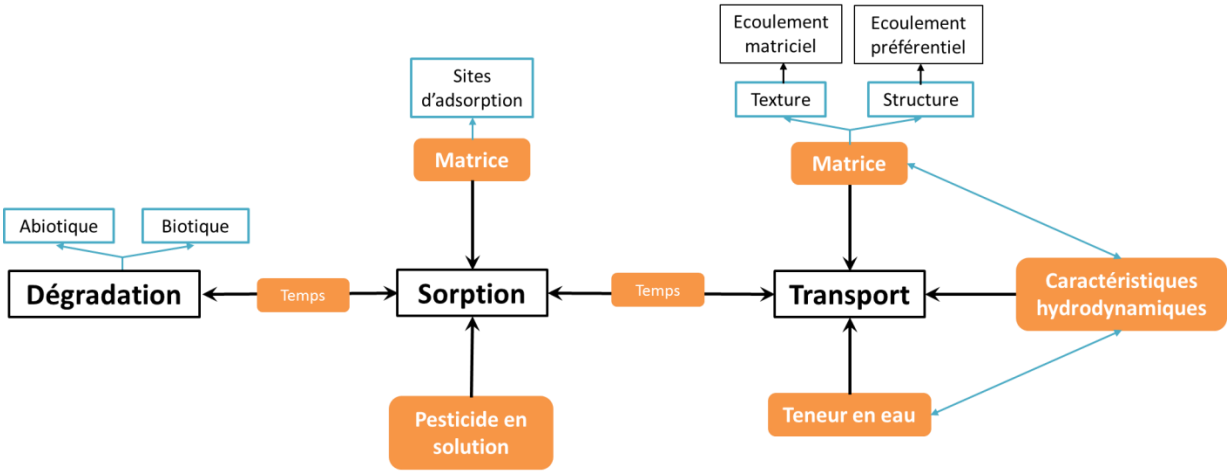



**Figure 1.5 Processus majeurs et éléments clés intervenant dans le transfert de pesticides dans la zone non saturée.**

# *Chapitre 2. Contexte de l'étude : la zone non saturée de l'aquifère fluvio-glaciaire du couloir de Meyzieu*

Ce chapitre présente une description non-exhaustive de l'aquifère fluvio-glaciaire du couloir de Meyzieu. Les données utilisées reflètent l'état des connaissances au début de la thèse et sont donc issues d'études antérieures à 2012. Dans le cadre de cette thèse, les données acquises au laboratoire sur le transfert de pesticides ne faisant pas l'objet d'une extrapolation au couloir de Meyzieu, une description succincte de l'hydrogéologie régionale et de la zone non saturée est présentée dans ce chapitre. Des informations complémentaires sont consultables en Annexes A.

## *1. Géomorphologie et hydrogéologie du secteur d'étude*

Le couloir de Meyzieu est situé dans la plaine Est de la région lyonnaise, délimitée au Nord par le plateau de Dombes, au Sud-Est et Sud par le Bas Dauphiné, et à l'Ouest par la bordure orientale du Massif Central (Annexe-Figure A.1). Avec les couloirs de Décines (61 $km^2$) et de l'Heyrieux (140 $km^2$), le couloir de Meyzieu (113 $km^2$) fait partie d'un ensemble de trois couloirs fluvio-glaciaires séparés par des moraines glaciaires (Figure 2.1 et Annexe-Figure A.2). Le couloir de Meyzieu n'est parcouru par aucun cours d'eau pérenne.

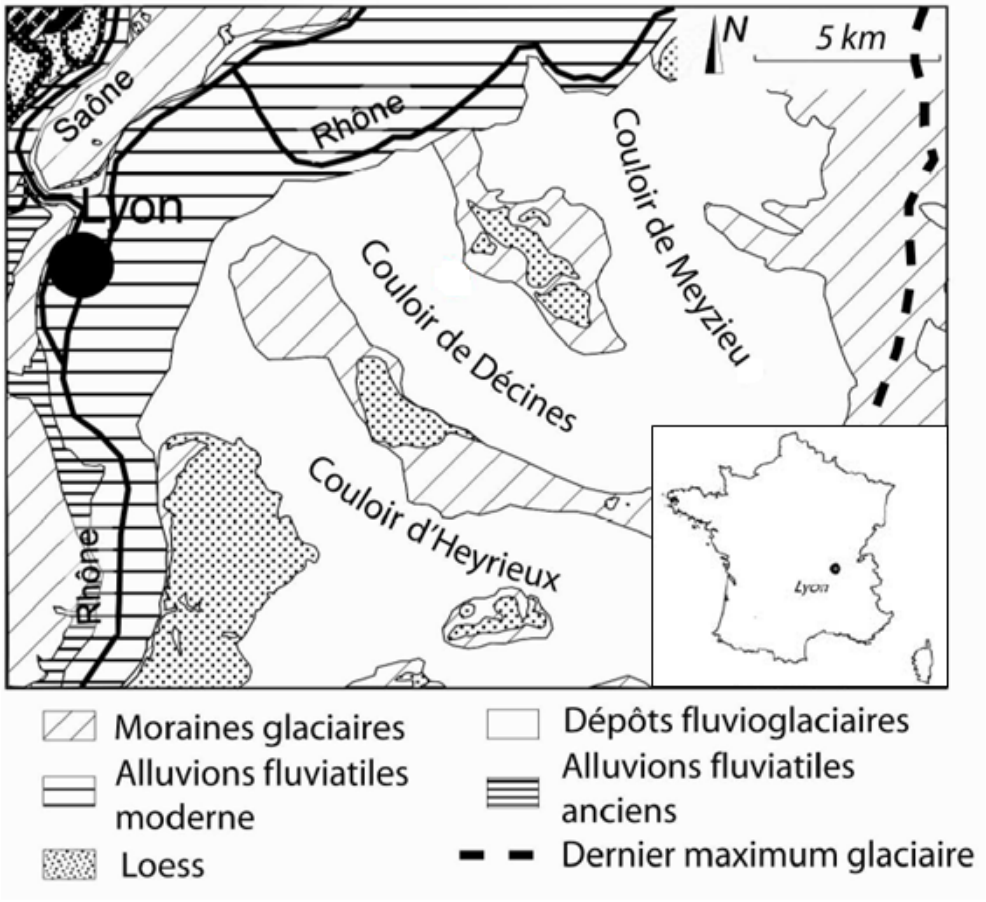



**Figure 2.1 Localisation et géologie simplifiée de l'Est lyonnais (d'après Goutaland et al. 2008)**

La géomorphologie de l'Est lyonnais est héritée de l'histoire géologique récente du Quaternaire, qui a été marqué par une succession de périodes glaciaires et interglaciaires avec un maximum d'extension du glacier au Würm (Annexe- Figure A.3). L'emprise passée des glaciers et l'action de leurs eaux de fusion dans ce secteur dessinent un paysage dans lequel les moraines forment des collines et les alluvions remplissent des couloirs fluvio-glaciaires (Annexe- Figure A.4). Les moraines sont constituées de formations argileuses alors que les dépôts fluvio-glaciaires sont composés de sables et graviers. Cette caractérisation demeure néanmoins purement granulométrique ; la proportion et la nature des minéraux argileux présents ne sont pas connues.

Les alluvions fluvio-glaciaires forment un aquifère hébergeant une nappe libre drainée par le Rhône. L'alimentation de cette nappe est réalisée par l'infiltration des eaux météoriques favorisée par les faibles pentes dans ces couloirs. Le mélange sables-graviers confère une grande perméabilité horizontale et verticale à cette formation qui constitue un important ensemble aquifère productif dans la plaine de l'Est lyonnais. La nappe des alluvions fluvio-glaciaires de Meyzieu ne présente aucune protection : pas de limon en surface et pas de niveau argileux intermédiaire dans la zone non saturée. Cet ensemble très perméable est donc aussi très vulnérable aux pollutions. La base de ce réservoir repose sur un substratum de molasse miocène dont les caractéristiques hydrodynamiques sont moins favorables. Cette molasse présente des teneurs en graviers plus faibles et des teneurs en argiles souvent plus élevées que les alluvions fluvio-glaciaires.

Un complément descriptif de l'hydrogéologie de l'Est lyonnais est présenté en Annexe, associé à la Figure A.4.

## *2. Epaisseur de la zone non saturée*

La zone non saturée comprend les compartiments pédologique et géologique avec pour limites supérieur l'atmosphère et inférieur le niveau piézométrique de la nappe.

L'épaisseur de la zone non saturée est variable dans le couloir de Meyzieu avec un fort gradient entre l'amont et l'aval (Figure 2.2b). Dans la partie Sud du couloir sous la commune de Colombier Saugnieu, au Sud-Est de la commune de Genas et au Nord de la commune de Saint-Bonnet-de-Mure (Figure 2.2a), l'épaisseur de la zone non saturée est la plus importante et supérieure à 30m. Dans la partie Nord du couloir, l'épaisseur est plus faible avec des valeurs inférieures à 20m et voire même inférieures à 5m dans la partie Nord-Est. Cet amincissement de la zone non saturée vers l'Est est probablement dû à une remontée de la butte morainique sur laquelle reposent les alluvions fluvioglaciaires, et à une diminution générale de la puissance de l'aquifère. L'affleurement de la butte morainique est représenté en gris clair sur la carte. La zone non saturée de l'aquifère fluvio-glaciaire de Meyzieu est donc localement épaisse, avec des épaisseurs supérieures à 10m sur la majeure partie

du couloir. Des informations complémentaires sur la construction de la carte de l'épaisseur de la zone non saturée sont disponibles en Annexe- Note complémentaire A-1.

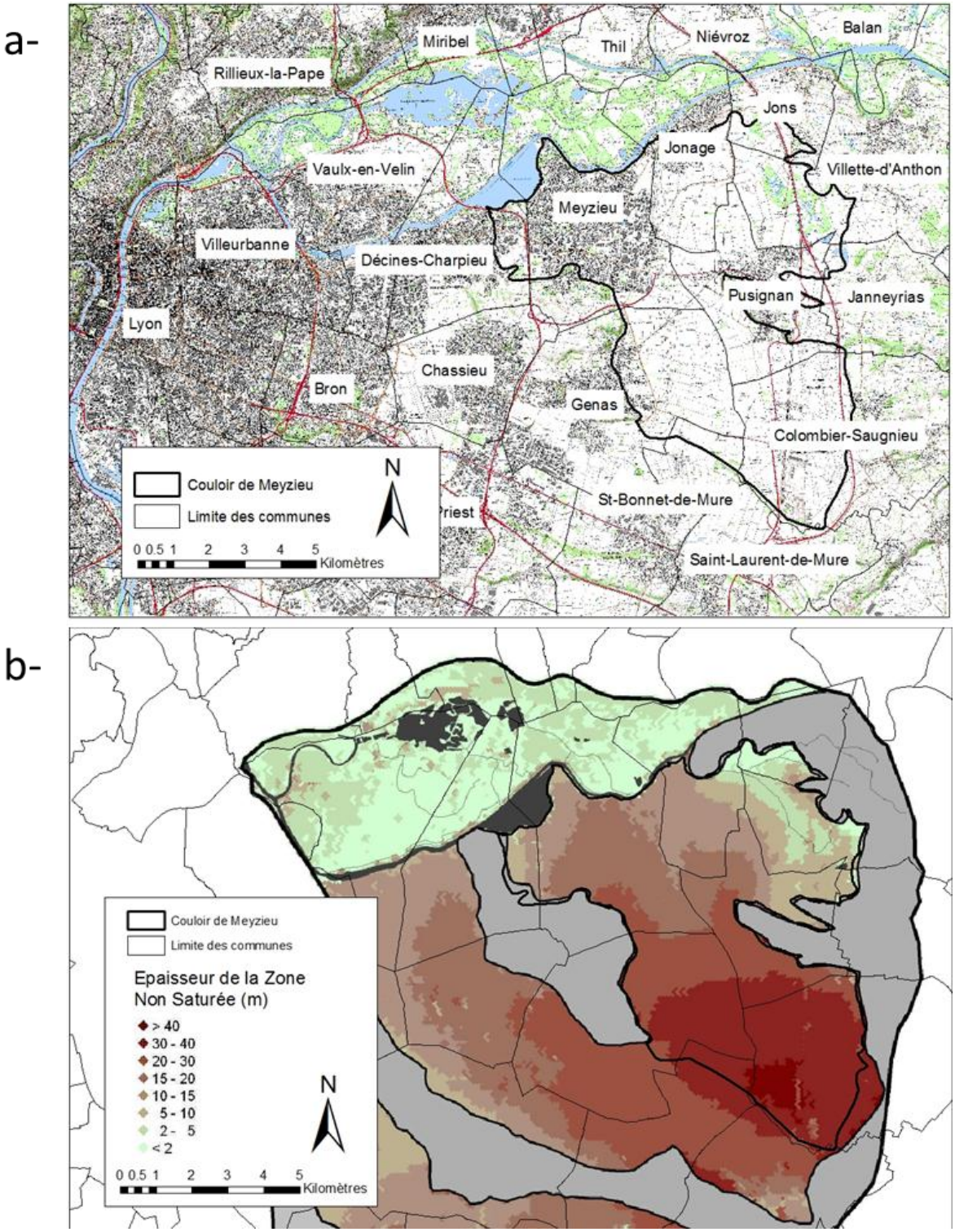



**Figure 2.2 a) Localisation des communes du couloir de Meyzieu et b) épaisseur de la zone non saturée (d'après Gourcy et al. 2014)**

## *3. Nature de la zone non saturée*

### 3.1. Nature et répartition des sols sur le couloir de Meyzieu

Les sols qui occupent le couloir de Meyzieu sont formés sur les alluvions fluvio-glaciaires et ont été décrits par le SIRA (Sols Info Rhône Alpes) comme des fersialsols (Référentiel Pédologique, AFES, 2008) sur la majeure partie de la superficie du couloir (Annexe- Figure A.7). Dans la classification de Duchaufour, les fersialsols sont nommés sols bruns fersiallitiques. La classification FAO (WRB, 2006) les assimile à des chromic cambisols. Une chronoséquence d'évolution des sols dans la vallée du Rhône décrit ces sols formés sur les terrasses alluviales du Würm comme des sols faiblement fersiallitiques (Bornand 1978) (Annexe-Figure A.8) caractérisés par une couleur brun à brun-rouge et pas très différenciés (du type A/(B)/C). L'horizon B représente environ 40cm d'épaisseur et les carbonates ont disparus des horizons A et B mais les argiles du sol restent saturées en calcium.

Ces sols résultent de la fersiallitisation des matériaux fluvio-glaciaires à partir desquels ils se forment. La fersiallitisation est la première phase de la rubéfaction, processus d'hydrolyse neutre ou peu acide, qui a généralement lieu sous des climats chauds propices à une rapide biodégradation de la matière organique en surface. La rubéfaction correspond à une altération purement géochimique qui conduit à la libération d'oxydes, plus élevée que celle qui caractérise les sols tempérés (processus de brunification majoritairement). Ces oxydes sont majoritairement des oxydes de fer, et également d'aluminium pour les sols ferrallitiques. Le processus de rubéfaction est in fine conditionné par la décarbonatation des matériaux. Lorsque cette dernière est rapide (milieu filtrant, pluviométrie importante), la rubéfaction est d'autant plus facilitée et complète.

Les dépôts fluvio-glaciaires würmiens ne se situent pas dans une région avec un climat méditerranéen typique propice à la formation d'oxydes, mais le climat local compense par des saisons très contrastées, une pluviométrie forte et des étés souvent chauds et secs. Par ailleurs, l'abondance de cailloux calcaires et siliceux confère un grand pouvoir filtrant au milieu. Dans ces conditions, la décarbonatation s'effectue rapidement, par érosion et élimination de tous les cailloux calcaires sur 60-80cm d'épaisseur, qui s'accompagne d'une acidification du milieu. Les carbonates entraînés forment souvent une croûte calcaire à la base du profil et la rubéfaction entre en jeu préférentiellement dans les poches de dissolution les plus filtrantes. La rubéfaction incomplète de ces sols est liée à l'âge trop récent des matériaux pour lesquels la décarbonatation est incomplète (Duchaufour, 1983).

### 3.2. Description des dépôts fluvio-glaciaires à l'échelle de la zone non saturée

La nature des lithofaciès de la zone non saturée dans le couloir de Meyzieu a été évaluée à partir de données disponibles dans la Banque du sous-sol (BSS) sur des ouvrages type puits, forages et piézomètres (Conseil Général du Rhône, 2011). L'interprétation de ces données indique que la zone

non saturée est composée globalement d'un mélange de galets, graviers et sables, en proportions variables (cf Annexe- Figure A.9 et Note complémentaire A-2). Cependant, peu de données sont disponibles sur ces alluvions fluvio-glaciaires du couloir de Meyzieu.

La lithologie des alluvions fluvio-glaciaires a été caractérisée dans le couloir voisin de Décines, dans un bassin d'infiltration (Annexe-Figure A.10) (Goutaland et al. 2013). Issues du même ensemble alluvionnaire et présentes sur une échelle spatiale relativement restreinte (environ 15km de long entre l'amont et l'aval de chaque couloir), il est fort probable que les alluvions fluvio-glaciaires des deux couloirs soient identiques ou a minima très similaires. Différents lithofaciès ont été décrits sur un front de coupe du bassin d'infiltration étudié (2m de haut sur 13.5m de long) dans la zone non saturée (Figure 2.3). Un lithofaciès correspond à une unité sédimentaire homogène c'est-à-dire un ensemble lithologique dont les éléments constitutifs ont connu la même histoire de transport et de dépôt (Heinz et al. 2003). Deux lithofaciès sont ici majoritaires, notés Gcm,b et S-x selon la classification de Miall (1999) (Annexe-Figure A.11). Le Gcm,b correspond à un mélange bimodal de sables fins à moyens et de graviers moyens à grossiers présent à des échelles décamétriques dans la zone non saturée. Le S-x correspond à des sables moyens sans matrice argileuse ou silteuse et présent sous forme de lentille métrique dans le Gcm,b.

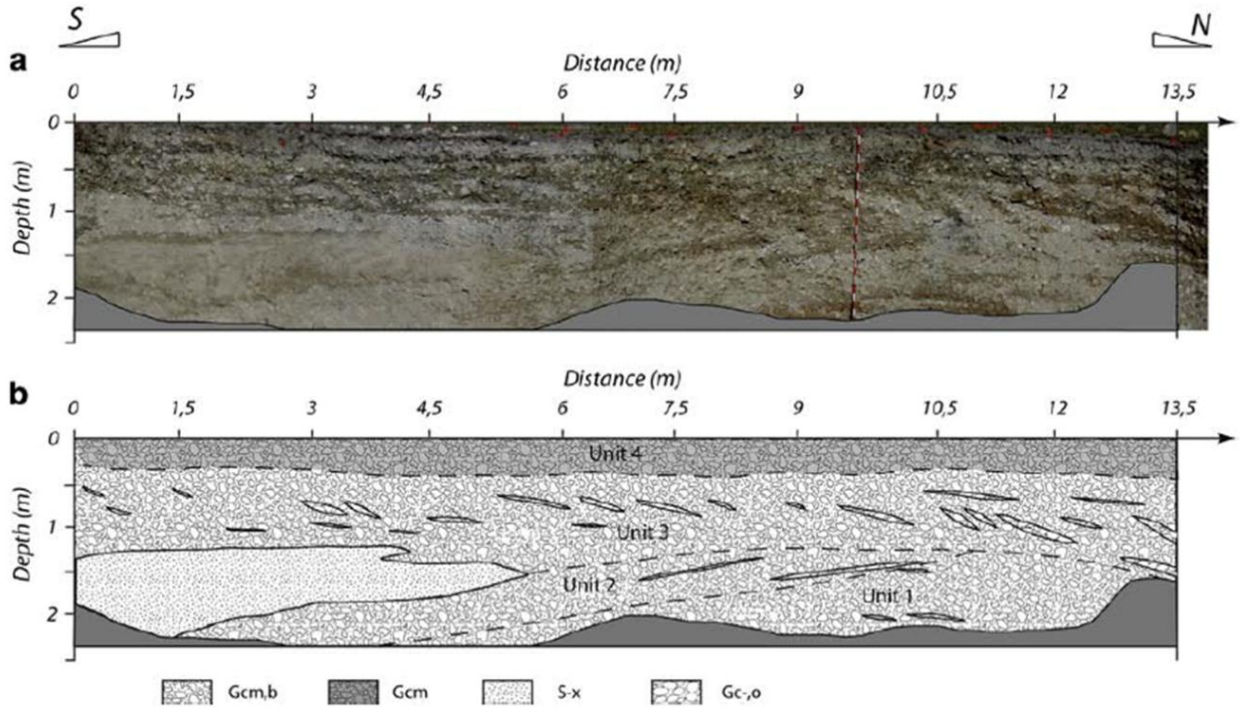



**Figure 2.3 Représentation en coupe de la zone non saturée proche de la surface étudiée dans le couloir de Décines (Goutaland et al. 2013). Les différents lithofaciès sont décrits en Annexe- Figure A.11.**

Ces solides constitutifs des couloirs fluvio-glaciaires de l'Est lyonnais ont auparavant été étudiés pour leurs propriétés hydrodynamiques (e.g. Ben Slimene et al. 2015 ; Prédélus et al. 2014 ; Goutaland et al. 2013 ; Lassabatere et al. 2010) mais leur nature minéralogique n'est à notre connaissance pas décrite. Or, les interactions entre les polluants traversant la zone non saturée est dépendante de la nature chimique et minéralogique de ces solides.

# *Chapitre 3. Pression agricole et sélection des pesticides d'intérêt*

Les pratiques récentes de protection phytosanitaire sont analysées sur le couloir de Meyzieu afin d'établir une liste de substances appliquées en surface de la zone non saturée. Ces données sont ensuite croisées avec d'autres données portant sur l'occurrence des pesticides dans les eaux souterraines. L'enjeu est d'obtenir une description succincte de la qualité de la nappe d'eau au regard des pressions phytosanitaires en surface. La compilation des données disponibles a permis de faire une présélection des pesticides pertinents à étudier sur le site d'étude. Le choix définitif des pesticides d'intérêt est établi à partir de données bibliographiques sur leur comportement dans les sols et disponibles au démarrage des travaux de thèse.

## *1. Occupation des sols dans un contexte d'agriculture céréalière*

Le couloir de Meyzieu présente une vocation agricole très marquée (Annexe-Figure A.12). La production agricole est majoritairement tournée vers des cultures céréalières dans le couloir de Meyzieu avec plus de 50% de la surface agricole utile couverte (Annexe-Figure A.13). Une enquête réalisée par le Conseil Général Rhône Alpes auprès de 27 exploitations en 2010 (Conseil Général Rhône, 2011) a révélé que le maïs, le blé, l'orge et le colza sont les cultures majoritaires exploitées dans l'Est lyonnais. Elles représentent respectivement 31,2 %, 26,6%, 10,1% et 9,2% de l'assolement (Table 3.1). Presque toutes les exploitations enquêtées (24 sur 27) cultivent au moins deux de ces quatre cultures. Les rotations dominantes sont maïs/ maïs/ blé et maïs/ blé/ colza/ blé/colza.

**Table 3.1 Assolement dans l'Est lyonnais d'après une enquête réalisée par le Conseil Général Rhône-Alpes en 2010 (27 exploitations enquêtées) (Conseil Général du Rhône, 2011)**

| Culture | Part dans la surface (2380 ha) |
|---|---|
| Maïs | 31.2% |
| Blé | 26.6% |
| Orge | 10.1% |
| Colza | 9.2% |
| Tournesol | 4.9% |
| Soja/ Lupin semences | 4.4% |
| Luzerne | 2.7% |
| Pois | 2.3% |
| Légumes | 1.7% |
| Prairies temporaires | 1.2% |
| Féverole | 0.4% |
| Triticale | 0.1% |
| Gel | 4.0% |

L'irrigation concerne la quasi-totalité des parcelles agricoles du couloir de Meyzieu (Annexe-Figure A.14). Sur l'ensemble des trois couloirs fluvio-glaciaires, la superficie totale irriguée est d'environ 70 $km^2$, soit environ un tiers de la S.A.U totale (Conseil Général du Rhône, 2011). Compte tenu de la forte pression agricole céréalière, le couloir de Meyzieu et plus globalement l'Est lyonnais

peut constituer une zone de risque potentiel pour la pollution des eaux souterraines en raison des nombreux produits phytosanitaires appliqués.

## *2. Pratiques récentes de protection phytosanitaire*

Les pratiques phytosanitaires ont été analysées sur les trois couloirs de Décines, Heyrieux et Meyzieu, à travers une enquête réalisée sur une trentaine d'exploitations (Conseil Général Rhône, 2011). Les herbicides sont les produits les plus utilisés en nombre d'applications, viennent ensuite les insecticides et les fongicides (Annexe- Table A.1). Les cultures de maïs (en particulier le maïs semence) et les légumes de plein champ ont la plus forte fréquence moyenne d'application des herbicides. Les cultures recevant le plus d'insecticides sont le maïs semence, le colza, la pomme de terre et les légumes sous serre. Les fongicides sont les plus appliqués sur les légumes sous serre, les pommes de terre, les pois, le colza et le blé. Tous traitements confondus, en dehors des légumes sous serre qui atteignent 7,7 traitements de moyenne par an, les pommes de terre et le maïs semence sont les deux cultures les plus traitées en moyenne par an, avec respectivement 6 et 5,7 applications.

Les périodes d'intervention s'échelonnent toute l'année pour les cultures dominantes (maïs, blé, orge et colza) excepté pendant les mois de janvier et décembre. Les autres cultures (tournesol, pomme de terre et maraîchage) ont des périodes d'application plutôt centrées au printemps.

Un grand nombre de pesticides différents est appliqué par les agriculteurs enquêtés, environ 51 herbicides différents soit 48 substances actives, 18 insecticides soit 17 substances actives et 24 fongicides soit 23 substances actives différentes (Annexe- Tables A.2, A.3 et A.4). A l'échelle des trois couloirs, Allié® et Callisto® sont les herbicides utilisés par le plus grand nombre d'agriculteurs enquêtés et ils comportent pour substances actives respectivement le metsulfuron-méthyle et la mésotrione. Le premier est ciblé sur céréales et le second est spécifique au maïs. Décis® (deltaméthrine), Forge 1,5 G® (téfluthrine) et Karaté K® (lambda cyhalothrine et pyrimicarbe) sont les produits insecticides les plus utilisés par les agriculteurs enquêtés. Quant aux fongicides, globalement moins employés que les herbicides et les insecticides, les plus fréquents sont Fungistop® (chlorothalonil), Tabou® (tébuconazole) et Density® (époxiconazole, krésoxim-méthyl et pyraclostrobine). Depuis l'enquête agricole effectuée en 2010, le produit Density® a été retiré du marché (fin d'autorisation le 10/09/12).

La description des pratiques de protection des cultures reste néanmoins complexe, du fait de la forte spécificité du produit phytosanitaire appliqué pour une attaque donnée (champignon, insecte, advendice). La fréquence et la dose d'utilisation varient pour chaque pesticide employé et présentent de fortes variations selon la nature de la peste à traiter. Les herbicides sont appliqués régulièrement d'une année sur l'autre alors que les fongicides et les insecticides ont des fréquences d'utilisation beaucoup plus faibles et ne sont employés que ponctuellement en réponse à une attaque. D'autre part,

l'exploitant a en général le choix entre plusieurs produits commerciaux pour une cible, eux-mêmes composés parfois de plusieurs matières actives. Ceci multiplie en théorie les combinaisons de matières actives qui peuvent être appliquées.

Il ressort de cette analyse que les herbicides maïs sont les plus appliqués sur le couloir de Meyzieu, d'une part car cette culture est dominante dans la zone et d'autre part car la fréquence d'application est élevée. Ces molécules sont donc à l'origine d'une forte pression phytosanitaire en surface de la zone non saturée.

## *3. Occurrence des pesticides dans les eaux souterraines du couloir de Meyzieu*

### 3.1. Etat des lieux de la qualité des eaux souterraines (ESO)

Une exportation de la base de données ADES (Administration des Données sur les Eaux Souterraines) a été réalisée en novembre 2012 pour 12 qualitomètres situés dans le couloir de Meyzieu, ce qui représente globalement des données échelonnées entre 1997 et 2012.

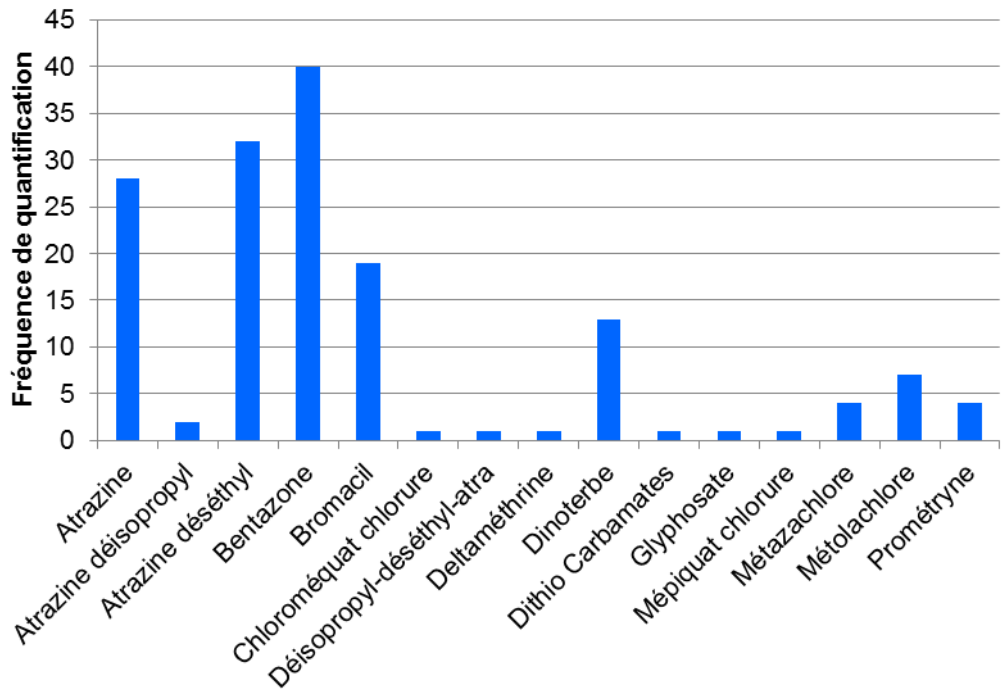



**Figure 3.1 Fréquence de quantification des molécules (domaine de validité) dans la nappe fluvio-glaciaire du couloir de Meyzieu. Source : exportation des données ADES, novembre 2012.**

Une première analyse des données englobe toutes les molécules quantifiées dans les ESO (>seuil de quantification) (Annexe- Table A.5). Sur l'ensemble des 12 qualitomètres, les herbicides atrazine (interdite d'utilisation depuis 2003) (et son métabolite atrazine déséthyl), bromacil (interdite

d'utilisation depuis 2003), dinoterbe (interdite d'utilisation en 1997) et bentazone sont les pesticides les plus fréquemment quantifiés dans les ESO (Figure 3.1). D'autres herbicides, des chloroacétanilides, le métazachlore et le métolachlore ont été quantifiés ainsi que la prométryne, un insecticide, mais à des fréquences beaucoup plus faibles (respectivement de 4.7 et 4.0). Le glyphosate, herbicide non-sélectif, n'a été quantifié qu'une seule fois, tout comme les autres molécules visibles sur le graphe (Figure 3.1). Les molécules les plus quantifiées sont donc principalement des herbicides retirés du marché avant 2004. Cependant, n'étant plus appliqués aujourd'hui, le choix de ces molécules est peu pertinent dans un objectif de mise en place de mesures de gestion.

Une seconde analyse des données issues d'ADES a été menée en ne retenant que les molécules appliquées en 2010 sur les couloirs de l'Est lyonnais dont la liste précédemment décrite (dans le § 2) a été enrichie par une liste de molécules appliquées sur la plate-forme expérimentale d'Arvalis (Arvalis, 2011). Ce site expérimental est situé en très proche périphérie du couloir de Meyzieu, dans sa partie Sud. Il présente les mêmes caractéristiques pédologiques, géologiques et climatiques que sur l'ensemble du couloir (Annexe Figure A.15). Des dispositifs sont installés sur plusieurs parcelles afin d'évaluer les risques de transfert de nitrates et de produits phytosanitaires vers les eaux souterraines.

L'analyse des données exportées d'ADES a été élargie à toutes les molécules retrouvées dans les eaux souterraines, c'est-à-dire celles dont les concentrations sont supérieures à la limite de détection. Les molécules dont les concentrations sont inférieures au seuil de quantification sont détectées dans les échantillons d'eau mais à des concentrations inférieures à la concentration à partir de laquelle le laboratoire s'engage sur la fiabilité de la concentration annoncée. Néanmoins, leur présence dans les eaux souterraines indique l'existence d'un transfert dans la zone non saturée.

Un grand nombre de molécules appliquées sur le couloir de Meyzieu a été détecté dans la nappe fluvio-glaciaire (Table 3.2). Au total, 73 substances ont été retrouvées dans les eaux souterraines. Parmi les substances les plus détectées (entre 145 et 133 fois) sont retrouvées entre autres des herbicides de la famille des urées substituées (chlortoluron, isoproturon), des chloroacétanilides (acétochlore, métazachlore, métolachlore), des diazines (bentazone) et triazines (métribuzine), des fongicides azoles (époxiconazole et tébuconazole) et un insecticide pyréthrinoïde (deltaméthrine). Le métolachlore figure dans cette analyse. Rappelons que le rac-métolachlore (mélange racémique des énantiomères R et S) a été retiré du marché en 2003. Il a été remplacé par le S-métolachlore (80 à 100 % d'énantiomère S) suite à son interdiction d'usage. Le S-métolachlore supplémente aussi l'atrazine, retiré du marché en France depuis 2003. Les analyses classiques dans les eaux souterraines ne permettent pas de faire la distinction entre le rac-métolachlore et le S-métolachlore. La séparation énantiomérique requiert une méthode analytique complexe avec notamment l'utilisation d'une colonne chirale (Klein et al., 2006). A cette liste non-exhaustive s'ajoutent le glyphosate et son métabolite majeur l'AMPA.

La majorité des substances retrouvées sont des herbicides, utilisés notamment sur céréales (Annexe-Table A.6). Cependant, la contamination des eaux souterraines reste faible avec peu de substances quantifiées (domaine de validité). Les plus quantifiées sont des substances qui ont été retirées du marché avant 2004. La contamination des eaux souterraines par ces substances résultent donc d'applications antérieures à 2004. Les substances aujourd'hui appliquées sur les cultures agricoles ne sont pas quantifiées ou que rarement dans les eaux souterraines, exception faite de la bentazone et du métolachlore.

Le devenir des substances appliquées actuellement en surface est mal connu dans cette zone d'étude. L'occurrence actuelle dans les pratiques agricoles constitue ainsi un premier sous-critère de choix pour les substances d'intérêt à retenir.

**Table 3.2 Substances appliquées sur le couloir de Meyzieu en 2010 et retrouvées dans les eaux souterraines (ESO) dont les concentrations sont dans le domaine de validité (DV) (> limite de quantification) ou inférieures à la limite de quantification mais supérieures à la limite de détection (LD). Sources : diagnostic agricole de l'Est lyonnais (Conseil Général du Rhône, 2011) et base de données ADES exportée en novembre 2012.**

| **Nombre de fois retrouvées dans les ESO du couloir de Meyzieu (12 qualitomètres)** | | | |
|---|---|---|---|
| ***entre 145 et 133*** | ***entre 74 et 64*** | ***entre 48 et 21*** | ***entre 16 et 7*** |
| Aclonifène | 2,4-D | Metconazole | fosetyl-aluminium |
| AMPA | 2,4-MCPA | Fluroxypyr | Mesosulfuron methyle |
| Bifénox | Bifenthrine | Azoxystrobine | Abamectin |
| Chlortoluron | Bromoxynil | Cloquintocet-mexyl | Tefluthrine |
| Diflufenicanil | Chlorothalonil | Diclofop méthyl | Boscalid |
| Epoxiconazole | Clomazone | fenoxaprop-ethyl | Florasulam |
| Fenpropimorphe | Cyperméthrine | Krésoxym-méthyl | Mécoprop-P |
| Flurtamone | Cyproconazole | Metsulfuron méthyle | Méfenpyr diethyl |
| Isoproturon | Cyprodinil | Chlorthal | Mésotrione |
| Métribuzine | Dicamba | Fludioxonil | Métaldéhyde |
| Napropamide | Difénoconazole | Benoxacor | Metrafenone |
| Pendiméthaline | Imidaclopride | Betacyfluthrine | Picoxystrobine |
| Propyzamide | Ioxynil | Dimétachlore | Prosulfuron |
| Prosulfocarbe | Iprodione | Iodosulfuron | |
| Tébuconazole | Isoxaben | Pyraclostrobine | |
| Acétochlore | Isoxaflutole | | |
| Glyphosate (1 dans DV) | Nicosulfuron | | |
| Deltaméthrine (1 dans DV) | Pencycuron | | |
| Métazachlore (4 dans DV) | Prochloraze | | |
| Métolachlore (7 dans DV) | Sulcotrione | | |
| Bentazone (40 dans DV) | Fluvalinate-tau | | |
| | Lambda-cyhalothrine | | |
| | Clopyralide | | |

### 3.2. Contamination mixte entre les pesticides et leurs métabolites

Par des processus biotiques ou abiotiques, les pesticides peuvent être dégradés au cours de leur transfert dans la zone non saturée (Chapitre 1, §3.1.). Actuellement, les eaux souterraines sont surveillées régulièrement pour un large nombre de pesticides aux Etats-Unis et en Europe. Cependant, les métabolites des pesticides sont peu recherchés dans les eaux souterraines et d'importantes lacunes

sur leur mobilité dans l'environnement persistent (Postigo and Barcelo 2015). Leur contamination est pourtant avérée dans les eaux souterraines aux Etats-Unis et en Europe (Postigo and Barcelo 2015 ; Reemtsma et al. 2013 ; Amalric et al. 2013 ; Kolpin et al. 2004). Des études européennes ont montré que les métabolites les plus abondants sont dérivés des herbicides chloroacétanilides acétochlore, alachlore et métolachlore, des herbicides s-triazines atrazine et terbutylazine et des herbicides chloridazon et dichlobenil (Köck-Schulmeyer et al. 2014 ; Amalric et al. 2013 ; Reemtsma et al. 2013 ; Loos et al. 2010). Les métabolites issus de pesticides interdits d'utilisation sont retrouvés dans les eaux souterraines. C'est le cas de la déséthyl-atrazine, métabolite de l'atrazine interdit depuis 2004 en Europe, retrouvé dans les eaux souterraines du couloir de Meyzieu (Figure 1.8), et plus largement en Europe à des concentrations pouvant dépasser 0.1 µg $L^{-1}$ (Loos et al. 2010). Ces observations suggèrent l'existence d'un potentiel de stockage des aquifères et/ou des transferts lents dans la zone non saturée. L'hypothèse de l'existence d'un temps de transfert très long est d'autant plus justifiée que la zone non saturée dans le couloir de Meyzieu est profonde, dans un contexte d'aquifère non-karstique.

Les métabolites des pesticides sont parfois dosés à des concentrations supérieures à celles de leur molécule parent. Cela a été reporté pour les herbicides chloroacétanilides alachlore, acétochlore et métolachlore et leurs métabolites acide sulfonique éthane (ESA) et acide oxanilique (OXA) et pour le glyphosate et son métabolite l'AMPA (Van Stempvoort et al. 2014 ; Amalric et al. 2013 ; Kolpin et al. 2004). Dans le couloir de Meyzieu, l'AMPA a été détecté dans les eaux souterraines au même titre que le glyphosate, sa molécule mère (Table 3.2). La présence des métabolites ESA et OXA du métolachlore, quantifié dans les eaux souterraines du couloir de Meyzieu (Figure 3.1), n'est pas renseignée sur ADES au démarrage de l'étude en 2012 car ces molécules n'étaient pas recherché en routine. Depuis le nouvel arrêté du 7 août 2015, ces deux métabolites sont désormais inscrits dans le programme de surveillance des eaux souterraines. Une étude récente a mis en évidence une contamination mixte du métolachlore et de ses métabolites ESA-métolachlore et OXA-métolachlore dans la nappe de l'aquifère alluvial de la plaine de l'Ain, secteur voisin de l'Est lyonnais (Baran and Gourcy 2013). Le métabolite ESA-métolachlore est quantifié à des concentrations supérieures à celles du métolachlore.

Les données exportées depuis la base de données ADES ne renseignent donc que partiellement sur la présence des métabolites dans les eaux souterraines du couloir de Meyzieu, tous les métabolites n'étant pas recherchés dans les campagnes de suivi. Cependant, les études menées à plus grande échelle (nationale et internationale) montrent clairement que l'évaluation de la qualité des eaux souterraines peut être biaisée et la présence de polluants organiques sous-estimée si les métabolites des pesticides ne sont pas recherchés en parallèle des molécules mères. L'évaluation du risque de transfert vers les ESO doit s'attacher non seulement à la molécule mère mais doit aussi prendre en compte le devenir des métabolites. Il paraît donc important de considérer et caractériser le comportement des

pesticides et de leurs métabolites dans les études environnementales, et plus particulièrement dans le cadre de cette thèse.

### 3.3. Choix des molécules d'intérêt

A partir des données disponibles sur les pesticides appliqués dans le couloir de Meyzieu et sur les pesticides et métabolites retrouvés dans les eaux souterraines, quatorze pesticides ont été sélectionnés pour leur intérêt environnemental et leur possibilité d'analyses au BRGM (Table 3.3). Les pesticides retenus sont principalement des herbicides (2,4-D, dicamba, glyphosate, diquat, bentazone, S-métolachlore, nicosulfuron, mésosulfuron, metsulfuron-méthyl, mésotrione et sulcotrione) ainsi que trois fongicides, le boscalid, le tébuconazole et l'époxiconazole. Les insecticides ont été écartés de la sélection, car leurs usages sont très variables d'une année sur l'autre alors que les herbicides sont utilisés plus systématiquement.

Une première approche bibliographique sur le potentiel transfert des quatorze pesticides vers les eaux souterraines a été menée à partir de i) leurs principales propriétés physico-chimiques comme la solubilité dans l'eau, le coefficient de partage octanol/eau ($logK_{ow}$), la constante de dissociation dans l'eau (pKa) et la constante de Henry (Annexe- Table A.7) et ii) des données disponibles sur l'adsorption et la dégradation dans les sols (Annexe- Table A.8). L'objectif de cette approche bibliographique est de sélectionner des pesticides présentant des comportements contrastés dans les sols afin de travailler sur une gamme large de mécanismes impliqués dans la mobilité des pesticides vers les eaux souterraines.

**Table 3.3 Pesticides d'intérêts pré-sélectionnés pour l'étude expérimentale du transfert dans la zone non saturée avec en gras les substances quantifiées au moins une fois dans les eaux souterraines du couloir de Meyzieu**

| Famille chimique | Substance |
|---|---|
| Acide phénoxyalcanoïque | 2,4-D |
| Acide benzoïque | Dicamba |
| Amino-phosphonate | Glyphosate |
| Ammonium quaternaire | Diquat |
| Benzothiadiazone | Bentazone |
| Chloroacétamide | S-métolachlore **(métolachlore)** |
| Sulfonylurées | Nicosulfuron<br>Mésosulfuron<br>Metsulfuron-méthyl |
| Triketones | Mésotrione<br>Sulcotrione |
| Carboxamide | Boscalid |
| Azoles | Tébuconazole<br>Epoxiconazole |

Globalement, ces 14 pesticides sont peu à pas volatils (coefficient de Henry < $2.10^{-3}$ Pa $m^3$ $mol^{-1}$). Certaines substances sont très solubles dans l'eau (2,4-D, glyphosate, dicamba, diquat, nicosulfuron) et d'autres moyennement solubles (bentazone, S-métolachlore, metsulfuron-méthyl, mésosulfuron, tébuconazole, époxiconazole) à peu solubles (mésotrione, sulcotrione, boscalid). Quatre des 14 pesticides sont neutres (S-métolachlore, boscalid, tébuconazole et époxiconazole). Les autres molécules présentent une constante de dissociation ($pK_a$) et sont donc chargés aux pH environnementaux.

Les données extraites de la littérature et relatives à l'adsorption ($K_{oc}$ coefficient d'adsorption normé à la teneur en carbone organique du sol) permettent de classer les pesticides en plusieurs groupes. Le premier groupe concerne des pesticides pour lesquels l'adsorption est faible et donc le risque de transfert vers les eaux souterraines élevé, c'est le cas du dicamba, du nicosulfuron, du metsulfuron-methyl et du mésosullfuron qui présentent des valeurs de $K_{oc}$< 100 L $kg^{-1}$ (Annexe A- Table A.8). Le 2,4-D, la bentazone, le S-métolachlore, la mésotrione et la sulcotrione présentent des valeurs de $K_{oc}$ entre 5 et 390 L $kg^{-1}$ suivant les sols testés. Aussi, le risque associé à leur transport vers les eaux souterraines est élevé à modéré suivant les cas. Pour ce qui est du boscalid, du tébuconazole et de l'époxiconazole, peu de données sur leur adsorption sont disponibles. Les valeurs du coefficient d'adsorption de Freundlich ($K_f$) sont renseignées plutôt que les valeurs de $K_{oc}$ et sont comprises entre 4.8 et 21.9 L $kg^{-1}$ classant ces molécules comme faiblement à modérément mobiles dans les sols. Le dernier groupe concerne les pesticides fortement adsorbés dans les sols comme le glyphosate et le diquat avec des valeurs de $K_{oc}$ très élevées (>1000 L $kg^{-1}$). Le risque de transport de ces molécules vers les eaux souterraines est donc très faible, sous leur forme dissoute. Néanmoins, dans certains sols, le $K_{oc}$ du glyphosate est inférieure à 250 L $kg^{-1}$, témoignant d'une mobilité plus modérée de la molécule. Une large variabilité d'adsorption dans les sols existe donc pour ce pesticide.

L'adsorption des pesticides est gouvernée par différentes propriétés des sols, comme le pH des sols, les teneurs en ions échangeables, matière organique, oxydes de fer et aluminium et argiles. L'élément majeur qui ressort de cette compilation bibliographique est que le pH n'est impliqué que dans l'adsorption des substances chargées.

Le temps de demi-vie (temps au bout duquel la moitié des quantités appliquées est dégradée) de ces 14 pesticides, estimé à partir d'expérimentations de dégradation au laboratoire (20°C, aérobie), varie selon les études entre quelques jours et quelques dizaines de jours (2,4-D, bentazone, glyphosate, S-métolachlore, mésotrione, nicosulfuron, sulcotrione, metsulfuron-methyl, mésosulfuron et boscalid), voire quelques centaines de jours (diquat, boscalid, tébuconazole et époxiconazole) (Annexe A- Table A.8.). Pour une même molécule, le temps de demi-vie est dépendant du sol étudié et peut donc largement varier, par exemple entre 1 et 130 jours dans le cas du glyphosate. Les résultats de la recherche bibliographique ne montrent aucune étude disponible sur les métabolites du diquat, du mésosulfuron et du boscalid.

L'occurrence actuelle des pesticides dans les pratiques culturales de la zone d'étude, mais aussi à de plus larges échelles européennes et internationales, constitue un sous-critère dans la grille de choix. Des données chiffrées sur les quantités de pesticides appliquées par pays sont complexes à estimer et à obtenir. Aux Etats-Unis, une étude sur l'estimation des ventes de pesticides a été publié en 2011 par l'Agence de Protection environnementale (US Environmental Protection Agency, 2011) et révèle que le glyphosate, le S-métolachlore et le 2,4-D font partie des 7 pesticides les plus vendus (en tonnage de substances actives) pour l'année la plus récente disponible, en 2007. Au-delà de la problématique locale du couloir de Meyzieu, ces trois pesticides sont donc appliqués hors Europe, et leur devenir environnemental est donc un questionnement d'intérêt international.

Les herbicides étant majoritairement appliqués sur le couloir de Meyzieu en terme de nombre et de fréquence d'application (§2), le choix de les étudier plutôt que les fongicides ou les insecticides se justifie donc. A l'issue de l'analyse croisée des données disponibles sur les pratiques actuelles de protection phytosanitaire, sur l'occurrence des herbicides dans les eaux souterraines et sur leur comportement dans l'environnement, le glyphosate et le S-métolachlore ont été retenus. Ces deux herbicides sont largement appliqués dans le couloir de Meyzieu et à l'échelle mondiale et présentent des adsorptions contrastées dans les sols, laissant supposer l'implication de processus variés dans la zone non saturée.

D'autre part, ces molécules ont été choisies car leurs métabolites majeurs, l'AMPA pour le glyphosate, et l'ESA-métolachlore et l'OXA-métolachlore pour le S-métolachlore sont largement retrouvés dans les eaux souterraines (cf §4). Depuis 2015, le MESA et le MOXA sont inscrites dans le programme de surveillance des eaux souterraines dans le cadre de la DCE. Il convient de noter que les données disponibles dans la littérature sur les métabolites de ces deux molécules mères sont rares et encore plus limitées pour ce qui relèvent de leurs comportements dans la zone non saturée d'un aquifère. A ce titre, l'intégration de ces métabolites à l'étude apparaît originale et innovante.

Ces molécules parent et leurs métabolites sont dosés en routine dans les laboratoires du BRGM facilitant leur étude dans le cadre de ces travaux de thèse.

## *4. Données bibliographiques sur les adsorptions du glyphosate, du S-métolachlore et de leurs métabolites AMPA, ESA-métolachlore et OXA-métolachlore*

### 4.1. Adsorption du glyphosate et de l'AMPA

Le glyphosate est considéré comme peu mobile du fait de ses coefficients d'adsorption élevés dans les sols (Borggaard and Gimsing 2008 ; Vereecken 2005; Cheah et al. 1997). Néanmoins, les analyses dans les eaux de drainage (Norgaard et al. 2014 ; Kjaer et al. 2011; Candela et al. 2010) ou dans des

percolats de colonnes expérimentales (Landry et al. 2005 ; Dousset et al. 2004) mettent en avant le transfert possible du glyphosate et de l'AMPA à travers le sol et par conséquent le risque de contamination des eaux souterraines. En France, la compilation des données eaux souterraines de la base ADES pour les dernières années montre que sur environ 10 000 analyses produites chaque année, environ 0.5 à 1% des analyses révèle des teneurs en glyphosate supérieures à 0.1 µg/L, cette fréquence étant généralement plus élevée pour son métabolite majeur l'AMPA. Si ce chiffre peut paraître faible au premier abord, la cartographie de ces dépassements montre une répartition nationale qui concerne l'ensemble du territoire, dans des aquifères de lithologies variées, et aussi bien pour le glyphosate que pour l'AMPA. La mobilité du glyphosate dans les sols est gouvernée par la composition minéralogique des sols, et notamment par la présence d'oxydes de fer et d'aluminium (Morillo et al. 2000 ; Gerritse et al. 1996 ; Piccolo et al. 1994). L'adsorption du glyphosate sur les oxydes entre en compétition avec l'adsorption du phosphate, qui prend la place du glyphosate sur les sites d'adsorption à la surface des oxydes (Gimsing and Borggaard 2007, 2002 ; Gimsing et al. 2004 ; de Jonge et al. 2001). Le facteur majeur qui gouverne l'adsorption du glyphosate reste cependant le pH car il détermine le nombre de charges portées à la fois par la molécule et par la surface des oxydes (Wauchope et al. 2002).

Le glyphosate est une molécule zwiterrionique qui possède 4 constantes de dissociation, pKa1 = 0.8; pKa2 = 2.23; pKa3 = 5.46; pKa4 = 10.14 (Tomlin 1997), liées aux groupements fonctionnels carboxylate, phosphonate et amine portées par la molécule (Figure 3.2). Avec l'augmentation du pH, ces groupements se déprotonent conférant à la molécule une charge globale de plus en plus négative. Le pH contrôle la charge de surface portée par les oxydes de fer qui interagissent avec le glyphosate et l'AMPA (Barja and Afonso 2005 ; Sheals et al. 2002), et plus globalement la charge des minéraux chargés dans le sol. Cette charge est liée à la présence de groupements hydroxyles à leur surface. La charge de ces groupements hydroxyles est susceptible de varier en fonction de leur degré de protonation. Ainsi les groupements hydroxyles protonés sont chargés positivement tandis que les groupements hydroxyles déprotonés sont chargés négativement. La constante d'équilibre des réactions de protonation des groupements hydroxyles varie suivant la nature du minéral. Pour chaque minéral, il est ainsi possible de déterminer une valeur de pH pour laquelle la charge de surface est nulle car la concentration en groupement hydroxyle protoné, chargé positivement, est égale à celle en groupement hydroxyle déprotoné, chargé négativement. Cette valeur de pH est appelé point de charge nulle (« point of zero charge », $pH_{PZC}$). Lorsque le pH de la solution est inférieur au $pH_{PZC}$, la charge de surface du minéral est positive. A l'inverse, une charge de surface négative est obtenue lorsque le pH de la solution est supérieur au $pH_{PZC}$. Des exemples de minéraux chargés sont présentés dans la Figure 3.3 avec pour la goethite (oxyde de fer), la ferrihydrite (hydroxydes de fer) et la gibbsite (hydroxyde d'aluminium) une charge nette de surface chargée positivement. Le terme « oxyde » sera utilisé par la suite comme un terme générique recouvrant à la fois les oxydes *sensus stricto*, les hydroxydes et les

oxyhydroxydes, ainsi que proposé par Cornell and Schwertmann (2003). Cependant, avec l'augmentation du pH, les oxydes sont de moins en moins chargés positivement, en cause la déprotonation des groupements hydroxyles et donc l'apparition de charges négatives. Par conséquent, l'apparition de charges négatives à la surface des oxydes couplée avec l'augmentation des charges négatives sur la molécule de glyphosate résulte d'une diminution de l'adsorption de la molécule (de Jonge and de Jonge 1999 ; McConnell and Hossner 1985). Le glyphosate semble pouvoir s'adsorber également sur les substances humiques (Albers et al. 2009) mais leur rôle dans son adsorption sur les sols est encore mal compris. D'autres études ont montré la capacité du glyphosate à s'adsorber sur des minéraux argileux (Pessagno et al. 2008 ; Damonte et al. 2007 ; Dion et al. 2001 ; Glass 1987 ; McConnell and Hossner 1985). Mais l'affinité du glyphosate pour les oxydes de fer (goethite) serait bien plus élevée que pour la kaolinite, l'illite ou la montmorillonite à pH neutre (Pessagno et al. 2008 ; dos Santos Afonso et al. 2003 ; Gimsing and Borggaard 2002).

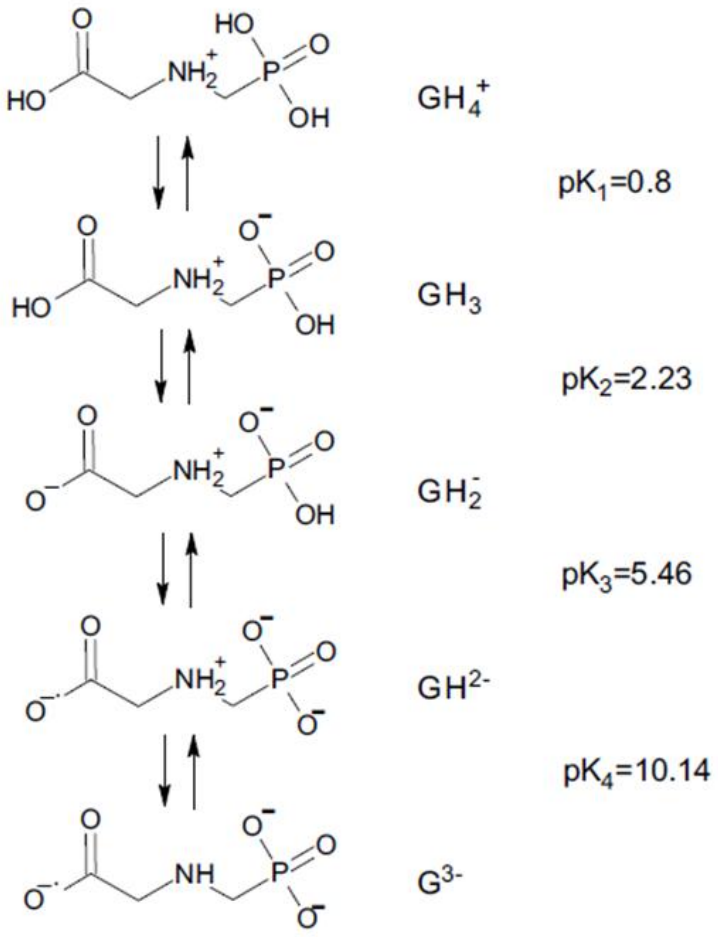



**Figure 3.2 Etat de dissociation du glyphosate suivant le pH (Tomlin, 1997)**

Les minéraux argileux présentent des groupements hydroxyles sur les bords des feuillets qui peuvent se protoner et donc avoir une charge qui évolue en fonction du pH. Ces charges contrôlent le $pH_{pzc}$ des argiles qui, pour des valeurs de pH environnementaux, sont négativement chargées (Figure 3.3).

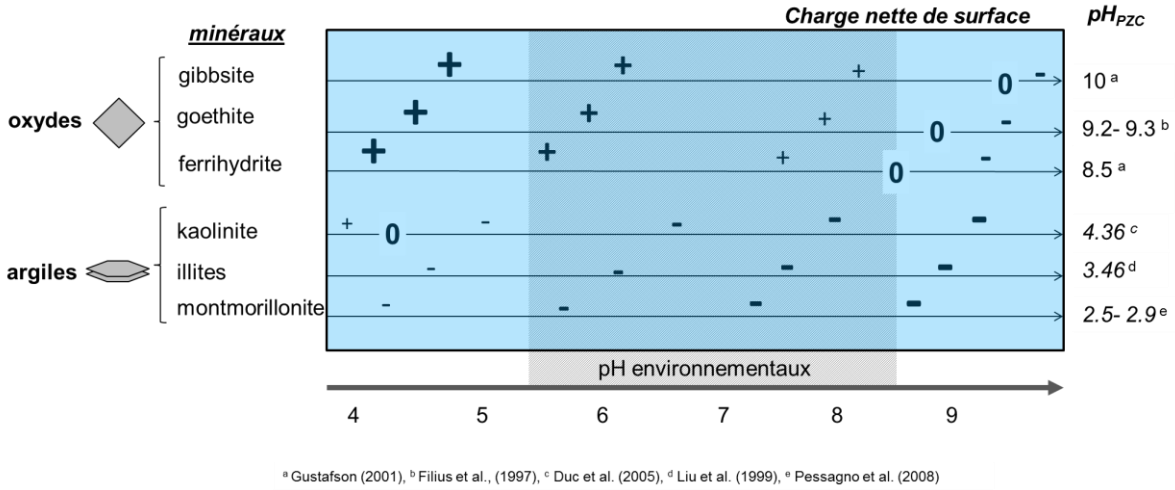



**Figure 3.3 Variation de la charge nette de surface de certains minéraux**

La molécule d'AMPA est aussi chargée aux pH environnementaux et son état de ionisation est contrôlée par 3 constantes de dissociation : $pKa_1$=1.8; $pKa_2$=5.4; $pKa_3$=10.0 (Chen et al. 2009), liées aux groupements fonctionnels phosphonate et amine portées par la molécule (Figure 3.4). Dans les sols, l'adsorption de l'AMPA est principalement reportée à la surface d'oxyde de fer (Rampazzo et al. 2013 ; Gerritse et al. 1996) et d'aluminium (Baez et al. 2015) par le même mécanisme d'adsorption que le glyphosate, c'est-à-dire par le biais du groupement fonctionnel phosphonate (Barja and Afonso 2005 ; Sheals et al. 2002). Toutefois, les interactions entre l'AMPA et les composants des sols sont encore mal renseignées dû au faible nombre d'études disponibles (Baez et al. 2015 ; Rampazzo et al. 2013 ; Gerritse et al. 1996).

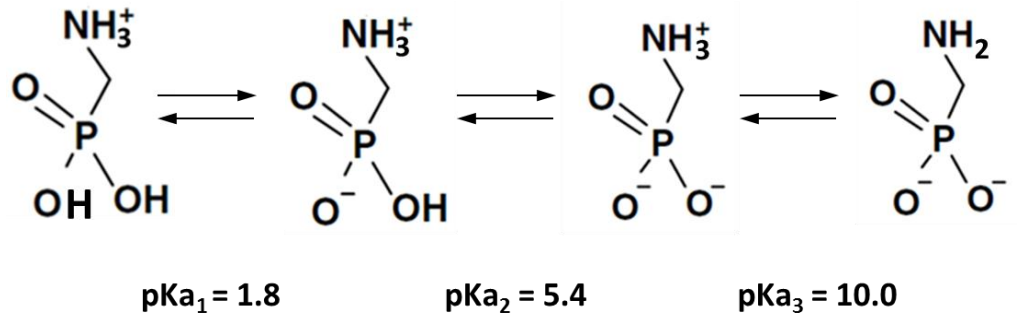



**Figure 3.4 Structure chimique de l'aminomethyl phosphonic acid (AMPA)**

### 4.2. Adsorption du S-métolachlore et de ses métabolites

La présence du métolachlore dans les eaux souterraines en Europe a été démontrée, notamment, dans une étude portant sur les eaux souterraines de 23 pays, analysées au regard de leur contamination en polluants organiques (Loos et al. 2010). Le métolachlore a été détecté dans 20% des échantillons analysés (n=164), ce qui atteste de la mobilité de la molécule dans le sol et dans la zone non saturée. En France métropolitaine, les résultats de la campagne exceptionnelle de 2012 font état d'une quantification du métolachlore dans les eaux souterraines à une fréquence de 2.8% sur l'ensemble des 498 points d'études répartis sur l'ensemble du territoire métropolitain (Lopez et al. 2015 ; Lopez and Laurent 2013). Le métolachlore occupe ainsi le classement des 12 molécules les plus fréquemment quantifiées dans les eaux souterraines en France. Au cours d'une « campagne photographique » de la contamination des nappes souterraines par les pesticides réalisée au cours de l'année 2013 sur l'ensemble des bassins Rhône-Méditerranée et Corse (571 stations), le métolachlore a été quantifié dans environ 4% des cas avec parfois des concentrations dépassant la norme de potabilité des eaux (0.1 µg/L) autour de 1.5% (AERMC, 2014).

L'adsorption du S-métolachlore est peu décrite (Alletto et al. 2013; Baran and Gourcy 2013; Bedmar et al. 2011) car la majorité des études publiées concernent le rac-métolachlore. Cependant, leur rétention dans les sols est considérée comme similaire dès lors qu'aucune différence d'adsorption (valeurs de $K_d$) n'a été trouvée entre le S-métolachlore et le métolachlore pour 5 sols testés (Shaner et al 2006). L'adsorption du métolachlore dans les sols serait positivement corrélée aux teneurs en matière organique et en argile (Alleto et al. 2013 ; Baran and Gourcy, 2013 ; Bedmar et al. 2011 ; Weber et al. 2003). Par conséquent, les solides de la zone non saturée, pauvres en matière organique, devraient être peu réactifs vis-à-vis de l'adsorption du S-métolachlore et donc favoriser son transfert vers les eaux souterraines. C'est ainsi que des faibles coefficients d'adsorption du S-métolachlore (<0.08 $mg^{(1-1/n)}$ $L^{1/n}$ $kg^{-1}$) ont été calculés expérimentalement par des isothermes d'adsorption sur trois solides d'une zone non saturée fluvio-glaciaires riches en calcite (>75%) et pauvres en carbone organique (0.41%) (Baran and Gourcy, 2013).

Outre la nécessité de comprendre les processus de transport et de rétention du S-métolachlore dans la zone non saturée, l'enjeu porte aussi sur ses métabolites ESA-métolachlore et OXA-métolachlore qui sont souvent dosés dans les eaux souterraines à des concentrations supérieures (Baran and Gourcy, 2013 ; Kolpin et al. 2004) à celle de la molécule mère. Ces métabolites semblent être plus mobiles de par les très faibles coefficients d'adsorption déterminés par des isothermes d'adsorption en batch dans les sols et dans les solides de la zone non saturée (valeurs de $K_f$ values entre 0.47 et 1.11, et entre 0.55 et 1.23 $mg^{(1-1/n)}$ $L^{1/n}$ $kg^{-1}$ pour le MESA le MOXA respectivement) (Baran and Gourcy, 2013; Krutz et al. 2004). A notre connaissance ces études sont les deux seules disponibles qui décrivent l'adsorption du MESA et du MOXA. Les paramètres clés gouvernant leur adsorption demeurent mal connus.

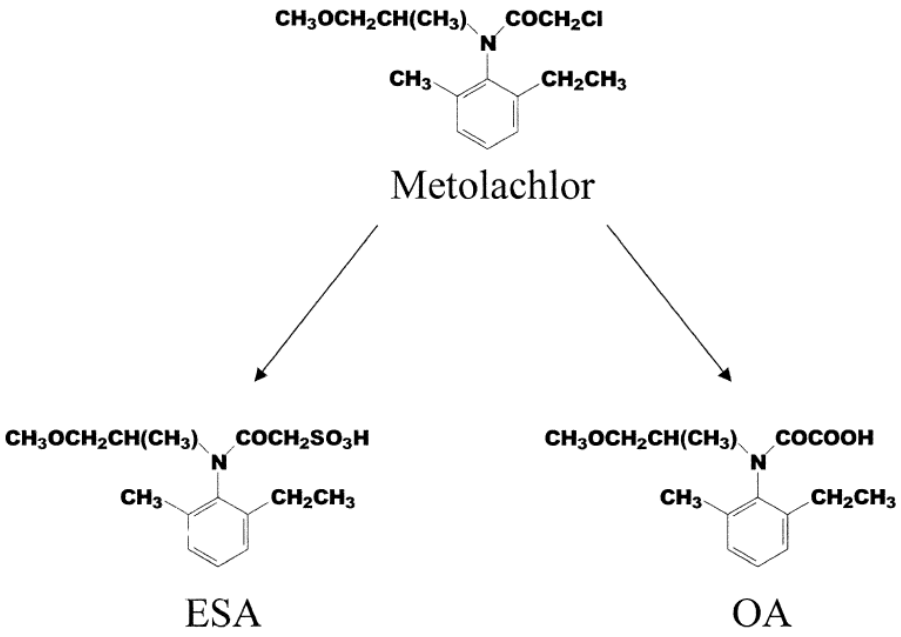



**Figure 3.5 Structure chimique du métolachlore, de l'ESA-métolachlore (ESA) et de l'OXA-métolachlore (OA)**

# *Partie B - Prélèvement et caractérisation des solides de la zone non saturée du couloir de Meyzieu*

La première étape de ce travail a consisté à prélever et caractériser les sols et les solides géologiques de la zone non saturée du couloir de Meyzieu. L'échantillonnage des sols a été réalisé dans des parcelles agricoles sur l'ensemble du couloir de Meyzieu. Le prélèvement des solides géologiques a été effectué dans une carrière en activité, au Sud du couloir de Meyzieu. Après avoir identifié les différents lithofaciès de la zone non saturée décrits préalablement (Goutaland et al. 2013), les solides des deux lithofaciès principaux (Gcm,b et S-x) ont été prélevés sur un front de taille accessible dans la carrière. Cette étape de prélèvement des sols et des solides géologiques est décrite dans le **Chapitre 4**. La caractérisation des échantillons collectés intègre des mesures agronomiques classiquement réalisées sur la fraction fine des sols ; et elle est effectuée dans notre étude à la fois pour les sols et pour les solides fluvio-glaciaires. Les propriétés physico-chimiques des sols et des solides fluvio-glaciaires issues de ces mesures sont présentées dans le **Chapitre 4**. Néanmoins, cette caractérisation apparaît incomplète pour le cas des solides fluvio-glaciaires et une étude approfondie des phases minérales et de leur distribution a été effectuée par l'utilisation de différentes techniques de caractérisation des solides (**Chapitre 5**). Des analyses minéralogiques par diffraction de rayons X, des mesures de surface spécifique et de porosité, ainsi que des observations à la loupe binoculaire et au microscope électronique à balayage ont ainsi été menées afin de fournir une caractérisation des solides fluvio-glaciaires la plus détaillée possible.

# *Chapitre 4. Caractérisation agronomique des propriétés physico-chimiques des sols et des dépôts fluvio-glaciaires*

## *1. Prélèvement des solides de la zone non saturée*

Les sols ont été prélevés sur l'ensemble du couloir de Meyzieu, dans des parcelles agricoles représentatives des différents types de culture, pour une répartition géographique large et en fonction des autorisations d'accès et prélèvement obtenues (Figure 4.1). Trente horizons de surface des sols ont été prélevés ainsi que des horizons jusqu'à 2 m de profondeur dans 3 fosses pédologiques. Ces dernières ont été choisies pour figurer le plus possible sur un transect nord-sud du couloir de Meyzieu. Suivant les fosses considérées, 3 à 4 horizons de sols ont été prélevés à la mini-pelle. Certains prélèvements de surface ont été effectués en dehors de la délimitation géographique du couloir mais tous les sols sont des sols bruns fersiallitiques et demeurent représentatifs de la zone d'étude.

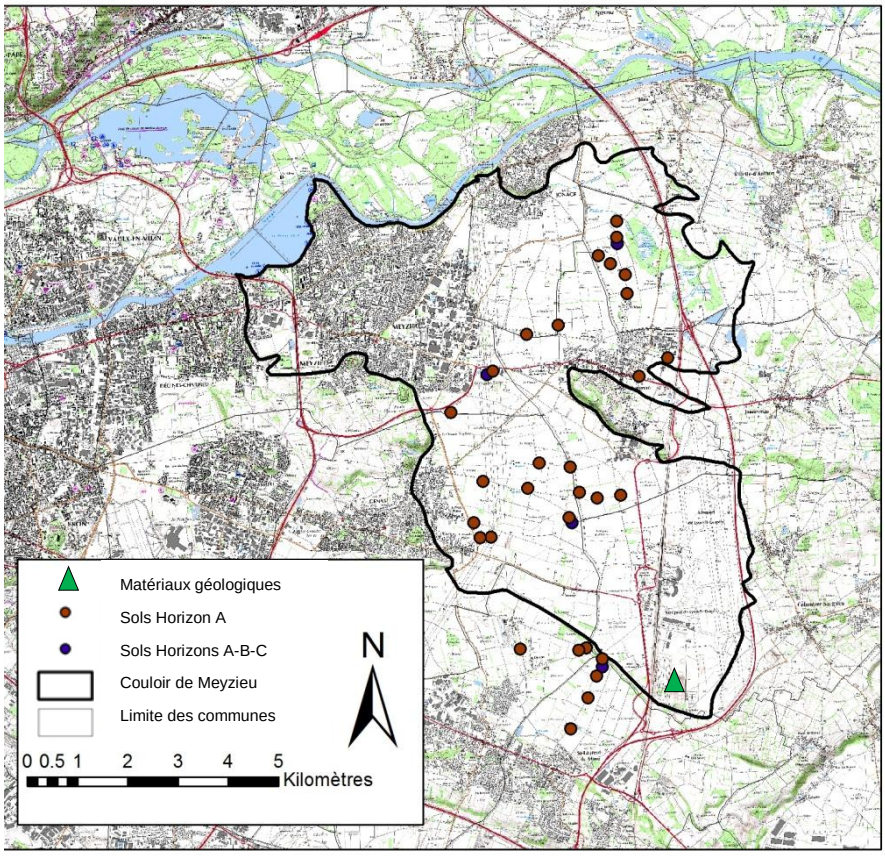



**Figure 4.1 Localisation des sites de prélèvements des horizons de surface des sols (rouge), des fosses pédologiques (bleu) et des matériaux géologiques (vert) dans le couloir de Meyzieu (d'après Gourcy et al. 2014 modifiée)**

Les matériaux des deux lithofaciès Gcm,b et S-x ont été prélevés dans la carrière Saint Exupéry située dans la partie Sud du couloir de Meyzieu (Figure 4.1). L'échantillonnage a été effectué sur un front de taille accessible dans la partie Nord de la carrière (Figure 4.2) à environ 30m de profondeur sous la surface du sol. Les solides ont été prélevés à la pelle en différents endroits du front de taille. Le sable

S-x est présent dans la carrière sous forme de lentilles (extension horizontale métrique et verticale décimétrique) intercalées dans le lithofaciès Gcm,b (Figure 4.3). Les plus grosses lentilles de S-x ont été choisies pour le prélèvement afin de réduire le risque de contamination avec le matériau Gcm,b qui l'entoure.




**Figure 4.2 Localisation de la zone d'échantillonnage des lithofaciès Gcm,b et S-x dans la carrière Saint Exupéry**




**Figure 4.3 Détail d'une lentille sableuse (S-x) dans le front de taille**

## 2. *Caractérisation granulométrique*

Après prélèvement, les échantillons de sols ont été séchés et tamisés à 2mm et conservés à 4°C. La distribution granulométrique des particules fines du sol a été réalisée après décarbonation des échantillons selon la méthode AFNOR X 31.107 (2003) par un laboratoire extérieur (SAS Laboratoire, Ardon). Les échantillons de surface (0-30 cm) ont une granulométrie homogène avec une texture limono-sableuse pour la majorité des sols à sablo-limoneuse pour une minorité (Figure 4.4). Les teneurs en argile sont faibles et la gamme de variations s'étend pour des valeurs entre 7 et 16%. Les horizons B (prélevés entre 30 et 90cm de profondeur selon les fosses) ont une texture argilo-sableuse à sableuse et les horizons C (prélevés entre 60 et 200cm de profondeur selon les fosses) ont une texture sableuse. Un enrichissement en sables se produit donc avec la profondeur et avec la proximité du matériau géologique (appelé roche-mère dans le profil de sol). Par ailleurs, il est probable que l'horizon C corresponde tout ou en partie aux dépôts fluvio-glaciaires sous-jacents. Le passage des sols aux dépôts fluvio-glaciaires est réalisé de manière diffuse et la délimitation entre les deux compartiments n'est pas évidente.

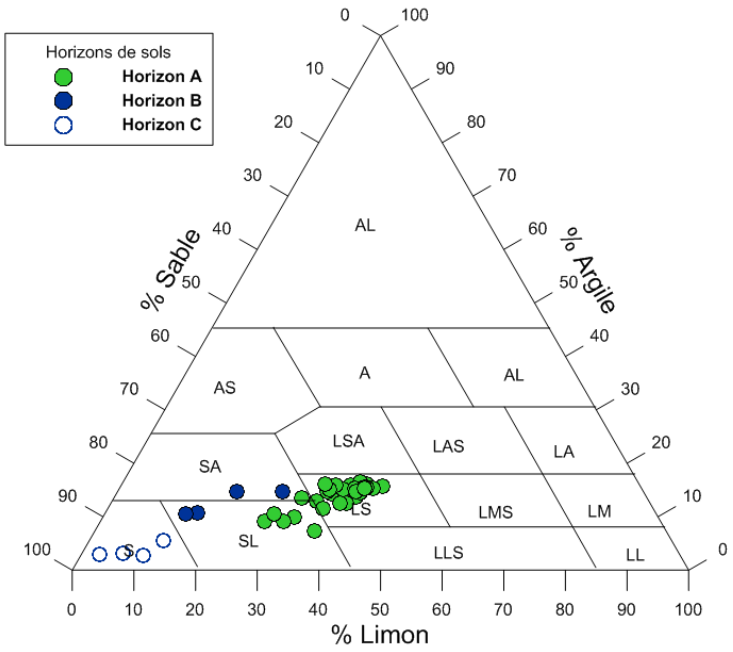



**Figure 4.4 Triangle des textures pour les sols prélevés dans le couloir de Meyzieu : horizons de surface A (n=30), horizons intermédiaires B (n=4) et horizons profonds C (n=4).**

La caractérisation granulométrique des matériaux du Gcm,b et du S-x a été effectuée par tamisage à sec sans décarbonatation au préalable et selon la norme NF P94-056. Les courbes granulométriques sont représentées pour des ouvertures de tamis comprises entre 0.063 et 100 mm (Figure 4.5). Les matériaux du lithofaciès S-x sont constitués de sables, majoritairement grossiers i.e. avec des

diamètres de grains compris entre 0.2 et 2 mm. Une très faible proportion massique de grains inférieurs à 0.063 mm a été quantifiée (<1%). Les matériaux du lithofaciès Gcm,b sont composés d'un mélange bimodal de graviers et de sables, avec une très faible proportion de fines inférieures à 0.063 mm (<0.5%). Les contraintes techniques au laboratoire ne permettent pas de réaliser l'étude expérimentale sur l'ensemble des fractions granulométriques du Gcm,b. La fraction [0,10]mm est conservée pour les expérimentations. Ce choix est justifié par la volonté d'établir un dispositif de percolation en colonne avec des modalités d'étude comparables à celles précédemment utilisées dans des études de caractérisation hydrodispersive du Gcm,b et pour lesquelles cette fraction granulométrique a été utilisée (Ben Slimene et al. 2015 ; Lassabatere et al. 2007 ; Lassabatere et Winiarski 2004 ; Février et al. 2001). Par ailleurs, le choix de cette granulométrie permet d'utiliser pour les batchs d'adsorption des contenants avec des volumes pas trop élevés et donc autorise la multiplication des modalités et des réplicats d'étude.

La fraction [0,10]mm des matériaux du Gcm,b a été divisée en deux sous-fractions [0,2]mm et ]2,10]mm. Chacune de ses sous-fractions représentent environ 50% de la composition massique de la classe [0,10]mm (Figure 4.5a). Pour les solides du S-x, la fraction complète [0,2]mm est conservée. Dans la suite, les solides seront nommés S-x, Gcm,b [0,2]mm et Gcm,b ]2,10]mm par convention.

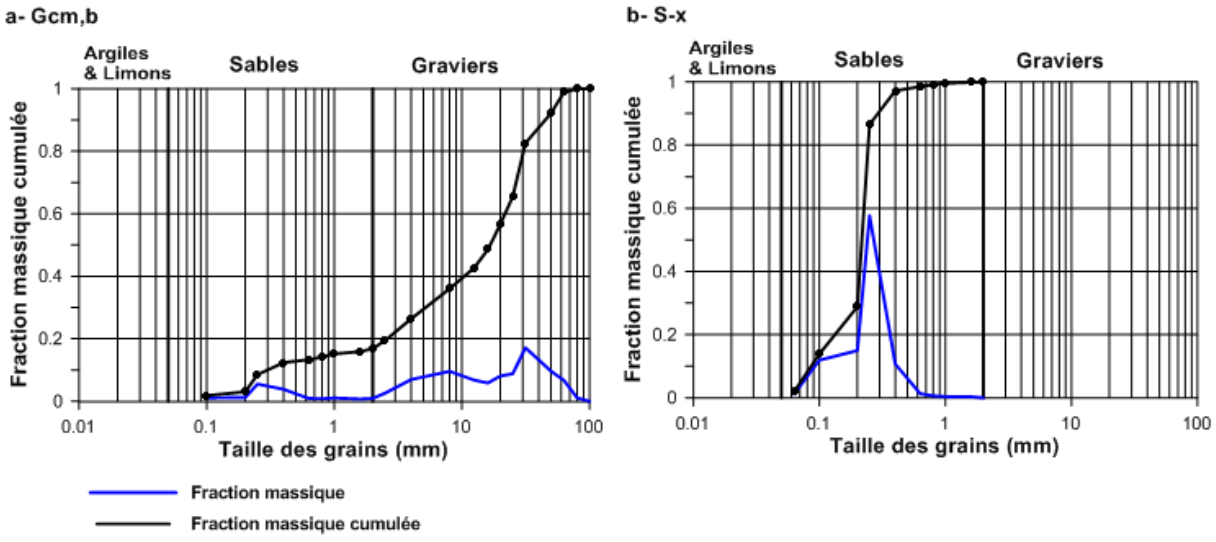



**Figure 4.5 Courbes granulométriques massiques des lithofacies Gcm,b (a) et S-x (b) (tamisage à sec)**

La distribution granulométrique des particules fines du Gcm,b et du S-x (< 2mm) a été réalisée après décarbonatation des échantillons, selon la méthode AFNOR X 31.107 par un laboratoire extérieur (INRA, Arras). Les résultats mettent en avant la dominance des sables dans ces échantillons avec respectivement 91.5 et 95.7 % dans le Gcm,b [0,2]mm et le S-x (Table 4.1). Les teneurs en argiles de 4.2 et 2.1% pour le Gcm,b [0,2]mm et le S-x respectivement sont faibles et relativement similaires à celles mesurées dans les horizons profonds des sols (entre 2.1 et 3.8 %, Annexe- Table B.2). Notons toutefois que ces valeurs se réfèrent à une distribution granulométrique et qu'une analyse

minéralogique est nécessaire pour quantifier la proportion de minéraux argileux dans le squelette minéral des solides.

**Table 4.1 Distribution granulométrique des particules du Gcm,b [0,2]mm et du S-x après décarbonatation.**

| **Echantillons** | argiles (%) | limons (%) | sables (%) |
|---|---|---|---|
| **Gcm,b [0,2]mm** | 4.2 | 4.3 | 91.5 |
| **S-x** | 2.1 | 2.2 | 95.7 |

## *3. Propriétés physico-chimiques des solides*

Les analyses physico-chimiques des sols et des solides fluvio-glaciaires ont été réalisées sur les fractions fines des échantillons de sols (horizons A, B et C) et des solides fluvio-glaciaires (S-x et Gcm,b [0,2]mm) et sur le Gcm,b ]2,10]mm préalablement broyé à 2mm. Elles ont été faites pour la totalité par le laboratoire d'analyses des sols de l'INRA (Arras) pour les solides fluvio-glaciaires et en partie par le laboratoire SAS Laboratoire (Ardon) pour les sols.

### 3.1. Des sols du couloir de Meyzieu

Pour les 30 horizons de surface, les valeurs de pH, les teneurs en argile et en carbone organique ($C_{org}$) ainsi que les valeurs du complexe d'échange cationique (CEC) montrent une gamme de variation importante (Figure 4.6). Les $pH_{eau}$ sont légèrement acides à légèrement basiques (6.1 et 8.2) alors que les $pH_{KCl}$ sont acides à neutres (4.9 à 7.5) ce qui traduit une acidité résiduelle du sol et un pouvoir tampon limité du complexe d'échange. Les importantes variations de teneur en carbone organique (entre 7.7 et 27.7 g $kg^{-1}$) sont probablement liées à l'apport d'amendement organique dans les parcelles agricoles. La capacité d'échange cationique est faible (4.4 à 9.6 meq $100g^{-1}$) ce qui indique un faible pouvoir de rétention des éléments nutritifs par les sols.

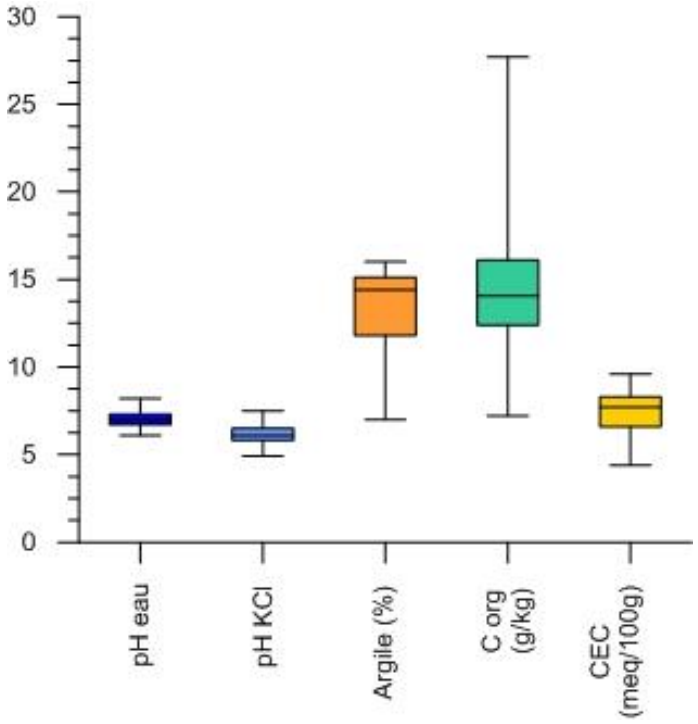



**Figure 4.6 Gamme de variation des principales propriétés physico-chimiques des horizons A de surface A (n=30)**

Pour l'étude expérimentale, 17 sols représentatifs de l'ensemble des 30 sols prélevés ont été sélectionnés (Annexe-Table B.1). Ces sols ont été choisis sur la base de valeurs contrastées en pH, en teneurs en argile et en matière organique.

Les fosses pédologiques (nommées respectivement Croix d'Azieu, Les Taches, Les Sables et la Grande Parcelle) présentent des propriétés physico-chimiques très distinctes d'un horizon à l'autre (Figure 4.7). Un appauvrissement des teneurs en carbone organique (<5 g $kg^{-1}$) et en argile (<5%) concomitant à une diminution de la CEC (<3 meq $100g^{-1}$) se produit dans les horizons les plus profonds. Les horizons prélevés en surface (0-30cm) et intermédiaires (30-90cm) ont des $pH_{eau}$ entre 6.5 et 7.5 alors que les horizons profonds (90-150cm) sont basiques (8.8 à 9.2). L'augmentation du pH en profondeur est liée à la présence de carbonate de calcium ($CaCO_3$) à des teneurs entre 3.3 et 23.6% suivant la fosse considérée alors que les horizons de surface et intermédiaire sont décarbonatés (Annexe- Table B.2).

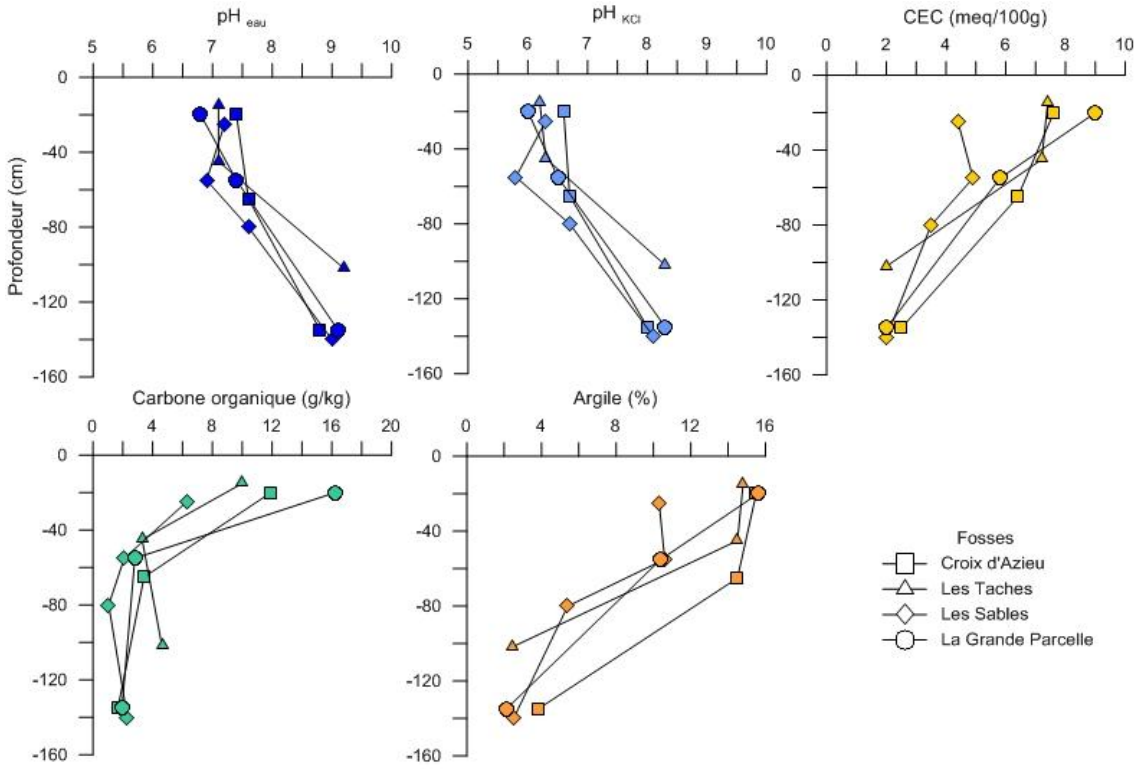



**Figure 4.7 Principales propriétés physico-chimiques des horizons de sols prélevés dans les fosses**

Pour l'ensemble des échantillons de sol prélevés, le détail des analyses granulométrique, chimique ($pH_{eau}$, $pH_{KCl}$, $CaCO_3$ total, $P_2O$, $K_2O$, MgO, Mn, Fe, B), de la CEC et équilibre chimique, en oxy-hydroxydes (Si, Al, Fe), en éléments métalliques (Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Zn), de la matière organique et du carbone organique, de l'azote (total, ammoniacal et nitrique aqueux) et du rapport C/N est présenté en Annexe, Tables B.1 et B.2.

### 3.2. Des solides fluvio-glaciaires

Les deux solides Gcm,b et S-x sont riches en calcaire total (>150 g $kg^{-1}$), très pauvres en matière organique (<2.5 g $kg^{-1}$) et ont des valeurs de $pH_{eau}$ proches de 9 (Table 4.2). Les $pH_{KCl}$ varient peu des pHeau. Le complexe d'échange est caractérisé par des faibles valeurs d'échange cationique comprises entre 1.1 et 1.9 cmol+/kg. Les teneurs en oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium (Table 4.2) sont inférieures à celles mesurées dans les sols de surface (Annexe-Table B.1).

**Table 4.2 Propriétés physico-chimiques des solides issus des lithofaciès S-x (fraction granulométrique complète) et Gcm,b (fraction granulométrique incomplète sous-divisée en [0,2]mm et ]2,10]mm)**

| Echantillons | $pH_{eau}$ | $pH_{KCl}$ | C org (g/kg) | N total (g/kg) | C/N | $CaCO_3$ total (g/kg) | Phosphore Olsen (g/kg) | CEC (cmol+/kg) | $Al_{Tamm}$ (g/kg) | $Fe_{Tamm}$ (g/kg) | $Al_{MJ}$ (g/kg) | $Fe_{MJ}$ (g/kg) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Gcm,b [0,2] mm** | 9.1 | 8.6 | 1.14 | 0.05 | 22.8 | 233 | <0.005 | 1.9 | 0.670 | 1.210 | 0.71 | 4.04 |
| **Gcm,b ]2,10] mm** | 9.3 | 9.2 | 1.22 | 0.04 | 30.5 | 356 | <0.005 | 1.1 | 0.033 | 1.000 | 0.43 | 3.08 |
| **S-x** | 9.2 | 8.8 | 2.48 | 0.03 | 82.7 | 178 | <0.005 | 1.2 | 0.510 | 0.870 | 0.58 | 3.00 |

Les solides fluvio-glaciaires et les sols de surface présentent des teneurs contrastées en carbone organique avec des valeurs moyennes de 13.7 g $kg^{-1}$ pour les sols (Annexe- Table B.1) et des valeurs inférieures à 3 g $kg^{-1}$ pour les solides fluvio-glaciaires proches de celles mesurées dans les horizons profonds des sols comprises entre 1.8 et 4 g $kg^{-1}$ (Figure 4.7).

# *Chapitre 5. Caractérisation approfondie des constituants minéralogiques des solides fluvio-glaciaires*

Les solides fluvio-glaciaires sont l'objet principal de l'étude expérimentale. Or les caractérisations agronomiques classiquement réalisées sur les sols sont incomplètes pour caractériser précisément la nature géochimique de ces solides. Une étude approfondie des phases minérales et de leur distribution a été effectuée via l'utilisation couplée de différentes techniques de caractérisation des solides.

## *1. Observation à la loupe binoculaire*

Les grains constitutifs du sable (S-x) et du gravier bimodal (Gcm,b [0,2] et ]2,10]mm) sont issus de l'altération de roches transportées par les glaciers. L'hétérogénéité de l'assemblage pétrographique, observable à la loupe binoculaire, témoigne de roches originelles variées (Figure 5.1 et 5.2). Une pellicule de particules fines recouvre l'ensemble des grains constitutifs des trois échantillons (S-x, Gcm,b [0,2]mm et Gcm,b]2,10]mm). Le tamisage à sec ne permet donc pas de l'éliminer de la surface des graviers du Gcm,b (Gcm,b ]2,10]mm). Pour s'en affranchir, les graviers de la fraction Gcm,b ]2,10]mm ont été lavés à l'eau afin de faciliter l'observation des graviers (Figure 5.3). La filtration et le tamisage de ces eaux de lavage a montré que ces particules fines ont une granulométrie inférieure à 100µm. Cependant, ce lavage n'a pas permis d'éliminer complètement le revêtement fin. Ce dernier forme notamment un encroûtement à la surface de certains graviers et joue le rôle de ciment entre des grains de tailles variables. L'encroûtement est de couleur ocre à rouge, laissant supposer la présence d'oxydes de fer et/ou d'aluminium.

Dans les trois échantillons, des éléments variés sont observables à la loupe binoculaire, comme des grains de quartz, quartzites, grès, carbonates, ainsi que d'autres éléments cristallins. Une description détaillée des grains est effectuée pour la fraction grossière du gravier bimodal (2-10mm) pour lesquels la caractérisation pétrographique est plus simple à réaliser que pour les échantillons S-x et Gcm,b [0,2]mm de granulométrie beaucoup plus faible. L'assemblage pétrographique est dominé par des grains de quartz, quartzite, schistes et ou gneiss plus ou moins silicifiés (Table 5.1). Ces graviers sont aussi composés de silex, grès rose et grès gris, granite, orthose, calcaire et basalte. Cependant, il est difficile d'établir finement la proportion relative des types de graviers en se basant sur une seule observation à la loupe binoculaire, dont la représentativité est insuffisante compte tenu des masses d'échantillons observés. Une analyse par diffractométrie de rayons X est nécessaire pour caractériser finement la minéralogie de ces solides.

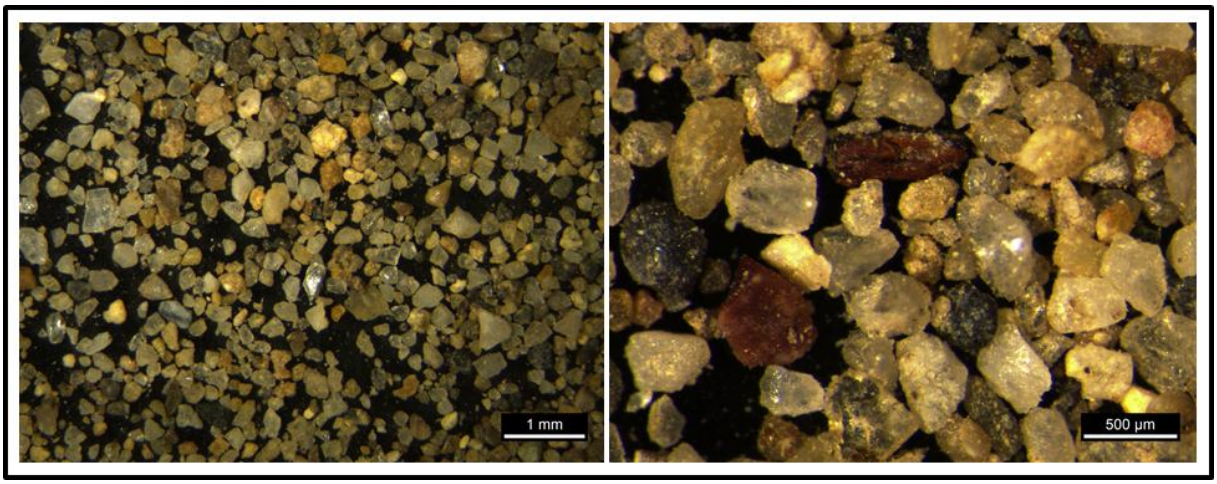



**Figure 5.1 Observation du sable (S-x) à la loupe binoculaire**

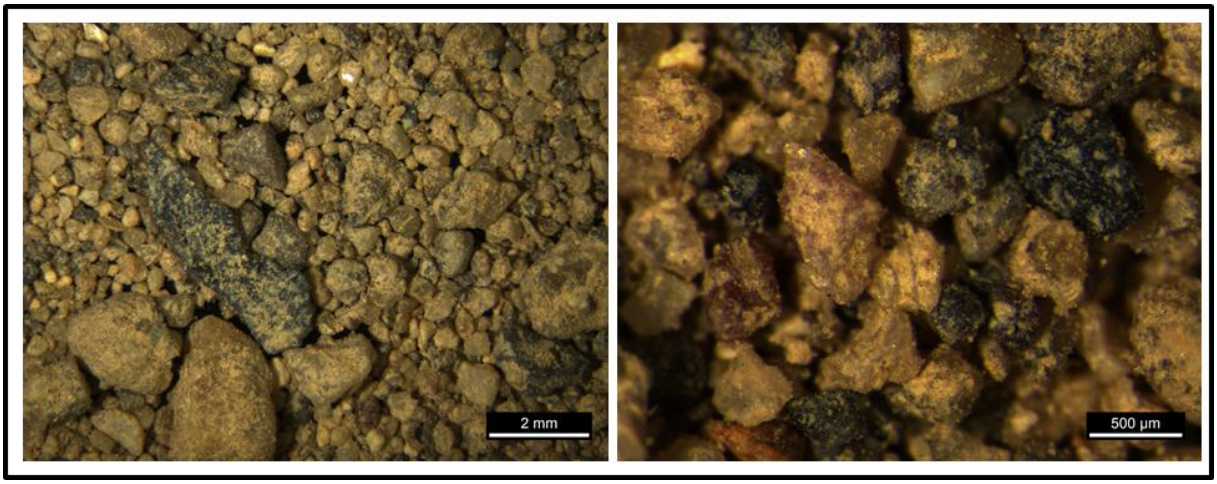



**Figure 5.2 Observation de la fraction [0,2]mm du matériau bimodal (Gcm,b) à la loupe binoculaire**

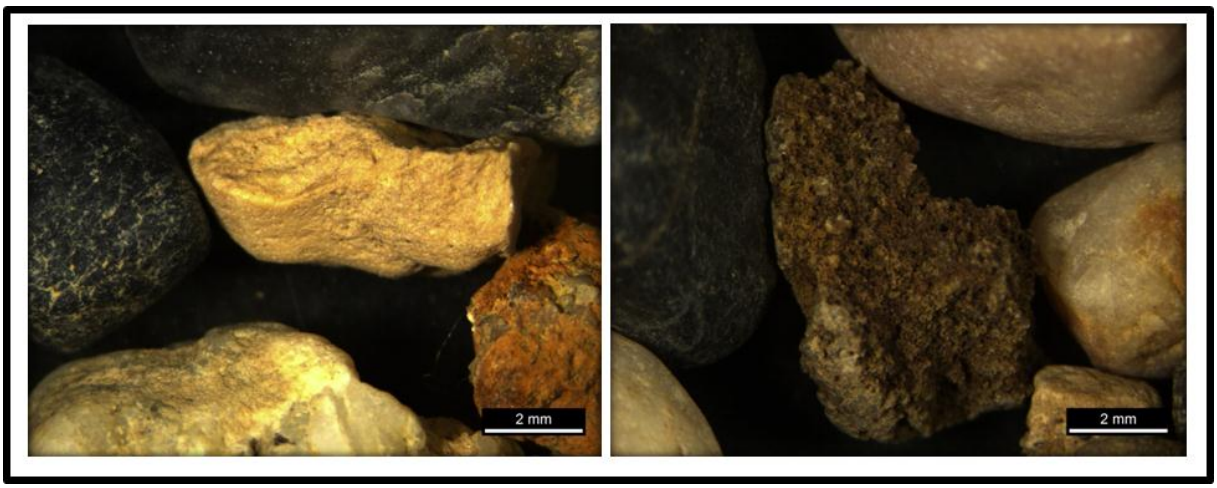



**Figure 5.3 Observation des graviers lavés du Gcm,b ]2,10]mm à la loupe binoculaire**

**Table 5.1 Caractérisation non-exhaustive de la pétrographie des graviers ]2-10]mm du Gcm,b. Observation à la loupe binoculaire sur une prise d'essai de 100g. Abondance forte (++++) à faible (+)**

| Matériau | Quartz blanc | Quartz cristallisé | Silex | Grès rose / grès gris | Quartzite | Granite | Orthose | Schistes / Gneiss +/- silicifiés | Calcaire | Basalte |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Gcm,b ]2,10]mm** | ++++ | + | ++ | + | +++ | + | + | +++ | + | + |

Dans la suite, la dénomination **S-x** sera utilisée pour nommer les échantillons issus du lithofaciès S-x. Les échantillons représentant les deux fractions granulométriques [0,2] et ]2,10]mm du Gcm,b seront nommées respectivement comme suit : **Gcm,b [0,2]mm** et **Gcm,b ]2,10]mm**. Le Gcm,b ]2,10]mm comporte plus précisément des éléments de la taille à la fois des graviers et des granules, mais le terme générique « graviers » sera utilisé. Les particules fines présentes à la surface des graviers du Gcm,b ]2,10]mm seront nommées « **fines** ». Lorsque les graviers sont lavés de ces fines, le terme « **graviers lavés** » sera employé. A l'inverse, lorsque cela n'est pas précisé, il s'agit du matériau brut sans lavage.

## *2. Minéralogie des dépôts fluvio-glaciaires*

### 2.1. Principe et méthodologie de l'analyse par DRX

La diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière cristalline. Aussi, seules les fractions cristallisées sont analysables. Lorsqu'un faisceau de rayons X rencontre le cristal, le faisceau lumineux est dispersé dans des directions spécifiques en fonction de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. A partir de la mesure des angles et de l'intensité des rayons rétractés, une image tridimensionnelle de la densité électronique dans le cristal est obtenue. C'est à partir de cette densité que la position moyenne des atomes du cristal et les distances réticulaires (distances qui séparent 2 plans cristallins) peuvent être déterminées. Ce sont ces dernières, propres à chaque minéral, qui permettent la caractérisation minéralogique des échantillons analysés. Cette technique est surtout qualitative, elle permet de déterminer principalement la nature des minéraux. Le seuil de détection est de l'ordre de quelques pourcents, mais peut largement varier en fonction de la nature des différentes phases. Il est toutefois possible d'obtenir des indications semi-quantitatives permettant d'estimer l'abondance relative des minéraux au sein de l'assemblage minéralogique.

Les mesures sont réalisées sur les échantillons de S-x, Gcm,b [0,2]mm et Gcm,b ]2,10]mm (avec les fines) broyés à 100 µm, ainsi que sur les fines du Gcm,b ]2,10]mm isolées. L'échantillon soumis à un rayon X est sous forme de poudre aplanie dans une coupelle. L'analyse de la fraction phylliteuse (< 2µm) nécessite une étape de préparation fine des échantillons. Les carbonates sont préalablement éliminés à l'aide d'une solution d'acide acétique/acétate de sodium à pH = 5. Puis, les minéraux

argileux sont saturés en $Ca^{2+}$ à l'aide d'une solution de chlorure de calcium à 0.01M. La récupération de la fraction fine < 2µm est réalisée par mise en suspension de l'échantillon dans l'eau déminéralisée. L'extraction est fondée sur la loi de Stokes (Eq. 7) et est réalisée par prélèvement des premiers centimètres de la suspension au bout d'un certain temps.

$$v = \frac{2\, r^2\, g\, \Delta(\rho)}{9\, \eta} \qquad \text{(Eq. 7)}$$

v est la vitesse de chute (en m/s) ; r, le rayon de la sphère de la particule (en m) ; g, l'accélérateur de la pesanteur (en $m/s^2$) ; $\Delta(\rho)$, la différence de masse volumique entre la particule et le fluide ($\Delta(\rho) = \rho_p - \rho_f$ ; en $kg/m^3$) ; et $\eta$, la viscosité dynamique du fluide (en Pa.s).

La fraction phylliteuse de(s) l'échantillon(s) est ensuite analysée à partir de lames orientées normales, glycolées pendant 12 heures en tension de vapeur puis chauffées à 490°C pendant 4 heures.

Les analyses sont effectuées sur un diffractomètre Bruker D8 Advance avec un balayage de 5 à 90°2θ, une vitesse de balayage de 0.02°2 θ $sec^{-1}$, un temps de comptage de 139.2 secondes par pas. L'échantillon est tournant et le tube émetteur de rayon X au cuivre ($\lambda$ K$\alpha$1 ≈ 1.540 Å). Les diagrammes sont traités à l'aide du logiciel DIFFRAC Suite.

Les proportions de phases minérales sont estimées à partir de l'aire des pics. Les pourcentages indiqués sont donc des valeurs relatives des phases minérales de l'échantillon. L'analyse semi-quantitative a été réalisée à l'aide du logiciel SiroQuant V4. La quantification est réalisée par un affinement basée sur la méthode Rietveld. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir des modèles cristallographiques des phases présentes dans l'échantillon considéré, puis d'ajuster les paramètres de ces modèles afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré.

### 2.2. Résultats

Les dépôts fluvio-glaciaires sont associés à des formations calcaires dures ayant résisté au transport fluviatile mais les résultats DRX montrent que leur minéralogie est beaucoup plus complexe et variée (Table 5.2). Ces solides contiennent majoritairement du quartz et de la calcite, mais sont aussi composés de feldspaths dont l'albite (plagioclase sodique) et le microcline (feldspath potassique), des minéraux argileux dont l'illite et/ou les micas (ces deux minéraux sont structurellement très proches et donc difficiles à distinguer l'un de l'autre), la smectite et la kaolinite, ainsi que de la chlorite. D'autres minéraux minoritaires ont été identifiés dont l'antigorite (un type de serpentine) et l'halite (chlorure de sodium) en trace dans les fractions [0,2] et ]2,10]mm du Gcm,b.

Le sable (S-x) contient plus de quartz et moins de calcite que les fractions [0,2] et ]2,10]mm du Gcm,b (54% vs ≤36%, et 18% vs ≤34%, respectivement). Compte tenu des incertitudes de mesures (± 3 ou

5% suivant les phases), ces trois solides présentent des teneurs similaires pour les phases minérales suivantes : albite (4 à 7%), microcline (4 à 8%), illite/micas (4 à 8%), chlorite (1 à 3%) et kaolinite (2 à 8%). Les teneurs en smectite constituent la seule différence majeure de composition des minéraux argileux entre les solides, avec des teneurs plus élevées dans le Gcm,b [0,2] et ]2,10]mm (13 et 7% respectivement) que dans le S-x (3%).

Néanmoins, les mesures de DRX ne permettent pas de définir le positionnement des minéraux au sein de l'assemblage minéralogique, en surface ou au cœur des agrégats ou graviers du Gcm,b ]2,10]mm. La composition minéralogique par DRX ne reflète donc pas précisément la nature de l'interface réactive pour l'adsorption des pesticides. Ce constat est particulièrement vrai pour la fraction ]2,10]mm du Gcm,b pour laquelle les graviers sont recouverts d'une pellicule de particules fines.

La nature minéralogique de ces fines est probablement beaucoup plus révélatrice de la nature minéralogique de l'interface réactive envers les pesticides que la minéralogie de l'échantillon brut du Gcm,b ]2,10]. Les résultats de la DRX montrent que les fines sont composées des mêmes phases minérales que celles identifiées pour le Gcm,b ]2,10]mm, exception faite de la kaolinite qui est absente et de l'antigorite présente dans de plus fortes teneurs (7%) dans ces fines. Egalement, elle contient beaucoup moins de calcite que le Gcm,b ]2,10]mm (16 vs 34%). Compte tenu des incertitudes de mesures sur la quantification des autres phases minérales, aucune autre différence minéralogique ne peut être établie.

Il est intéressant de noter que l'illite (/micas) domine les minéraux argileux de la pellicule fine enrobant les graviers (14%). Ce minéral avait été identifié comme majoritaire dans la fraction phylliteuse de dépôts fluvio-glaciaires du Würm similaires, prélevés plus au Sud de notre secteur, dans la vallée moyenne du Rhône (Bornand 1978). Le minéral argileux dominant dans le Gcm,b [0,2]mm est la smectite, alors qu'aucune argile n'est prépondérante dans le S-x, toutes étant présentes en quantités similaires (2-5%).

**Table 5.2 Composition minéralogique (teneur massique) des dépôts fluvio-glaciaires par analyse DRX du S-x, du Gcm,b [0,2]mm, du Gcm,b ]2,10]mm brut et des fines recouvrant les graviers du Gcm,b ]2,10]mm. L'incertitude sur la quantification est précisée.**

| | Quartz (± 3%) | Calcite (± 3%) | plagioclase (albite) (± 3%) | Microcline (± 3%) | illite /micas (± 5%) | Chlorite (± 5%) | Smectite (± 5%) | Kaolinite (± 5%) | Antigorite (± 5%) | Halite (± 3%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **S-x** | 54 | 18 | 7 | 8 | 5 | 3 | 3 | 2 | - | - |
| **Gcm,b [0-2]mm** | 36 | 30 | 5 | 4 | 4 | 1 | 13 | 6 | en traces | 1 |
| **Gcm,b ]2-10]mm** | 32 | 34 | 4 | 5 | 8 | 2 | 7 | 8 | en traces | en traces |
| **Fines** | 39 | 16 | 6 | 12 | 14 | 1 | 5 | - | 7 | - |

Par ailleurs, les diffractogrammes des 3 échantillons fluvio-glaciaires ne révèlent pas de pics caractéristiques des oxydes de fer ou d'aluminium bien qu'ils aient été quantifiés dans l'analyse

agronomique (Table 4.2). Toutefois, ces oxydes ont été quantifiés pour de faibles teneurs qui ne permettent pas leur détection en DRX.

Ces résultats illustrent la complexité pétrographique et minéralogique des matériaux fluvio-glaciaires dont la nature est héritée des différentes roches alpines et pré-alpines charriées par les glaciers du Würm. La composition minéralogique est relativement similaire entre les solides, avec néanmoins des phases argileuses dominantes différentes d'un solide à l'autre.

Les illites et smectites sont des argiles de type 2 :1. Dans les smectites, ces feuillets présentent des charges négatives sur les faces internes et externes résultant de substitutions octaédriques (substitution $Al^{3+}$ par $Mg^{2+}$) ou tétraédriques (substitution $Si^{4+}$ par $Fe^{3+}$). Ces argiles offrent un fort pouvoir de gonflement en présence d'eau car les feuillets ne sont pas accolés et peuvent s'écarter. Les feuillets des illites sont accolés dus à la présence de cations qui compensent les charges négatives engendrées par des substitutions dans les couches tétraédriques (substitution $Si^{4+}$ par $Al^{3+}$). Dans les feuillets TOT, les sites basaux sont chargés négativement de manière permanente à cause de ces mécanismes de substitution isomorphique alors que les sites hydroxyles présents sur la face latérale des feuillets revêtent des charges variables. Seuls ces derniers peuvent se protoner et donc avoir une charge qui évolue en fonction du pH. L'une des principales différences entre les minéraux illitiques et smectitiques est leur surface spécifique et donc leur CEC.

Les chlorites sont des argiles de type 2 :1 :1 pour lesquels une couche octaédrique, qui ne partage pas de liaisons ioniques avec les couches tétraédriques des feuillets 2 :1 qui l'entourent, neutralise les charges du feuillet 2 :1.

La kaolinite est une argile de type 1 :1 formé dont les feuillets sont formés d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Le feuillet de kaolinite est neutre car les charges négatives sont entièrement compensées par la charge positive des cations tétraédriques et octaédriques.

## *3. Détermination de la surface spécifique et de la porosité*

### 3.1. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET

#### *3.1.1. Principe et méthodologie*

La surface spécifique des solides fluvio-glaciaires est estimée à partir des isothermes d'adsorption d'azote ($N_2$). L'échantillon est soumis à une pression de gaz en condition de basse température (azote liquide). La quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à température d'ébullition de l'azote liquide (77K) et sous une pression atmosphérique normale décrit une isotherme d'adsorption. Le volume de gaz adsorbé en monocouche est calculé selon le modèle Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET).

Les analyses ont été réalisées avec un analyseur BelSorp Mini II (Bel, Japan). Les échantillons ont été dégazés sous vide, dans un four programmé à 110°C pendant une durée de 3h. L'acquisition des données permettant de décrire des isothermes d'adsorption/désorption a été réalisée par immersion des échantillons dans de l'azote liquide. Les échantillons étant placés dans une cellule reliée à une burette vide, une correction de volume mort à chaque point de l'isotherme est réalisée en utilisant une burette vide de même volume que celle utilisée pour l'échantillon.

La principale contrainte de l'analyse réside dans la représentativité de l'échantillon car le volume disponible dans la cellule d'essai est restreint (environ 1 $cm^3$). D'autre part, le diamètre de la cellule d'essai est de 5 mm donc les grains de diamètre supérieur à 5mm ne peuvent pas être analysés. Ainsi, seuls les grains de taille comprise entre 2 et 5mm ont pu être analysés pour le Gcm,b ]2,10]mm.

### *3.1.2. Résultats*

Les isothermes d'adsorption de l'azote obtenues montrent une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre (Figure 5.4). Le volume de gaz adsorbé augmente régulièrement avec une accélération importante de la courbe au-delà d'une pression relative supérieure à 0.75. Ce type d'isotherme (type II) est généralement obtenu avec des adsorbants non-poreux ou des milieux granulaires très faiblement poreux. Au cours de la désorption, une boucle d'hystérésis est observée. Elle caractérise soit la présence d'une porosité dans les solides, soit la présence d'agrégats ou d'assemblage de particules qui peuvent être détruits par broyage. La porosité des solides est étudiée plus précisément dans le paragraphe suivant (§3).

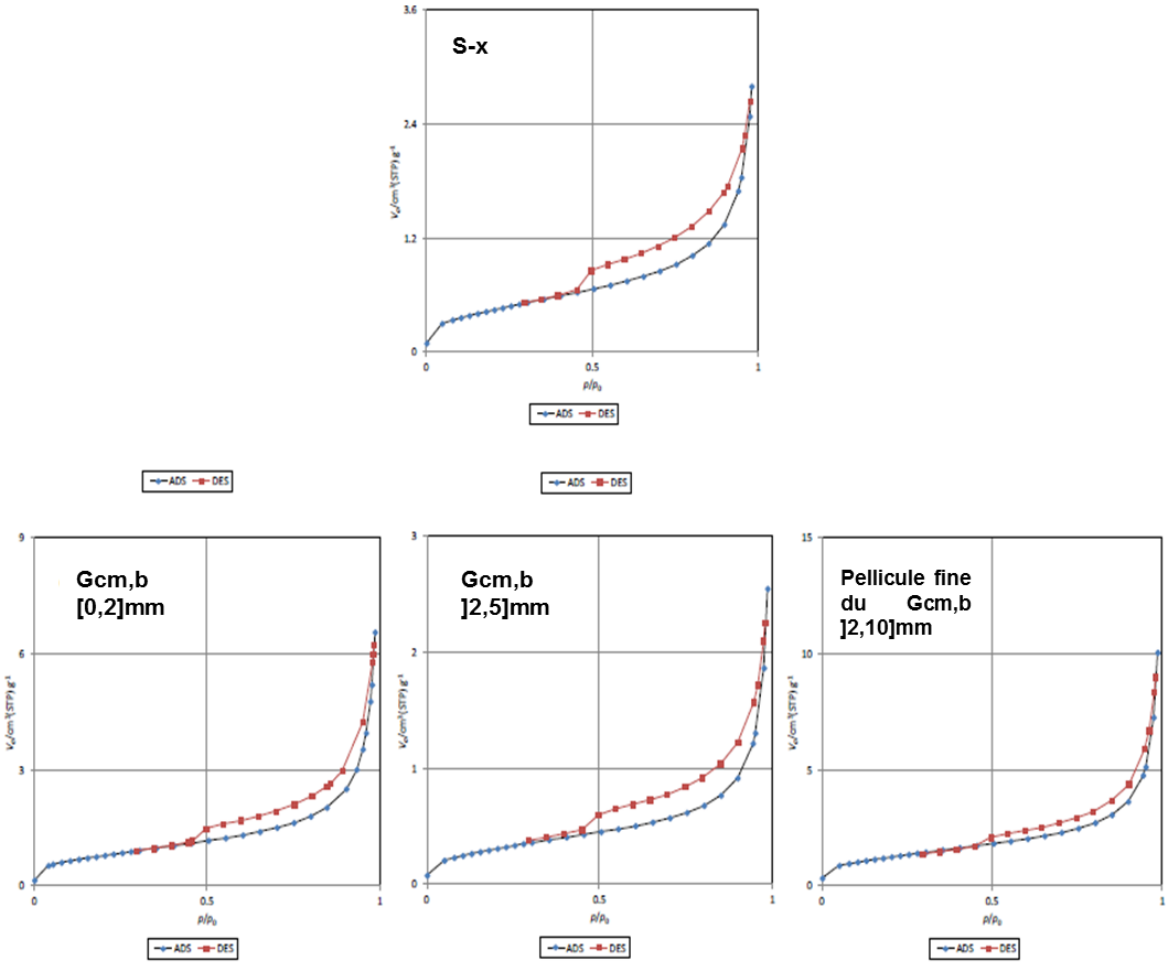



**Figure 5.4 Isothermes d'adsorption et désorption de $N_2$ sur les échantillons S-x, Gcm,b [0,2], Gcm,b ]2,5]mm et sur la pellicule fine du Gcm,b ]2,10]mm. Chaque point représente un pallier de pression en suivant un chemin d'adsorption (ADS) puis de désorption (DES). D'après Ben Slimene et al., 2015.**

La Table 5.3 résume les valeurs de surface spécifique calculées par l'analyse BET (se référer à Ben Slimene et al. 2015 pour plus de détails sur l'interprétation). Les surfaces spécifiques déterminées sont très faibles, comprises entre 1 et 5 $m^2$ $g^{-1}$, avec la plus grande valeur obtenue sur la pellicule fine du Gcm,b ]2,10]mm. Ces très faibles valeurs sont le résultat de la dominance de phases minérales qui présentent de faibles surfaces spécifiques comme le quartz ou la calcite par rapport à des phases minérales avec des surfaces spécifiques plus élevées comme les minéraux argileux et les oxydes qui sont minoritaires dans les solides fluvio-glaciaires. Par exemple, alors que la surface spécifique de l'illite et de la kaolinite est d'environ 25 $m^2$ $g^{-1}$ (Liu et al. 1999) et celle de la goethite de 105 $m^2$ $g^{-1}$ (Hiemstra et Van Riemsdijk 1996), celle du quartz est largement inférieure, 0.3 $m^2$ $g^{-1}$ selon White et al. (1996).

**Table 5.3 Surface spécifique ($a_{s\ BET}$) à l'azote gazeux du S-x, du Gcm,b [0,2], du Gcm,b ]2,5]mm et de la pellicule fine qui recouvre les graviers du Gcm,b ]2,10]mm.**

| | S-x | Gcm,b [0,2]mm | Gcm,b ]2,5]mm | pellicule fine Gcm,b ]2,10]mm |
|---|---|---|---|---|
| $a_{s,BET}$ ($m^2\ g^{-1}$) | 1.67 | 2.92 | 1.17 | 4.63 |

## 3.2. Mesure de la porosité par porosimétrie Hg

### *3.2.1. Principe et méthodologie*

La porosité des échantillons a été mesurée par des analyses de porosimétrie à mercure. Le mercure est un fluide non-mouillant, il faut donc lui appliquer une pression pour qu'il pénètre dans les pores d'un échantillon poreux. A chaque accroissement de pression, le mercure pénètre dans les pores de rayon r du matériau considéré suivant la loi de Laplace :

$$P = 2\sigma \frac{\cos\theta}{r} \qquad \text{(Eq. 8)}$$

Avec P la pression appliquée, r le rayon de pore accessible au mercure sous pression, $\theta$ l'angle de mouillabilité du mercure et $\sigma$ la tension superficielle du mercure.

L'essai porosimétrique consiste à établir la relation entre le volume de mercure injecté dans l'échantillon en fonction de l'accroissement de la pression appliquée. Il permet d'accéder à la distribution de la taille des pores d'un milieu poreux, et donne une porosité (accessible sous pression d'injection maximum soit 2000 bars) au mercure.

L'appareil utilisé est un Autopore IV 9500 (Micromeritics) qui comprend une unité basse pression et une unité haute pression. Chaque unité travaille en fonctionnement automatique sur une gamme de pression d'injection de 0 à 2 bars pour la basse pression et de 1 bar à 2000 bars pour la haute pression. Elles sont couplées à un logiciel de traitement des données.

Les dimensions de la cellule d'analyse ne permettent d'effectuer une mesure que pour une prise d'essai maximale entre 5 et 7g pour le Gcm,b ]2,10]mm, ce qui est peu représentatif de l'échantillon global, très hétérogène. Aussi, la porosité des solides du Gcm,b ]2,10]mm a été mesurée pour 6 réplicats obtenus après quartage. Les analyses de porosimétrie des échantillons Gcm,b [0,2]mm et S-x ont été réalisées en duplicat, les prises d'essai étant suffisantes pour assurer une bonne représentativité de la mesure sur l'échantillon globale.

### *3.2.2. Résultats*

La valeur de porosité fournie par l'analyse tient compte de la porosité inter-granulaire (vides entre les grains dans la cellule d'analyse) et de la porosité intra-granulaire (vides dans les grains). La porosité intra-granulaire du S-x, du Gcm,b [0,2]mm et du Gcm,b ]2,10]mm est donc estimée après correction de la valeur brute fournie par le porosimètre (Table 5.4). Celle-ci est établie par analyse des courbes

d'intrusion et d'extrusion du gaz (intrusion cumulative en mL $g^{-1}$ en fonction du diamètre des pores en nm).

**Table 5.4 Valeurs de porosité intra-granulaire des échantillons S-x, Gcm,b [0,2]mm et Gcm,b ]2,10]mm mesurée par porosimétrie Hg. Pour le Gcm,b [0,2]mm, les valeurs fournies sont celles des duplicats alors que pour le Gcm,b ]2,10]mm, la moyenne et l'écart type des 6 réplicats sont renseignées. N.q. non quantifiable**

| | S-x | Gcm,b [0,2]mm | Gcm,b ]2,10]mm |
|---|---|---|---|
| Porosité intra-granulaire (%) | n.q. | 1.4-1.7 | 1.8 ± 0.3 |

La porosité intra-granulaire des grains de S-x n'est pas quantifiable car la valeur de porosité fournie par l'analyse représente essentiellement de la porosité inter-granulaire. Les estimations de la porosité intra-granulaire des grains compris entre [0,2]mm et ]2,10]mm du Gcm,b sont très faibles et inférieures à 2%. Par conséquent, ces solides fluvio-glaciaires ne sont pas poreux et donc leur réactivité envers les pesticides n'est pas liée à des mécanismes de rétention dans des porosités intra-granulaires, en tous cas pour les graviers dont la taille a permis l'analyse.

## *4. Observation de la surface des solides au MEB*

Des analyses complémentaires à l'analyse minéralogique en DRX ont été menées afin d'appréhender dans quelle mesure des phases réactives comme les argiles et les oxydes sont réparties dans les solides fluvio-glaciaires.

### 4.1. Principe et méthodologie

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour observer la surface d'échantillons solides. Lorsqu'un échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons incidents, des électrons secondaires (secondary electrons SE) sont émis depuis la surface de l'échantillon. La topographie de la surface peut être observée par balayage du faisceau d'électrons à la surface de l'échantillon (2D) et par acquisition d'une image des électrons secondaires détectés. Les électrons rétrodiffusés (backscattered electrons BSE) donnent accès quant à eux au contraste atomique. Les images acquises au MEB peuvent ainsi être acquises par collecte des électrons secondaires ou des électrons rétrodiffusés. Le rendement d'émission des électrons secondaires est fonction du numéro atomique des atomes constitutifs du solide et de l'angle entre le faisceau incident et la surface analysée.

Le bombardement de l'échantillon par un faisceau d'électrons (entre 10 à 40 keV) dans le microscope électronique à balayage provoque l'émission de rayons X collectés dans un détecteur EDS (energy dispersive spectrometry). L'énergie des photons X est caractéristique des atomes dont ils sont issus, d'où la possibilité de réaliser une analyse élémentaire. Le spectre obtenu est une succession de pics correspondant à des photons X d'énergie donnée donc à un élément donné.

L'analyse par microscope électronique à balayage (MEB) a été réalisée sur un MEB Tescan Mira3XMU équipé d'un système de microanalyse EDS (Electron Dispersive X-ray Spectroscopy) Edax PEGASUS utilisant un détecteur de type Silicon Drift Detector (SDD) Edax ApolloXPP (résolution 126 eV @ Mn Ka) et le logiciel EDS Edax TEAM. Les échantillons ont été observés à différentes valeurs de haute tension adaptées aux analyses (HV = 15 ou 25 kV). Un temps d'acquisition long (100 à 500 sec. pour un taux de comptage de quelques milliers de coups/seconde) a été utilisé pour l'acquisition des spectres EDS afin de permettre la détection d'éléments en faible teneur (quelques dixièmes de %).

Les analyses au MEB autorise à la fois de travailler sur des graviers et des poudres mais nécessite une préparation différente. Les graviers sont prélevés et collés sur des plots en aluminium type « pin stub » à l'aide de laque de carbone conductrice (PELCO® Water Based Graphite Paint – fournisseur Ted Pella) (Figure 5.5). Les fines du Gcm,b ]2,10]mm et les échantillons S-x et Gcm,b [0,2]mm sont collées par tamponnage sur un adhésif carboné conducteur (PELCO Tabs™ Carbon Conductive Tabs, Double Coated – fournisseur Ted Pella). Les échantillons sont préalablement recouverts d'une couche de carbone de 10 nm à l'aide d'un évaporateur carbone sous vide secondaire Cressington 208Carbon afin d'assurer la conductivité de surface.

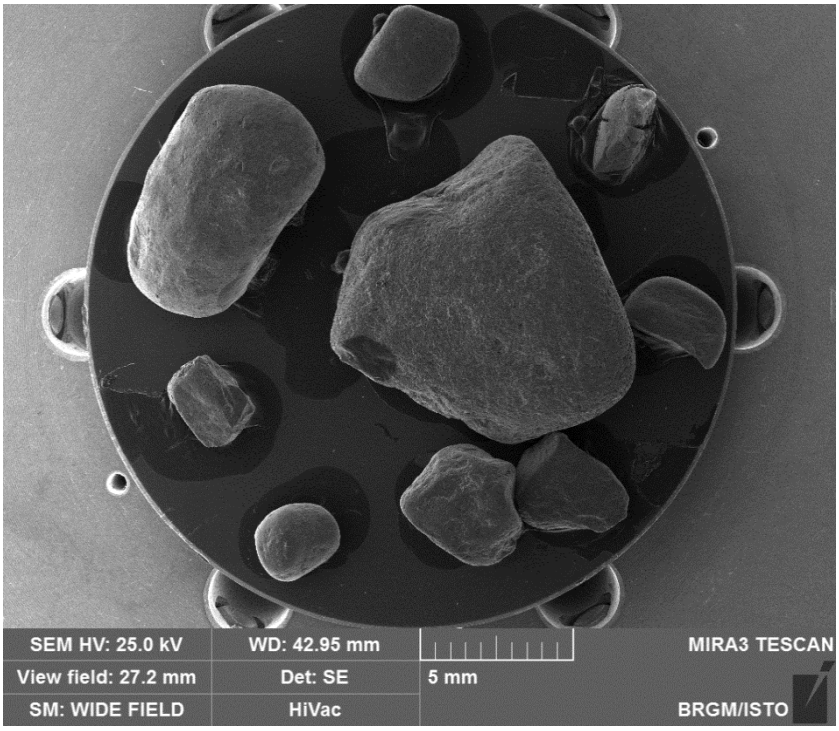



**Figure 5.5 Montage des graviers du Gcm,b ]2,10]mm sur les plots type « pin stub » à l'aide de laque de carbone conductrice pour l'analyse au MEB-EDS**

### 4.2. Observation d'oxydes de fer

Des oxydes de fer sont observés au MEB dans les trois échantillons (S-x, Gcm,b [0,2] et ]2,10]mm) (Figure 5.6) alors que les analyses DRX ne permettaient pas leur identification et leur quantification, du fait des faibles teneurs rencontrées. Les amphiboles et pyroxènes contenus dans les graviers cristallins de ces dépôts fluvio-glaciaires peuvent être à l'origine de la libération de fer et de la formation d'oxydes de fer ; la goethite peut être formée par dissolution de formations calcaires du Trias (Bornand 1978).

La morphologie des oxydes et/ou hydroxydes de fer à la surface des échantillons de S-x et de Gcm,b [0,2]mm semble relativement similaire avec des dimensions de l'ordre d'une dizaine de microns (Figure 5.6a et b) alors que ceux observés à la surface du Gcm,b ]2,10]mm sont beaucoup plus petits, de l'ordre du micron, et rassemblés en grappe (Figure 5.6c). Il est néanmoins complexe d'émettre des hypothèses sur des possibles différences de réactivité sans plus d'information sur leur nature.

Les oxydes d'aluminium n'ont pas pu être repérés au MEB bien que l'analyse agronomique ait montrée qu'ils sont présents dans des quantités entre 0.3 et 0.4 % (Table 4.2). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'aluminium apparaît dans des régions de contraste noir et ne sont pas discernables alors que le fer qui est un atome plus lourd, apparaît dans des régions de contraste blanc. En fait, plus l'atome est lourd (i.e. plus le numéro atomique croît), plus le nombre d'électrons rétrodiffusés augmente et plus la zone correspondante sera brillante.

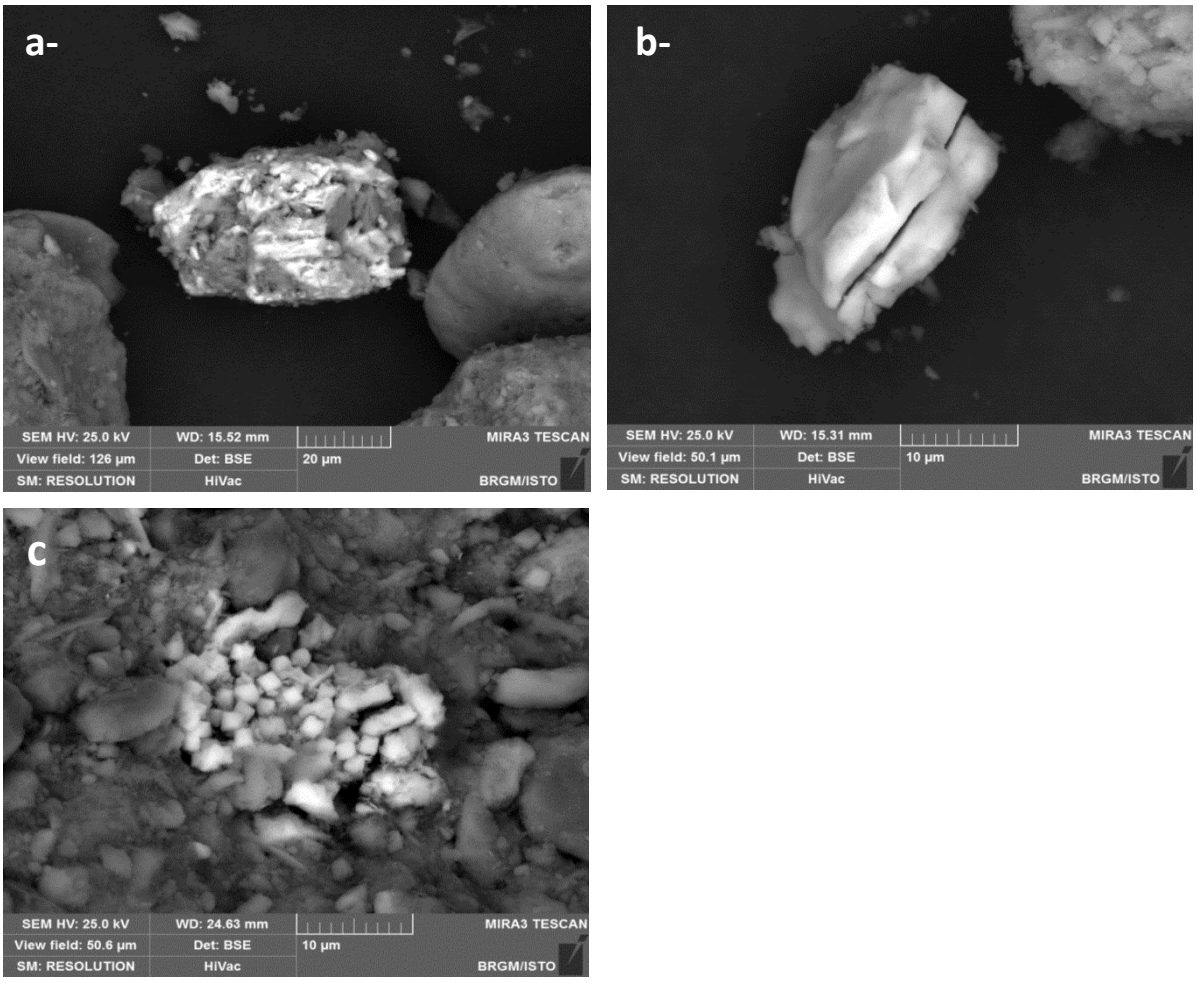



**Figure 5.6 Observation au microscope électronique à balayage (MEB) d'oxydes et/ou hydroxydes de fer (en blanc) à la surface de grains a) dans le S-x (a) et dans les fractions b) [0,2]mm et c) ]2,10]mm du Gcm,b**

## *Bilan*

La composition des solides fluvio-glaciaires et des 17 sols sélectionnés pour l'étude (horizons de surface) est très contrastée au regard des teneurs en carbone organique avec une valeur moyenne de 13.6 g $kg^{-1}$ pour les sols et des valeurs inférieures à 2.5 g $kg^{-1}$, pour les solides fluvio-glaciaires (Table 5.2). De plus, les analyses agronomiques ont révélé la présence d'oxydes de fer et d'aluminium dans la composition des solides fluvio-glaciaires avec des teneurs inférieures à 4.1 g $kg^{-1}$ pour les oxydes de fer ($Fe_{ox}$) et inférieures à 0.7 g $kg^{-1}$ pour les oxydes d'aluminium ($Al_{ox}$). Ces teneurs sont plus faibles que dans les sols de surface (sols bruns fersiallitiques) qui varient entre 2.1 et 13.5 g $kg^{-1}$ pour les oxydes de fer ($Fe_{ox}$) et 1.5 et 11.1 g $kg^{-1}$ pour les oxydes d'aluminium ($Al_{ox}$). Les solides fluvio-glaciaires sont riches en carbonates de calcium, identifiés comme de la calcite en DRX, avec des teneurs supérieures à 150 g $kg^{-1}$ et de ce fait, les valeurs de $pH_{eau}$ sont proches de 9, alors que les sols de surface sont décarbonatés et les valeurs de $pH_{eau}$ sont comprises entre 6.1 et 8.

Les observations à la loupe binoculaire rendent compte d'une forte hétérogénéité minéralogique du S-x et des deux fractions [0,2]mm et ]2,10]mm du Gcm,b. D'autre part, une pellicule de particules fines est observée en surface des graviers du Gcm,b ]2,10]mm. Une partie de ces fines est décollée par lavage à l'eau des graviers, alors que l'autre forme des encroûtements fortement liés à la surface des graviers. La caractérisation semi-quantitative du S-x et des fractions [0,2]mm et ]2,10]mm du Gcm,b a été réalisée par DRX. Les résultats montrent que ces 3 échantillons contiennent majoritairement du quartz et de la calcite, ce qui explique les très faibles surfaces spécifiques mesurées (< 3 $m^2$ $g^{-1}$ pour le S-x, le Gcm,b [0,2]mm et le Gcm,b ]2,5]mm lavé et de 4.6 $m^2$ $g^{-1}$ pour les fines du Gcm,b ]2,10]mm). Le S-x, le Gcm,b [0,2]mm et le Gcm,b ]2,10]mm sont aussi composés de feldspaths dont l'albite (plagioclase sodique) et le microcline (feldspath potassique), et de minéraux argileux dont l'illite et/ou les micas (ces deux minéraux sont structurellement très proches et donc difficiles à distinguer l'un de l'autre), la smectite, la kaolinite et la chlorite. Les fines en surface des graviers du Gcm,b ]2,10]mm sont composées des mêmes phases minérales que celles identifiées pour le Gcm,b ]2,10]mm, exception faite de la kaolinite qui est absente et de l'antigorite présente dans de plus fortes teneurs (7%) dans ces fines. Egalement, elle contient beaucoup moins de calcite que le Gcm,b ]2,10]mm (16 vs 34%). Compte tenu des incertitudes de mesures sur la quantification des autres phases minérales, aucune autre différence minéralogique ne peut être établie.

Les observations au MEB couplées à l'EDS ont permis d'identifier des oxydes de fer dans le S-x, le Gcm,b [0,2] et le Gcm,b ]2,10]mm alors que les analyses DRX ne permettent pas leur identification et leur quantification, du fait des faibles teneurs rencontrées et du caractère amorphe d'une partie des oxydes. Les oxydes de fer identifiés à la surface du Gcm,b ]2,10]mm sont probablement constitutifs des fines recouvrant les graviers et notamment des encroûtements rougeâtres observés à la loupe binoculaire.

Les mesures de porosimétrie Hg ont montré que les graviers du Gcm,b ]2,10]mm sont non-poreux. Par conséquent, la nature minéralogique des fines du Gcm,b ]2,10]mm est probablement beaucoup plus révélatrice de la composition de l'interface réactive envers les pesticides que la minéralogie de l'échantillon brut du Gcm,b ]2,10]mm. Les différences de composition physico-chimique entre les sols et les matériaux fluvio-glaciaires laissent présager de l'existence de rétention très contrastée entre ces solides de la zone non saturée.

# *Partie C- Méthodologie pour l'étude et la compréhension des processus de transfert dans la zone non saturée*

Cette partie a pour objectif de présenter les outils expérimentaux, de modélisation et analytiques qui sont mis en œuvre pour caractériser la rétention et le transport du S-métolachlore (SMOC), du glyphosate ainsi que de leur(s) métabolite(s) ESA-métolachlore (MESA), OXA-métolachlore (MOXA) et AMPA dans les sols et les matériaux géologiques de la zone non saturée.

L'interprétation des résultats expérimentaux et de modélisation est intrinsèquement dépendante de la qualité des mesures analytiques effectuées. Les pesticides et leur(s) métabolite(s) sont dosés dans des matrices aqueuses spécifiques aux expérimentations en batch et en colonne qui diffèrent de celles pour lesquelles les protocoles analytiques de dosage ont été développés (eaux naturelles). Il est donc primordial de vérifier l'adéquation entre les méthodes analytiques et les matrices aqueuses issues des expérimentations. Les verrous analytiques ont été étudiés dans le **Chapitre 6** qui présente les étapes de validation des méthodes de dosage des pesticides pour les conditions expérimentales particulières de cette étude.

Les protocoles de sorption étant développés pour des sols (OCDE guideline 106, 2000), une adaptation à des matrices géologiques hétérogènes et de granulométrie grossière (>2mm) est un prérequis à l'étude. L'enjeu initial est de définir des protocoles expérimentaux semblables pour les sols et les matériaux géologiques afin de faciliter la comparaison et l'interprétation des résultats d'adsorption entre ces deux matrices solides. Les méthodologies d'étude en batch de l'adsorption des pesticides et de leurs métabolites sur les sols et des dépôts fluvio-glaciaires, ainsi que les stratégies d'analyse statistiques des données obtenues sont exposées dans le **Chapitre 7**.

Le **Chapitre 8** débute par la description du dispositif expérimental en colonne et des choix expérimentaux entrepris pour l'étude du transport réactif des pesticides et des métabolites dans les dépôts fluvio-glaciaires. Les conditions expérimentales sont définies de manière à se rapprocher autant que possible des conditions physico-chimiques *in situ* tout en maintenant une compatibilité avec les contraintes expérimentales au laboratoire. Les données de percolation en colonne font ensuite l'objet d'une modélisation 1D du transport réactif des pesticides. La stratégie de modélisation adoptée est décrite dans cette partie.

# *Chapitre 6. Méthodologie de mesure des concentrations et validation des outils analytiques*

Le protocole établi par l'OCDE (Guideline 106) sert de référence pour l'étude de l'adsorption des pesticides dans les sols. Un coefficient de détermination entre les phases solide et liquide est calculé à l'issue des expérimentations en batch de l'adsorption. Les concentrations en pesticides sont dosées dans la phase liquide, soit par des techniques chromatographiques qui peuvent être couplées à de la spectrométrie de masse, de la détection fluorescence ou UV, soit par comptage à scintillation liquide lorsque des substances radioactives sont utilisées. Les substances radioactives communément utilisées sont des molécules marquées au $^{14}C$. Cette méthode d'étude permet la réalisation d'analyses précises, rapides et peu coûteuses à partir de faibles concentrations de pesticides en solution. Elle nécessite en prérequis de disposer sur le marché de la molécule d'intérêt marquée au $^{14}C$, ce qui n'est pas toujours le cas notamment pour certains métabolites. Le comptage radioactif fournit une valeur globale dans l'échantillon, ce qui constitue la limite de cette méthode d'analyse. Il n'est donc pas possible d'obtenir une mesure simultanée de l'adsorption de plusieurs molécules marquées au $^{14}C$ dans un même échantillon. La mesure d'adsorption n'est possible que pour une molécule radioactive par échantillon. Les effets de compétition entre pesticides et/ou métabolites ne peuvent donc pas être étudiés par cette technique. Les récentes avancées analytiques permettent à partir d'un seul échantillon d'eau le dosage de plusieurs molécules organiques simultanément, et notamment par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (Togola et al. 2014 ; Amalric et al. 2013). Le volume d'échantillon nécessaire peut être réduit à quelques millilitres en procédant à une extraction sur phase solide (SPE) en ligne. Les limites de quantification sont certes plus élevées que par comptage à scintillation liquide mais permet une analyse multi-molécules.

Ce chapitre présente les méthodologies d'analyses utilisées pour le dosage du glyphosate, de l'AMPA, du S-métolachlore, de l'ESA-métolachlore et de l'OXA-métolachlore en solution. Les analyses ont été faites par comptage à scintillation liquide lorsque la molécule $^{14}C$ était disponible et par défaut en chromatographie couplée à la spectrométrie de masse (UPLC-MSMS).

## *1. Substances et produits chimiques*

Les produits purs sous forme solide ont été achetés chez Dr Ehrenstorfer (Augsburg, Germany) pour le S-métolachlore (pureté ≥ 99.5%) et chez Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany) pour l'ESA-métolachlore (pureté ≥ 96.2%) et l'OXA-métolachlore (pureté ≥ 97.9%). Le chlorure de calcium déshydraté ($CaCl_2$) (pureté ≥ 98%) a été acheté chez Merck.

Les solutions stock standard de SMOC, MESA et MOXA (500 mg $L^{-1}$) ont été préparées dans du méthanol par pesée et conservées à -18 °C. Les solutions utilisées pour doper les batchs ont été préparées à partir de ces solutions stock, dans une solution aqueuse de $CaCl_2$ avec de l'eau ultrapure

(MilliQ® Merck Millipore), puis ont été stockées à 4 °C. Les concentrations en S-métolachlore, ESA-métolachlore et OXA-métolachlore dans les surnageants ont été analysées par UPLC-MSMS.

## *2. Analyse du glyphosate par comptage à scintillation liquide (LSC)*

### 2.1. Echantillons analysés

L'analyse des concentrations en pesticides dans les surnageants des batchs par comptage en scintillation liquide présente l'avantage d'être une mesure rapide et peu coûteuse, particulièrement appréciable dans le cas d'expérimentations réalisées avec un large nombre d'échantillons.

Pour ces raisons, cette technique analytique a été utilisée lors des expérimentations en batch de l'adsorption du glyphosate sur les sols, à partir de la molécule marquée au $^{14}C$ (phosphonomethyl-$^{14}C$, activité spécifique 4.87 MBq $mg^{-1}$, pureté chimique >95.7%) (Izotop). La concentration en glyphosate dans les surnageants est quantifiée à partir d'un comptage de la radioactivité en solution par scintillation liquide.

A l'issue des expérimentations en batch, le surnageant est récupéré après centrifugation et filtration. Un volume de 2mL est mélangé avec 18 mL de liquide scintillant (Aquasafe, Zinnser Analytic). Les tubes d'essai sont placés au réfrigérateur pendant au minimum 2h, puis la solution est placée dans un compteur à scintillation liquide pour le comptage. La différence entre l'activité initiale (Bq $mL^{-1}$) et l'activité dosée dans le surnageant après agitation (Bq $mL^{-1}$) permet ainsi de calculer le pourcentage d'adsorption du glyphosate et sa concentration en solution après adsorption. Cette technique d'analyse présente un gain de temps considérable en comparaison avec un dosage en chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse. Elle a été utilisée pour deux séries d'expérimentations présentant un nombre important d'échantillons : i) pour caractériser les cinétiques d'adsorption du glyphosate sur les 3 sols Al6, Po et Sa3 pour 6 pas de temps différents (de 8 à 48h) en triplicat et ii) pour mesurer les isothermes d'adsorption du glyphosate sur 17 sols différents à partir de 6 concentrations initiales en solution (de 0.05 à 5 mg $L^{-1}$) en triplicat.

### 2.2. Principe du comptage par scintillation liquide

Le comptage à scintillation liquide repose sur la mesure de la radioactivité en solution attribuée à la présence d'une molécule marquée, dans notre cas le $^{14}C$-glyphosate. Le compteur à scintillation liquide (Packard Tricarb® 2300TR) mesure le nombre de coups par minute (cpm) correspondant aux impulsions électriques reçues par une anode collectrice. Une équivalence en désintégrations par minute (dpm) du rayonnement bêta correspondant est ensuite établie. Le rendement de comptage de l'appareil est calculé régulièrement après passage d'un étalon $^{14}C$ et conversion des cpm en dpm. Ce calcul issu d'une conversion automatique du compteur peut être très simplement vérifié et contrôlé par

comptage d'une ou plusieurs solutions de glyphosate de radioactivité connue préparées dans les mêmes conditions que les échantillons.

### 2.3. Gamme d'étalonnage dans la matrice $CaCl_2$

La conversion entre les valeurs en cpm comptées par le compteur à scintillation et les activités en dpm a été vérifiée pour une gamme d'étalonnage préparée à partir de 6 solutions radioactives. Ces solutions sont composées d'un mélange glyphosate froid (non-marqué) et chaud (marqué au $^{14}C$) dans la solution de $CaCl_2$ à 0.01M. Les activités testées correspondent à celles dosées dans les surnageants des batchs d'adsorption et sont les suivantes : 0 ; 60 ; 100 ; 300 ; 600 ; 3000 et 6000 dpm $mL^{-1}$. Les valeurs comptées en coups par minutes sont représentées en fonction des activités théoriques et mesurées en dpm $mL^{-1}$ (Figure 6.1). Les deux courbes théorique et mesurée sont linéaires et superposées attestant d'un étalonnage correct du compteur à scintillation dans la gamme d'activité testée. Ce résultat exclue par ailleurs un effet matrice dû à la présence $CaCl_2$ dans les échantillons.

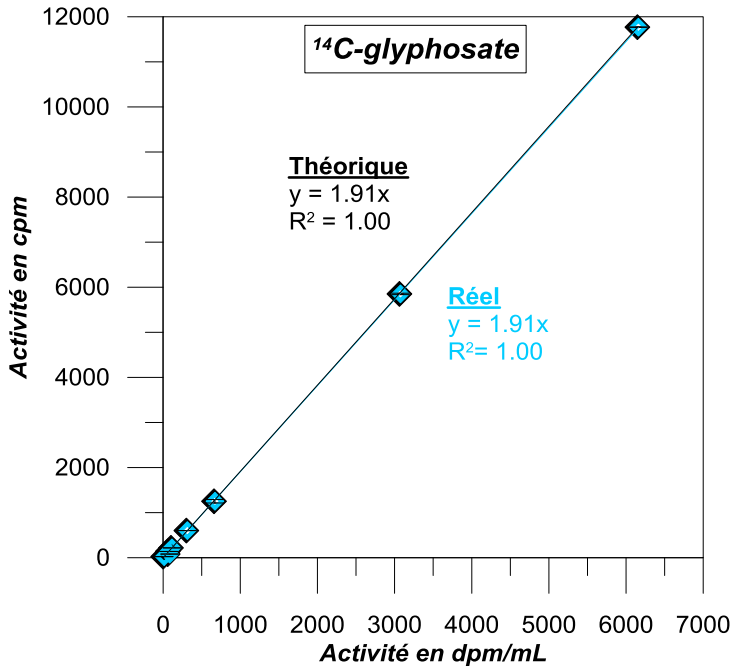



**Figure 6.1 Courbe d'étalonnage théorique et points observés des activités du glyphosate $^{14}C$ (dpm/mL) du scintillateur liquide. Chaque point de mesure est réalisé en triplicat.**

Les rendements moyens de comptage, calculés comme le ratio entre l'activité réelle et théorique, sont compris entre 97.7% et 101.8%. Le bruit de fond de comptage dans 20 mL de liquide scintillant est très faible, autour de 25 dpm.

### 2.4. Effet du ratio volumique échantillon / liquide à scintillation sur le comptage de la radioactivité

Le liquide à scintillation est introduit en excès du volume d'échantillon dans les fioles à scintillation de 20mL. Classiquement, 2mL d'échantillon sont mélangés avec 18 mL de liquide scintillant pour remplir complètement la fiole de comptage. La radioactivité d'une solution mélange de glyphosate chaud/froid (60 dpm $mL^{-1}$) préparée dans du $CaCl_2$ 0.01M est comptée pour deux ratios volumiques liquide à scintillation / échantillon : un ratio de 9 et de 18. Les résultats du comptage montrent que le rendement de comptage de la radioactivité est identique quel que soit le ratio volumique liquide à scintillation / échantillon utilisé (Table 6.1).

**Table 6.1 Rendement de comptage de la radioactivité en $^{14}$C-glyphosate à partir de comptage pour deux ratios solution glyphosate / liquide à scintillation différents (n=3)**

| Solution glyphosate (ml) | Liquide scintillant (ml) | Rendement moyen (%) | Ecart type (%) |
|---|---|---|---|
| 2 | 18 | 98.0 | 0.5 |
| 1 | 18 | 97.7 | 1.4 |

### 2.5. Effet du ratio volumique glyphosate froid/ glyphosate chaud sur le comptage de la radioactivité

L'utilisation d'une solution mélange entre pesticide marqué (chaud) et non marqué (froid) dans les batchs d'adsorption repose sur l'hypothèse que les deux isotopes présentent des propriétés d'adsorption similaires sur les matrices solides. Afin de vérifier cette règle préétablie, l'adsorption du glyphosate (0.01 mg $L^{-1}$) est évaluée sur le sol Al6 à partir de deux solutions de dopage ; l'une avec du glyphosate $^{14}$C seul (A) et l'autre à partir d'un mélange de glyphosate $^{14}$C et $^{12}$C (B). Les deux modalités sont réalisées en triplicat et dans les mêmes conditions d'agitation : obscurité, agitation 24h, 20°C. Les résultats de comptage de la radioactivité dans les surnageants révèlent une adsorption identique du glyphosate pour les deux solutions utilisées avec des valeurs moyennes de $K_d$ de 220.2 et 220.7 L $kg^{-1}$ (Table 6.2). Les isotopes $^{12}$C et $^{14}$C du glyphosate s'adsorbent donc de façon identique dans le sol Al6.

**Table 6.2 Comparaison de l'adsorption du glyphosate (0.01 mg/L) pour une solution contenant du $^{14}$C-glyphosate seul (A) ou an mélange avec du $^{12}$C-glyphosate (B) sur le sol Al6. Moyenne des triplicats.**

| Modalités | Activité initiale (dpm $mL^{-1}$) | Moyenne activité finale (n=3) (dpm $mL^{-1}$) | Moyenne $K_d$ (n=3) (L $kg^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| A | 64753 | 1421 | 220.2 |
| B | 944 | 20.6 | 220.7 |

## *3. Analyse par chromatographie liquide couplée à de la spectrométrie de masse (UPLC-MSMS)*

L'approche analytique par chromatographie liquide (Waters UPLC system) couplée à un spectromètre de masse à détecteur triple quadripôle (Waters Quattro-Premier SE/Q) est utilisée dans le cas où les molécules ne sont pas disponibles sous leur forme $^{14}C$. C'est le cas de l'AMPA qui n'est pas commercialisé sous la forme marquée $^{14}C$, et du S-métolachlore, de l'ESA-métolachlore et de l'OXA-métolachlore qui eux ne sont pas disponibles au laboratoire. Dans le cas d'une utilisation simultanée du glyphosate et de l'AMPA en solution (pour les percolations en colonne notamment), le glyphosate a été utilisé sous sa forme non marquée et sa concentration dosée en UPLC-MSMS.

Développées pour des eaux naturelles, il est nécessaire de valider les méthodes analytiques des substances pour les matrices aqueuses des batchs et des colonnes. Des interférences spécifiques à l'analyse sont créées par le phénomène de complexation du glyphosate et de l'AMPA avec les cations en solution (Freuze et al. 2007). Dans le protocole d'analyse dans les eaux naturelles, un agent décomplexant, l'EDTA (éthylène diamine tétraacétique), est ajouté en solution. Il demeure néanmoins pertinent de vérifier l'effet de ce réactif sur la quantification des composés pour les solutions des batchs et des colonnes riches en ions calcium, et donc l'adéquation du protocole d'analyse à nos échantillons.

### 3.1. Analyse du glyphosate et de l'AMPA dans les eaux

#### *3.1.1. Principe du dosage du glyphosate et de l'AMPA*

Le dosage du glyphosate et de l'AMPA en UPLC-MSMS est réalisé suivant une méthode analytique interne propre au BRGM et accréditée par le COFRAC basée sur la norme française NF ISO 21458. Une étape de dérivation des 2 molécules est nécessaire préalablement au dosage afin de réduire leur polarité et d'augmenter la rétention des composés lors de la séparation sur une colonne chromatographique à polarité de phases inversée. La dérivation se fait par fixation du FMOC-Cl (9-Fluorenylmethoxycarbonyl chloride) sur la fonction amine des molécules de glyphosate et d'AMPA (Figure 6.2). La réaction est possible uniquement à pH basique, aussi, un tampon borate (tétraborate de sodium) est ajouté dans les échantillons au préalable. Les complexes entre les cations bivalents en solution et le glyphosate ou l'AMPA sont libérés par ajout d'EDTA (éthylène diamine tétraacétique). Après une nuit d'agitation des échantillons en présence du FMOC, à l'obscurité, la dérivation est arrêtée par acidification du milieu (HCl). L'excès de FMOC-Cl et les produits de réaction (FMOC-OH) qui précipitent en solution sont éliminés par filtration à 0,2µm de l'extrait dérivé. Après extraction en ligne, le glyphosate et l'AMPA sont analysés en UPLC-MSMS. Les composés marqués ($^{13}C$) sont utilisés comme étalons internes et sont ajoutés dans les échantillons avant la dérivation. Les

quantifications du glyphosate et de l'AMPA sont ainsi réalisées par dilution isotopique (étalonnage interne avec correction par les molécules marquées), qui permet de compenser la variabilité de la procédure analytique depuis l'extraction.

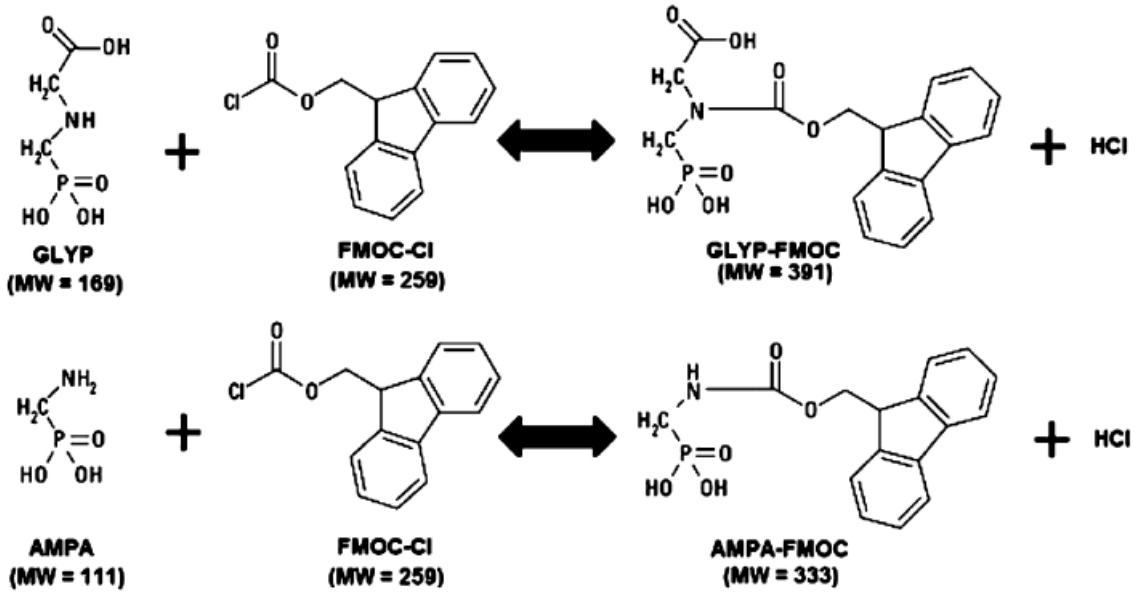



**Figure 6.2 Structures chimiques du glyphosate et de l'AMPA, et réaction de dérivation avec le FMOC-Cl (MW : poids moléculaire), d'après Bernal et al. (2012).**

### *3.1.2. Choix de la matrice pour l'étalonnage extrait*

Dans la méthode analytique développée pour l'analyse du glyphosate et de l'AMPA dans les eaux, la gamme d'étalonnage est réalisée dans l'eau de source Volvic®, peu chargée en cations bivalents. Le protocole d'analyse est valable pour des échantillons d'eau comportant une dureté inférieure à 300°F. Les expérimentations en batch et en colonne sont effectuées dans une solution chargée en ions calcium ($CaCl_2$ 0.01M), mais qui présente une dureté inférieure à la dureté maximale autorisée (300°F).

La validation du protocole d'analyse a été effectuée par dopage de la solution de $CaCl_2$ (0.01M) à 8 concentrations différentes entre 0 et 750 ng $L^{-1}$. Après dérivation et analyse, ces échantillons ont été retraités par la gamme d'étalonnage Volvic® établie entre 0 et 750 ng $L^{-1}$. Les quantifications dans la solution de $CaCl_2$ sont similaires aux points de quantification de la gamme Volvic® (Figure 6.3). D'autre part, les points de concentrations mesurées dans la solution de CaCl2 sont alignés sur une droite entre 0 et 750 ng $L^{-1}$. Par conséquent, l'étalonnage du glyphosate et de l'AMPA est validé dans la solution aqueuse de $CaCl_2$ (0.01M). Il sera réalisé dans cette solution aqueuse plutôt que dans l'eau de source Volvic® pour la quantification du glyphosate et de l'AMPA à l'issue des expérimentations. La limite de quantification validée dans l'eau Volvic®, 50 ng $L^{-1}$, est considérée identique dans la solution de $CaCl_2$.

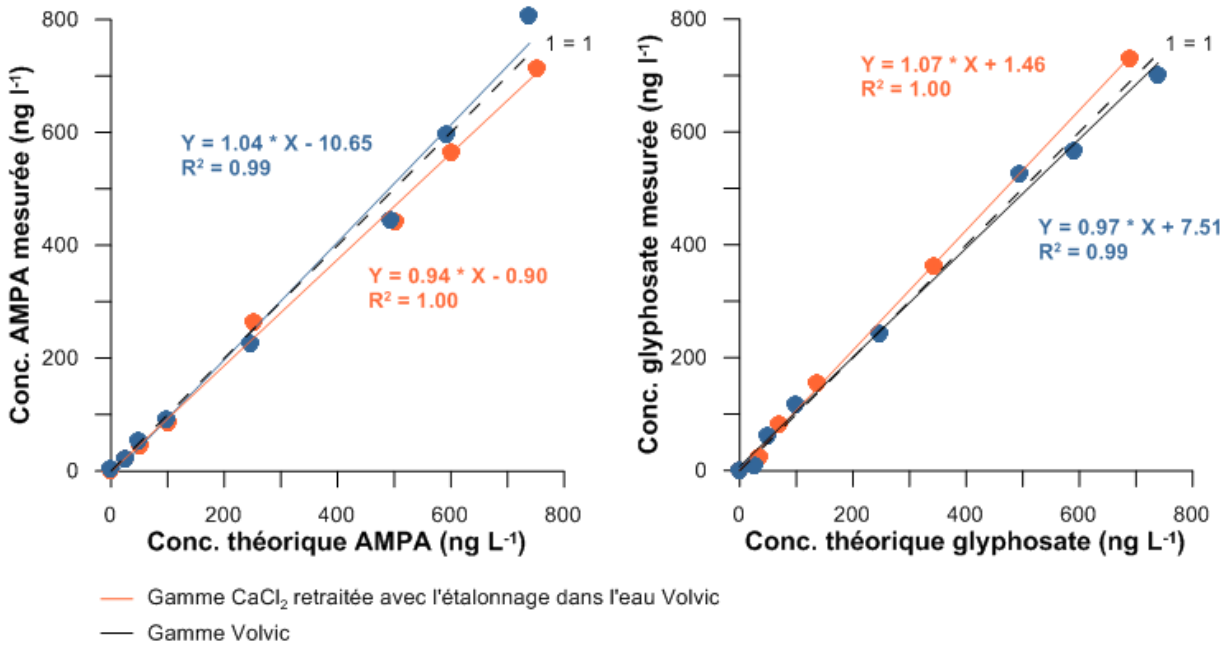



**Figure 6.3 Comparaison de la gamme d'étalonnage de l'eau de source Volvic® aux points de concentrations mesurés dans la solution aqueuse de $CaCl_2$ (0.01M).**

### *3.1.3. Impact des matrices étudiées sur le rendement d'analyse*

Le protocole d'analyse est établi pour des eaux naturelles or les matrices étudiées ici sont des solutions de $CaCl_2$ ayant été en contact avec les solides de la zone non saturée dans les expériences d'adsorption en batch ou de percolation en colonne. Un enrichissement en cations des surnageants batch et percolats colonne après contact avec les solides de la zone non saturée pourrait entraîner des perturbations analytiques en interférant notamment lors de l'étape de dérivation au FMOC-Cl. Après avoir vérifié que la dureté des échantillons est inférieure à 300°F, un test de rendement de dosage du glyphosate et de l'AMPA dans des surnageants de sols ou de dépôts fluvio-glaciaires a été effectuée.

Après agitation d'une solution aqueuse de $CaCl_2$ (0.01M) avec les 4 sols RP, Al6, SPdt et Po et 2 dépôts fluvio-glaciaires (Sx [0,2]mm et Gcm,b [0,2]mm) (24h à 20°C et à l'obscurité), les surnageants sont centrifugés et filtrés à 0.2µm (acétate de cellulose). Ils sont ensuite dopés en glyphosate et AMPA pour tester deux concentrations en solution, 100 et 500 ng $L^{-1}$. Les tests ont été réalisés en triplicat.

Pour chaque molécule et chaque matrice, le rendement de dosage est calculé comme le ratio entre la concentration théorique en solution après dopage et la concentration mesurée analytiquement suivant le protocole décrit précédemment. Les rendements analytiques moyens sont compris entre 101 et 120% pour l'AMPA, et entre 93 et 108% pour le glyphosate (Figure 6.4). Ces résultats valident l'utilisation de cette technique analytique pour le dosage du glyphosate et de l'AMPA dans les

solutions ayant été mises en contact avec les solides de la zone non saturée, que ce soit des sols ou des dépôts fluvio-glaciaires.

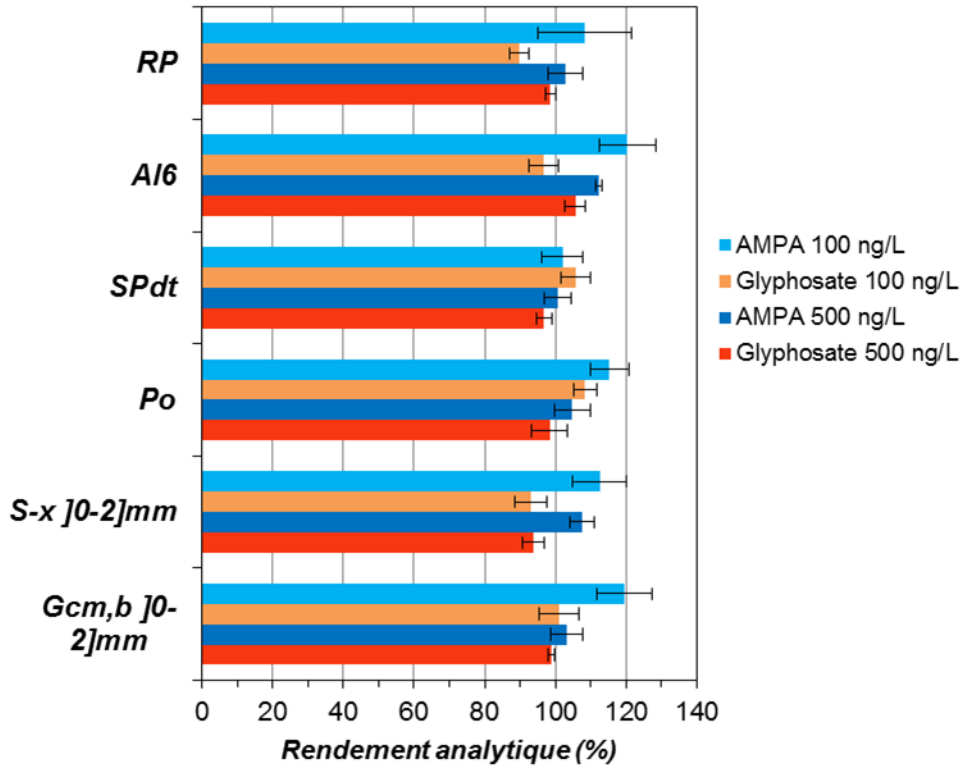



**Figure 6.4 Rendement analytique du dosage du glyphosate et de l'AMPA dans les surnageants de sols (RP, Al6, SPdt et Po) et lithofaciès sable (S-x) et bimodal (Gcm,b) de la zone non saturée. Protocole d'analyse SPE en ligne / UPLC-MSMS sur échantillons dérivés au FMOC-Cl**

## 3.2. Analyse du métolachlore et des métabolites ESA et OXA dans les eaux

### *3.2.1. Protocoles analytiques*

La technique de dosage repose sur une extraction en ligne avec une cartouche SPE (Oasis HLB-Column 25µm) suivie d'une séparation chromatrographique avec une colonne Waters Acquity UPLC BEH C18 column (2.1 mm x 150mm, particle size 1.7 µm). Deux protocoles analytiques sont utilisés ; un premier pour le métolachlore, molécule neutre, et un second pour les métabolites, molécules acides. Le mecoprop-d3 et la simazine-d10 sont utilisés comme standard interne pour la quantification des métabolites et du métolachlore respectivement. La gamme d'étalonnage est établie entre 0 et 5000 ng $L^{-1}$ pour le métolachlore et 0 et 10 000 ng $L^{-1}$ pour l'ESA et l'OXA-métolachlore. Les limites de quantification sont de 25 ng $L^{-1}$ pour le métolachlore et de 50 ng $L^{-1}$ pour les métabolites MESA et MOXA. Ces deux méthodes analytiques développées au BRGM sont décrites avec précision dans Amalric et al. (2013) pour le cas d'extraction off-line.

### 3.2.2. *Etape de validation de l'étalonnage du métolachlore et de ses métabolites dans une solution aqueuse de CaCl2 (0.01M)*

Les protocoles analytiques de dosage du métolachlore et de ses métabolites MESA et MOXA ont été développés pour des étalonnages dans de l'eau de source (Château d'eau®). De la même manière que pour le glyphosate et l'AMPA, l'adéquation du protocole de dosage du métolachlore et de ses métabolites avec les solutions aqueuses de $CaCl_2$ des batchs et des colonnes est vérifiée.

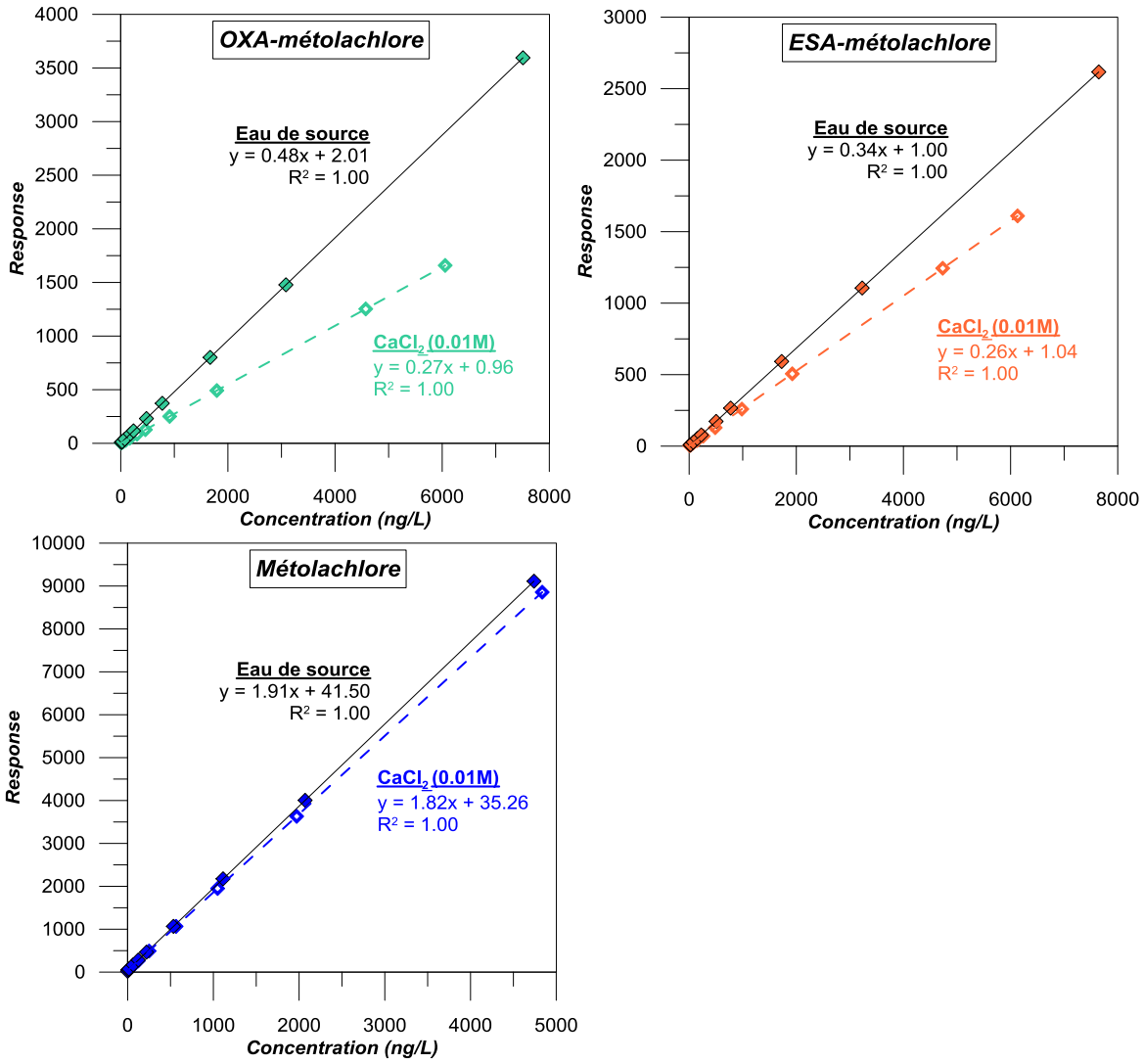



**Figure 6.5 Comparaisons des gammes OXA-métolachlore, ESA-métolachlore et métolachlore réalisées dans l'eau de source (Château d'eau®) et dans la solution aqueuse de $CaCl_2$ 0.01M**

Deux gammes d'étalonnage sont réalisées pour des concentrations théoriques entre 0 et 5 000 ng $L^{-1}$ : l'une dans l'eau de source Château d'eau® et l'autre dans une solution aqueuse de $CaCl_2$ (0.01M). Les gammes obtenues qui représentent le signal de quantification obtenu (Response) en fonction de la concentration, sont linéaires pour les 3 molécules dans les deux solvants testés (Figure 6.5). Le dosage du métolachlore, de l'ESA-métolachlore et de l'OXA-métolachlore est donc réalisable dans des échantillons aqueux chargés en chlorure de calcium. Aucune interférence sur la linéarité de la gamme n'est observée.

A même concentration, les « response » de la gamme « $CaCl_2$ » sont inférieures à ceux de la gamme « eau de source » pour le MESA et le MOXA, alors qu'ils sont similaires pour le métolachlore. Le $CaCl_2$ ne semble donc pas interférer sur le signal émis pour la quantification du métolachlore alors qu'il engendre une variation du signal de quantification du MESA et du MOXA. Il apparaît donc nécessaire de préparer une gamme dans la solution de $CaCl_2$ à 0.01M pour chaque série d'analyses MESA et MOXA faites dans les surnageants des batchs ou dans les percolats colonne. Pour homogénéiser les conditions d'analyses entre la molécule mère et ses métabolites, toutes les gammes ont été préparées dans une solution aqueuse de $CaCl_2$ (0.01M) à la suite de ce test.

# *Chapitre 7. Stratégie expérimentale de l'étude en batch de l'adsorption des pesticides sur les matériaux de la zone non saturée*

Le protocole d'étude de l'adsorption en batch des pesticides dans les sols est basé sur une méthode normalisée (OCDE, Guideline 106, 2000). Il est défini pour l'étude de l'adsorption sur la fraction fine des sols, inférieure à 2mm, considérée comme la plus réactive. Il peut être étendu à d'autres matrices solides de granulométrie inférieure à 2mm, comme des argiles par exemple. Mais son application à des matrices hétérogènes comportant une distribution granulométrique large, comme le Gcm,b ]2,10]mm, est peu adaptée. Cependant, l'adsorption des pesticides et de leurs métabolites ne peut pas uniquement être étudiée sur la fraction [0,2] mm du Gcm,b ; cette fraction ne correspond qu'à 20% de la répartition granulométrique massique totale du Gcm,b (Figure 4.5a) et l'étude de l'adsorption sur cette seule fraction ne serait que peu représentative.

Par conséquent, une adaptation du protocole en batch d'adsorption des pesticides et métabolites doit être réalisée pour répondre à la contrainte expérimentale engendrée par l'étude de la fraction ]2,10]mm Gcm,b. Cette fraction est composée de graviers de minéralogie très variée. L'hétérogénéité pétrographique du Gcm,b engendre un questionnement sur la masse d'échantillon nécessaire à l'obtention d'une prise d'essai représentative de l'échantillon globale. Les contraintes liées à l'expérimentation au laboratoire limitent les masses de solides (prise d'essai) et les volumes de solution possibles à utiliser.

Ainsi, une étude préliminaire est nécessaire au dimensionnement des adsorptions en batch sur la fraction ]2,10]mm du Gcm,b, mais aussi plus globalement aux deux autres fractions fines des solides fluvio-glaciaires (S-x et la fraction [0,2]mm du Gcm,b) et aux sols. Cette étape permettra de déterminer notamment la masse de solide et le ratio liquide/solide à utiliser.

## *1. Méthodologie de l'étude d'adsorption en batch*

### 1.1. Principe

Une masse connue de solide (sol ou dépôt fluvio-glaciaire) est agitée avec une solution aqueuse de $CaCl_2$ à 0.01M avant l'adsorption, pendant 16h. Cette étape permet d'équilibrer chimiquement les échanges entre la matrice solide et la solution et d'assurer une humidification homogène du solide. La suspension de sol est ensuite dopée avec la solution stock contenant le pesticide ou le métabolite. La solution stock est préparée dans une solution aqueuse de $CaCl_2$ à 0.01M et le volume ajouté dans les tubes représente $1/10^{ème}$ du volume final. La concentration dans les surnageants est donc 10 fois inférieure à la concentration de la solution stock. Les suspensions sont agitées avec un agitateur rotatif tête bêche puis sont centrifugées (3000 rpm, 30min). Les surnageants sont récupérés et filtrés à 0.2µm

(acétate de cellulose) et enfin analysés pour déterminer leur concentration en pesticide/métabolite. La différence de concentration avant et après agitation est attribuée à l'adsorption du pesticide/métabolite sur le sol ou le dépôt fluvio-glaciaire.

### 1.2. Cinétique d'adsorption

Dans un premier temps, les adsorptions sont mesurées à différents pas de temps, entre 1h et 120h suivant le solide et la molécule considérés, afin de déterminer le temps d'équilibre, c'est-à-dire le temps à partir duquel l'adsorption est considérée comme invariante au cours du temps. La concentration initiale est de 1 mg $L^{-1}$ et l'adsorption est mesurée dans des tubes séparés pour chaque pas de temps. La courbe de variation des quantités adsorbées en fonction du temps reflète la cinétique d'adsorption de la substance sur le solide.

Pour les sols, les cinétiques d'adsorption du SMOC, du MESA et du MOXA sont étudiées sur le sol n°14 (Sa3) choisi comme référence et représentatif des 17 sols prélevés (basé sur les valeurs de pH et les teneurs en matière organique et en argile). La cinétique d'adsorption du glyphosate est étudiée sur le sols n°14 mais aussi sur deux sols supplémentaires les sols n°4 (Al6) et n°11 (Po). Pour les solides fluvio-glaciaires, les cinétiques d'adsorption de chacune de 5 molécules sont étudiées sur les trois solides S-x, Gcm,b [0,2]mm et Gcm,b ]2,10]mm.

Les cinétiques d'adsorption sont modélisées par des équations de pseudo-premier ordre (Lagergren 1989) (Eq. 9) et de pseudo-second ordre (Blanchard et al. 1984) (Eq. 10). Ces modèles décrivent des réactions chimiques de surface. Dans le modèle cinétique de pseudo-premier ordre, la réaction est effectuée sur un seul type de site d'adsorption alors que le modèle cinétique de pseudo-second ordre tient compte à la fois de sites d'adsorption très réactifs avec une fixation rapide des solutés et de sites d'adsorption de faible énergie avec une fixation lente des solutés.

$$\ln(Q_e - Q_t) = lnQ_e - k_1 t \quad \text{(Eq. 9)}$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad \text{(Eq. 10)}$$

Avec $Q_e$ la quantité de pesticide adsorbée sur le sol à l'équilibre (mg $kg^{-1}$), $Q_t$ la quantité de pesticide adsorbée sur le sol au temps t (mg $kg^{-1}$) et $k_1$ et $k_2$ les coefficients de pseudo-premier ordre ($h^{-1}$) et pseudo-second ordre (g $mg^{-1}$ $h^{-1}$) respectivement.

La qualité de l'ajustement cinétique est mesurée par le coefficient de détermination ($R^2$) et par la somme des carrés totaux des résidus (SCT). La valeur du SCT mesure le degré d'adéquation entre les valeurs calculées par le modèle et les valeurs expérimentales :

$$SCT = \frac{1}{n}\sum_{t=1}^{n}(x_{s,t} - x_{o,t})^2 \quad \text{(Eq. 11)}$$

Avec n, le nombre total d'intervalles de temps, $x_{s,t}$, la valeur calculée à l'intervalle de temps $t$, et $x_{o,t}$, la valeur expérimentale observée à l'intervalle de temps $t$.

### 1.3. Adsorption à l'équilibre

Les isothermes d'adsorption à l'équilibre sont étudiés à partir de 6 concentrations différentes en solution 0.05, 0.2, 0.5, 1.0, 3.0 et 5.0 mg $L^{-1}$ pour chaque molécule et en triplicat.

L'isotherme d'adsorption est obtenu par la relation entre la quantité adsorbée à l'équilibre par masse de solide ($Q_e$, mg $kg^{-1}$) et la concentration en solution à l'équilibre ($C_e$, mg $L^{-1}$) selon l'équation de Freundlich :

$$Q_e = K_f \ C_e^{1/nf} \quad \text{(Eq. 12)}$$

Avec $K_f$ [mg $kg^{-1}$(L $mg^{-1}$)$^{-nf}$] et $1/n_f$ [-] les coefficients d'adsorption de Freundlich.

Dans certains cas, l'adsorption n'est mesurée que pour une seule concentration en solution de 1 mg $L^{-1}$. Elle est alors exprimée par un coefficient de distribution $K_d$ (L $kg^{-1}$) aussi appelé coefficient de partition, calculé comme le ratio entre la quantité adsorbée sur le solide (mg $kg^{-1}$) et la quantité restante en solution (mg $L^{-1}$) après agitation à l'équilibre :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad \text{(Eq. 13)}$$

Le pH expérimental, $pH_{CaCl2}$, est mesuré dans les surnageants des batch avec une microélectrode à pH (Inlab Flex-Micro).

### 1.4. Analyse statistique des données d'adsorption

#### *1.4.1. Règles de pédotransfert*

Les variations des coefficients $K_f$ ou $K_d$ des composés sont étudiées au regard des propriétés physico-chimiques des 17 sols de surface via une analyse statistique (XLStat, Excel 5.0).

Pour le S-métolachlore, l'ESA-métolachlore et l'OXA-métolachlore, une matrice de corrélation de Pearson a été utilisée afin de déterminer les facteurs clés de l'adsorption. Les corrélations sont étudiées pour un niveau de significativité de 0.05.

Pour le glyphosate et l'AMPA, des règles de pédotransfert ont été établies à partir de régressions multiples linéaire et non-linéaire (XLStat, Excel 5.0). Les $K_f$ mesurés expérimentalement sont comparés aux $K_f$ prédits par ces régressions. L'ensemble des variables explicatives (propriétés physico-chimiques des sols) a été intégré dans l'analyse, puis les variables non significatives sont exclues au fur et à mesure de la régression. L'objectif de cette approche itérative est de définir le modèle le plus simple, basé sur un minimum de variables explicatives, qui permet d'obtenir une

prédiction précise des constantes d'adsorption $K_f$. L'effet des différentes variables explicatives sur la précision du modèle a été évalué par la méthode des moindres carrés ($R^2$) et à partir de différentes combinaisons de variables. La colinéarité des variables explicatives a été mesurée à partir du VIF (Variance Inflation Factor) qui est égal à l'inverse de la tolérance [ $1/(1-R^2)$ ].

### *1.4.2. Analyse de variance sur les échantillons fluvio-glaciaires*

Une analyse statistique a été employée pour déterminer si les coefficients de distribution ($K_d$) (triplicat) à l'équilibre des 5 molécules diffèrent significativement selon la nature des solides fluvioglaciaires. Pour ce faire, une analyse de variance (« analysis of variance », ANOVA) à 1 facteur et de type III (répétitions) a été réalisée pour chacune des molécules (XLStat, Excel 5.0). L'analyse de variance utilise le même cadre conceptuel que la régression linéaire. La différence principale vient de la nature des variables explicatives : au lieu d'être quantitatives, elles sont ici qualitatives. L'application de l'ANOVA a pour but de vérifier si les paramètres correspondant aux différentes modalités d'un facteur sont significativement différents ou non. Dans notre cas, le but est de savoir, par molécule, si le substrat fluvio-glaciaire a un effet significatif et différent sur les valeurs de $K_d$.

Le test de F a été utilisé dans un premier temps afin de détecter les valeurs de $K_d$ sont significativement différentes entre au moins deux solides fluvio-glaciaires. Un test spécifique a ensuite été mené, le test de Tukey HSD (Honestly Significantly Different) qui est un test post-hoc (ou test de comparaisons multiples). Il a été utilisé dans le but de distinguer parmi les substrats fluvio-glaciaires lesquels présentent des valeurs de $K_d$ significativement différentes.

## *2. Optimisation des conditions expérimentales*

### 2.1. Matériel utilisé

La valeur d'adsorption peut être surestimée dans le cas où la substance étudiée s'adsorberait sur le matériel expérimental (tubes, filtres, seringues, …). Le glyphosate et l'AMPA s'adsorbe à la surface de la verrerie, aussi des tubes en plastiques sont utilisés dans les protocoles d'analyse du glyphosate et de l'AMPA dans les eaux (NF ISO 21458 :2009).

Des tubes en polystyrène à usage unique sont utilisés dans cette étude. L'absence d'interactions avec les pesticides et métabolites est vérifiée, en agitant pendant 24h une solution aqueuse de $CaCl_2$ (0.01M) dopée soit en glyphosate, S-métolachlore (SMOC), ESA-métolachlore (MESA) ou OXA-métolachlore (MOXA) à 1 mg $L^{-1}$ dans ces tubes (triplicat, avec un agitateur tête-bêche, à l'obscurité, et à 20°C). Le taux de récupération, calculés comme la variation entre la concentration dosée après

agitation et la concentration initiale (UPLC-MSMS), est proche de 100% pour les 4 molécules (Figure 7.1). Ces tubes en plastiques sont donc inertes envers le SMOC, le MESA, le MOXA et le glyphosate.

L'effet de la filtration sur les taux de récupération des molécules est aussi testé. Chaque solution aqueuse de pesticide ou métabolite est filtrée dans des filtres seringues en acétate de cellulose (0.2µm) et sur des seringues plastiques (polyéthylène). Les taux de récupération des molécules sont proches de 100% attestant de l'absence d'adsorption des molécules sur le dispositif de filtration (Figure 7.2). Le cas du MOXA reflète des taux de récupération légèrement inférieurs à 100% mais supérieurs à 90%. La variation de concentrations avant et après filtration étant non-significativement différente de l'incertitude analytique de dosage, aucune adsorption du MOXA sur le matériel de filtration ne peut être affirmée.

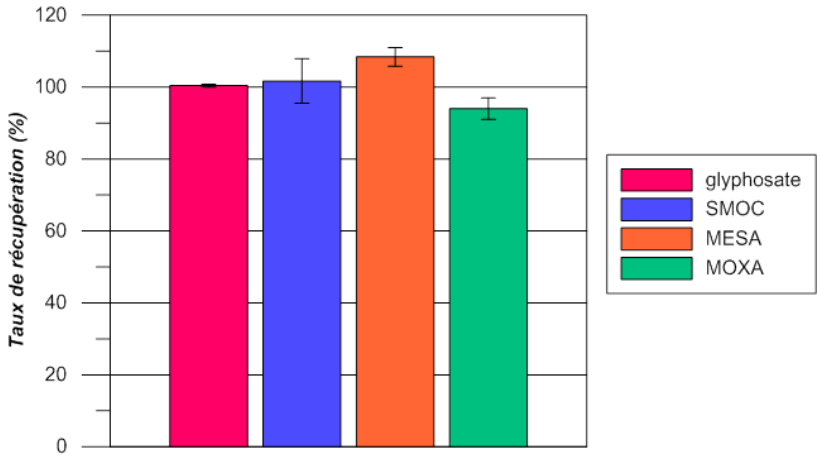



**Figure 7.1 Taux de récupération des concentrations en glyphosate, S-métolachlore (SMOC), ESA-métolachlore (MESA) et OXA-métolachlore (MOXA) après 24h d'agitation dans des tubes en polystyrène. Valeur moyenne et écart type (triplicat).**

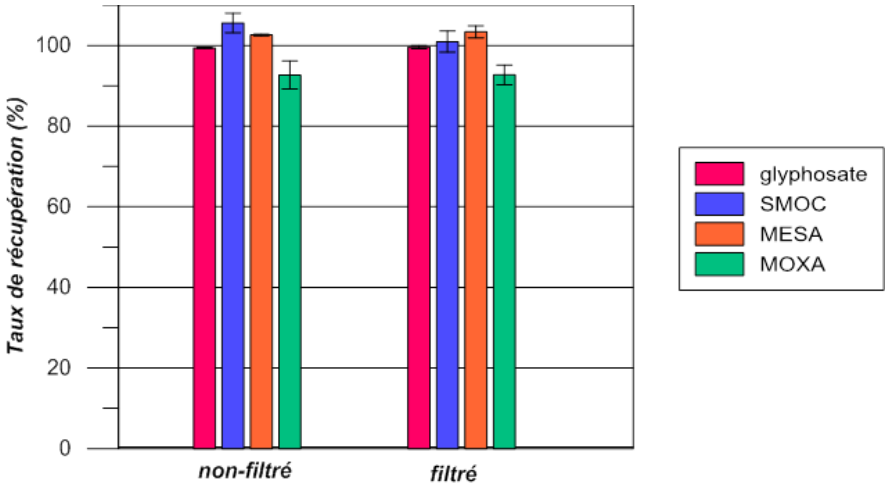



**Figure 7.2 Taux de récupération des concentrations en glyphosate, S-métolachlore (SMOC), ESA-métolachlore (MESA) et OXA-métolachlore (MOXA) avec et sans filtration des solutions (filtre acétate de cellulose 0.2 µm et seringues polyéthylène). Valeur moyenne et écart type (triplicat).**

Le glyphosate et l'AMPA ayant des structures moléculaires similaires et l'utilisation de matériels de laboratoire en plastique étant établi pour leur dosage dans les eaux (NF ISO 21458:2009), les tubes en polystyrène et le matériel de filtration sont considérés comme étant tout aussi inertes pour le glyphosate que pour l'AMPA.

### 2.2. Stabilité chimique des solutions de pesticides et de métabolites dans les conditions des batchs

Les essais en batch sont menés à l'obscurité et à 20°C dans une enceinte thermostatée afin de prévenir un mécanisme de dégradation des molécules par photolyse. La stabilité chimique des substances en solution a été testée à partir de solutions aqueuses ($CaCl_2$ 0.01M) de pesticide ou métabolite à 1 mg $L^{-1}$. L'hydrolyse de chaque molécule est étudiée séparément dans les tubes en polystyrène agités entre 4 et 120h. La variation de concentration au cours du temps est exprimée en fonction de la concentration initiale (Figure 7.3). Les variations de concentrations sont faibles et comprises entre 97% et 108%. La stabilité chimique des molécules est donc avérée pour la durée des expériences an batch.

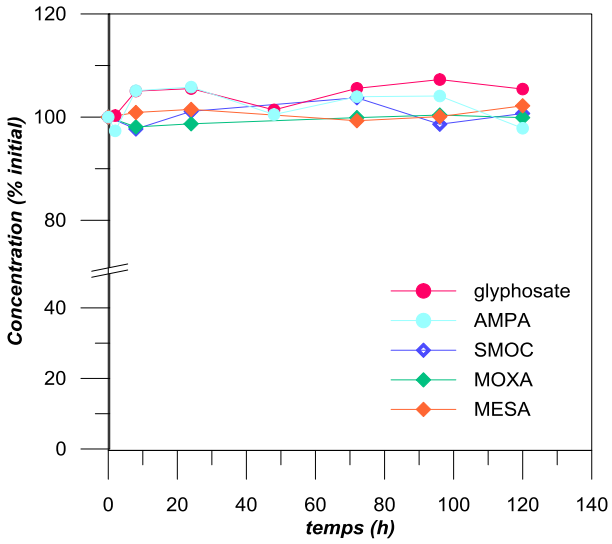



**Figure 7.3 Test d'hydrolyse du S-métolachlore (SMOC), ESA-métolachlore (MESA), OXA-métolachlore (MOXA), glyphosate et AMPA. Concentration exprimée en pourcentage de la concentration initiale (n=1).**

### 2.3. Choix de la prise d'essai et du ratio liquide/solide

#### *2.3.1. Etude de sensibilité sur les sols*

La norme OCDE (Guideline 106, 2000) préconise l'utilisation de 2g de sol dans les études en batch de l'adsorption des pesticides afin d'optimiser les volumes de solution employés. Le ratio liquide/solide (L/S) utilisé doit permettre de quantifier une adsorption supérieure à 20%, et idéalement supérieure à

50%. Des études de sensibilité ont été menées sur les sols afin de sélectionner la prise d'essai et le ratio L/S optimaux.

#### *2.3.1.1. Adsorptions du glyphosate et de l'AMPA*

Des tests de sensibilité sont menés pour 4 sols de surface, notés RP, Al6, Sa3 et Po (correspondant aux parcelles numérotées 13- 4- 14 et 11 respectivement) qui possèdent des réactivités envers les pesticides supposées différentes aux vues des valeurs de pH et des teneurs en argile et en matière organique contrastées, et sur un horizon profond de sol prélevé dans la fosse Croix d'Azieu entre 90 et 180cm. Les caractéristiques physico-chimiques de ces sols sont présentées en détail en Annexe-Tables B.1 et B.2. L'effet du ratio L/S (masse/masse) sur l'adsorption du glyphosate (concentration initiale 1 mg $L^{-1}$) a été évalué pour des ratios de 2, 5 et 10, à partir de 2g d'échantillon agités pendant 24h. Les tests sont réalisés en triplicat.

L'adsorption du glyphosate sur les 5 sols est très contrastée avec par exemple les plus fortes adsorptions observées sur le sol RP et les plus faibles sur l'horizon de sol Croix d'Azieu 90-180cm (Figure 7.4). L'ordre de plus forte adsorption est le suivant RP > Al6 > Sa3 > Po > Croix d'Azieu 90-180cm pour tous les ratios testés.

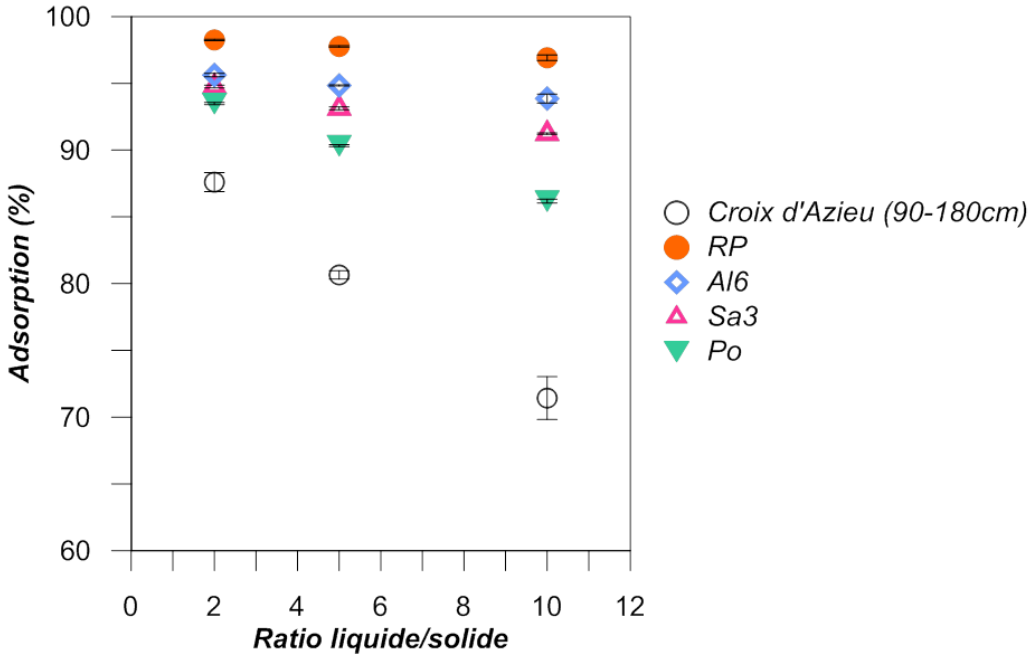



**Figure 7.4 Effet du ratio liquide / solide sur l'adsorption du glyphosate (en % adsorbé) (concentration initiale 1 mg $L^{-1}$ et agitation 24h). Valeur moyenne et écart type (triplicat).**

Les trois ratios semblent être appropriés pour les expérimentations en batch puisque les pourcentages d'adsorption sont supérieurs à 20%. L'adsorption de l'AMPA n'a pas été testée dans ces tests préliminaires mais le peu de données disponibles sur l'adsorption de l'AMPA renseignent de fortes adsorptions de la molécule sur les sols (Baez et al. 2015 ; Gerritse et al. 1996). Il est donc nécessaire de choisir un ratio L/S suffisamment élevé pour conserver une concentration en solution suffisamment

élevée pour être dosée précisément dans le cas de fortes adsorptions du glyphosate et de l'AMPA sur les sols. Le choix du ratio L/S =5 semble être un bon compromis pour étudier à la fois de fortes adsorptions sur certains sols de surface et de plus faibles adsorptions sur les horizons de sols plus profonds qui semblent moins réactifs. D'autre part, il permet de disposer d'un volume de solution suffisant pour l'analyse des molécules tout en optimisant l'emploi de tubes plastiques de faibles volumes.

#### *2.3.1.2. Adsorptions du S-métolachlore, ESA-métolachlore et OXA-métolachlore*

De faibles adsorptions des métabolites ESA et OXA sur les sols ont été reportées dans la littérature (Baran et Gourcy 2013 ; Krutz et al. 2004) et par conséquent un faible ratio L/S semble recommandé dans nos expériences en batch de façon à obtenir un pourcentage d'adsorption supérieur à 20%.

Le ratios L/S= 1 a été utilisé pour tester séparément l'adsorption du SMOC, du MESA et du MOXA sur deux sols, Po et Sva, qui présentent des valeurs contrastées à la fois de $pH_{eau}$ (8 et 6.5 respectivement), de teneurs en matière organique (40 et 13.4 g $kg^{-1}$ respectivement) et en argile (11.8 et 9.7% respectivement), permettant ainsi d'étudier l'adsorption de ces trois molécules pour des conditions physico-chimiques contrastées. L'adsorption du S-métolachlore est connue pour être corrélée aux teneurs en matière organique et en argile (Alleto et al. 2013 ; Baran et Gourcy 2013 ; Bedmar et al. 2011 ; Weber et al. 2003) alors que les paramètres explicatifs de l'adsorption du MESA et du MOXA n'ont pas été identifiés.

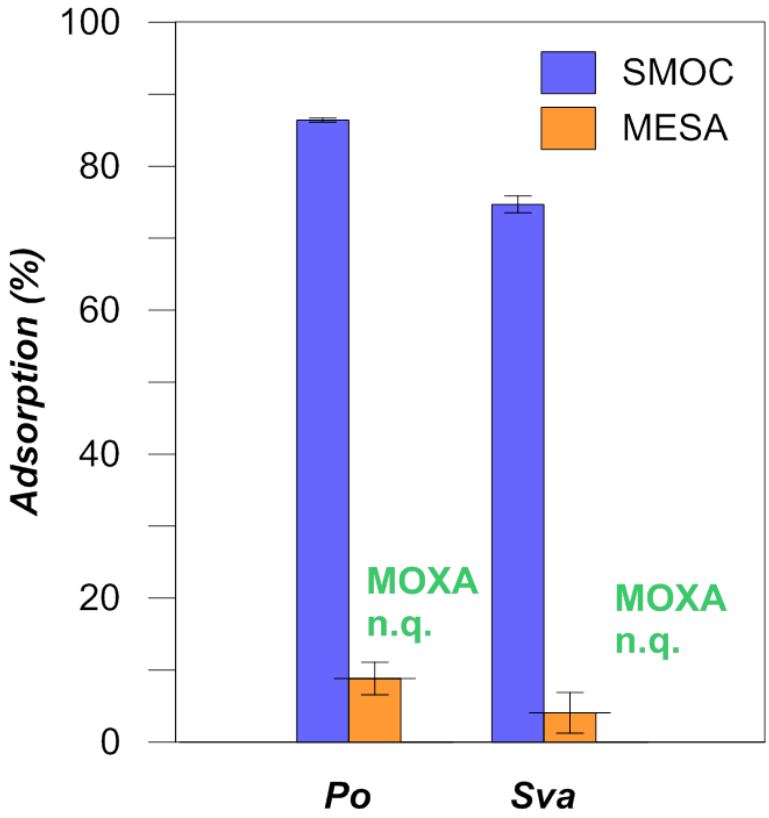



**Figure 7.5 Adsorption du S-métolachlore (SMOC) et ESA-métolachlore (MESA) (en % adsorbé) sur les sols Po et Sva pour un ratio L/S de 1 après 24h d'agitation (concentration initiale 1 mg/L). Valeur moyenne et écart type (triplicat). Adsorption de l'OXA-métolachlore non quantifiable.**

L'agitation a été menée pour une masse de solide de 4g afin de conserver un volume de solution suffisant pour l'analyse et pour une concentration initiale de 1 mg $L^{-1}$ (solution aqueuse de $CaCl_2$ 0.01m dopée en SMOC, MESA ou MOXA). Une adsorption importante du SMOC sur les deux sols Po et Sva (environ 85 et 75%, respectivement) est observée alors que le MESA s'adsorbe très peu (environ 9 et 4%) et que l'adsorption du MOXA est non quantifiable (Figure 7.5). L'adsorption du MESA est donc inférieure au pourcentage de 20% recommandé par la norme OCDE (Guideline 106, 2000) mais l'utilisation d'un ratio L/S inférieur à 1 n'est pas envisageable en batch. En effet, il ne serait pas possible de récupérer un surnageant pour le dosage des pesticides et des problèmes de non-uniformité chimique et d'humidification des sols complexifieraient l'expérimentation.

Pour la suite des expérimentations en batch, ce ratio L/S de 1 est conservé avec l'emploi de 4g de sol sur lesquels les adsorptions du SMOC et de ses métabolites MESA et MOXA seront étudiées.

### *2.3.2. Cas des lithofaciès Gcm,b et S-x*

Compte tenu de l'hétérogénéité pétrographique et granulométrique des solides du Gcm,b, les prises d'essai de 2 et 4g utilisées pour l'étude d'adsorption sur les sols semblent très faibles pour obtenir une mesure d'adsorption représentative et répétable sur le Gcm,b ]2,10]mm.

La prise d'essai minimale a été évaluée à partir de deux masses de Gcm,b ]2,10]mm de 10 et 30g en testant l'adsorption d'une des cinq molécules, le glyphosate. Le glyphosate étant disponible au laboratoire sous sa forme marquée au $^{14}C$, cette molécule est choisi préférentiellement pour les pré-tests car le dosage de sa concentration au compteur à scintillation est plus rapide et présente beaucoup moins de contraintes techniques qu'un dosage en UPLC-MSMS pour les autres molécules (cf. Chapitre 6) permettant ainsi la multiplication des modalités testées. Une étape de validation des paramètres optimisés à partir du test de sensibilité d'adsorption du glyphosate est ensuite menée pour le SMOC et ses métabolites.

#### *2.3.2.1. Adsorption du glyphosate et de l'AMPA*

Les prises d'essai ont été obtenues à partir d'un quartage méthodique d'une masse initiale $x_i$ du Gcm,b ]2,10]mm, successivement divisée en sous-échantillons de masses $x_j/2$ (avec $j$ le nombre de sous-divisions opérées). Le test d'adsorption a été mené avec les mêmes conditions initiales (concentration, ratio L/S de 5) et les mêmes conditions expérimentales (agitation, obscurité, 20°C) que pour les sols.

L'adsorption du glyphosate est répétable entre les réplicats avec une moyenne d'adsorption respectivement de 96.2 et 96.7% pour 30 et 10g de Gcm,b ]2,10] mm, associée à de faibles écarts types (< 0.5%) (Table 7.1). La dispersion des valeurs d'adsorption entre triplicat est légèrement plus grande pour la prise d'essai de 10g (0.4% vs 0.2% pour 30g de solide) mais atteste toutefois de la répétabilité de la mesure. Une prise d'essai de 10g a été choisie pour la suite des essais sur le Gcm,b ]2,10]mm autorisant la multiplication des combinaisons expérimentales via l'utilisation de récipients de faible volume.

Pour les fractions fines, l'adsorption du glyphosate a été testée pour la même masse que les sols, i.e. 2g de solide. Les deux échantillons S-x et Gcm,b [0,2]mm présentent une moyenne d'adsorption très élevée (99.2%) avec un écart type entre triplicat très faible (0.1%) (Table 7.1). Par conséquent et par cohérence avec les expérimentations sur les sols, l'adsorption du glyphosate sur les fractions fines des lithofaciès sera réalisée avec 2g de solide et un ratio L/S de 5. Ces conditions expérimentales seront étendues au cas de l'étude de l'adsorption de l'AMPA.

**Table 7.1 Impact de la prise d'essai sur la répétabilité de l'adsorption du glyphosate sur les lithofaciès. Adsorption évaluée pour des triplicats expérimentaux et exprimée en % de la concentration initiale (1 mg /L).**

| | Prise d'essai (g) | Glyphosate adsorbé (%) | Ecart type (%) |
|---|---|---|---|
| S-x [0-2]mm | 2 | 99.2 | 0.1 |
| Gcm,b [0-2]mm | 2 | 99.2 | 0.1 |
| Gcm,b ]2-10]mm | 30 | 96.2 | 0.2 |
| | 10 | 96.7 | 0.4 |

#### *2.3.2.2. Adsorption du SMOC, MESA et MOXA*

A la suite des tests d'adsorption du glyphosate sur les solides fluvio-glaciaires, les paramètres ratio L/S et prise d'essai sont optimisés pour le cas de l'adsorption du SMOC sur les dépôts fluvio-glaciaires. L'étude n'a pas été menée pour le MESA et le MOXA du fait de leurs faibles adsorptions mesurées sur les sols du couloir de Meyzieu (§ 2.1.2.) et reportée dans la littérature pour des solides géologiques (Baran et Gourcy 2013), qui suggèrent une faible adsorption sur les solides fluvio-glaciaires S-x et Gcm,b.

Des prises d'essai de 4g pour le S-x et le Gcm,b [0,2]mm sont testées et permettent de conserver les mêmes prises d'essai que celles utilisées pour les sols. Pour le Gcm,b ]2,10]mm, une prise d'essai identique à celle définie pour le glyphosate a été testée, soit 10g. Le ratio L/S de 1 fixé par l'étude de sensibilité sur les sols est conservé, ainsi que les conditions d'agitation.

Les écart types autour des valeurs moyennes d'adsorption du SMOC sont inférieurs à 3.5% et témoignent donc d'une bonne répétabilité des triplicats expérimentaux pour ces masses de solides étudiées (Table 7.2). Les masses de solides définies ici seront ainsi appliquées pour étudier l'adsorption tant du SMOC que de ses métabolites.

**Table 7.2 Répétabilité d'adsorption du S-métolachlore (SMOC) sur les lithofaciès. Adsorption évaluée pour des triplicats expérimentaux et exprimée en % de la concentration initiale (1 mg /L).**

| | Prise d'essai (g) | SMOC adsorbé (%) | Ecart type (%) |
|---|---|---|---|
| **S-x [0-2]mm** | 4 | 32.4 | 3.0 |
| **Gcm,b [0-2]mm** | 4 | 37.1 | 0.4 |
| **Gcm,b ]2-10]mm** | 10 | 59.7 | 3.3 |

### 2.4. Composition électrolytique de la solution

Usuellement, les expérimentations en batch sont réalisées dans une solution aqueuse de chlorure de calcium ($CaCl_2$) à 0.01M (OCDE Guideline 106, 2000). L'ajout de cations bivalents, et particulièrement de calcium, impacte sur la force ionique de la solution du sol et favorise la floculation des argiles évitant une déstructuration complète du sol (Duchaufour, 1995).

Or, la complexation entre le glyphosate et les cations bivalents et trivalents en solution est bien connue (Caetano et al. 2012 ; Ramsted et al. 2004 ; Sheals et al. 2001 ; Morillo et al. 2000 ; Barja et dos Santos Afonso 1998 ; Morillo et al. 1994 ; Mc Bride et Kung 1989). Quelle que soit la force ionique de la solution, l'adsorption du glyphosate est plus élevée lorsque l'ion $Ca^{2+}$ est utilisé en solution (de Jonge et al. 1999). Par conséquent, l'interprétation *in fine* des résultats d'adsorption du glyphosate apparaît dépendante de la composition ionique de la solution (force ionique, cation dominant).

L'impact de la composition électrolytique de la solution sur l'adsorption du glyphosate a été évalué par un premier test en batch sur les 3 sols Al6, Po et Sa3 à partir de deux solutions aqueuses de $CaCl_2$ (0,01 M) et de KCl (0,01M). Ces trois sols ont été précédemment utilisés pour le choix du ratio L/S de par leurs propriétés physico-chimiques contrastées (cf §2.3.1). Pour les sols Sa3 et Po, la moyenne des quantités de glyphosate adsorbées est plus élevée lorsque la solution de $CaCl_2$ est utilisée (Figure 7.7). Pour le sol Al6, l'effet de la solution de $CaCl_2$ sur l'adsorption est moins marqué car bien que les valeurs moyennes soient différentes, les écarts types entourant les moyennes d'adsorption dans le $CaCl_2$ et le KCl se superposent. Ainsi, l'utilisation d'une solution de chlorure de calcium (0.01M) a tendance à augmenter l'adsorption du glyphosate par rapport au cas où la solution de chlorure de potassium (0.01M) est utilisée.

Bien que ces tests comparatifs mettent en avant une surestimation de la valeur d'adsorption du glyphosate lorsqu'une solution de $CaCl_2$ est utilisée plutôt qu'une solution aqueuse de KCl (pour les mêmes forces ioniques), les études expérimentales de l'adsorption des pesticides sont essentiellement réalisées dans des solutions aqueuses de $CaCl_2$ (0.01M) en conformité avec la norme OCDE (Guideline 106, 2000) qui le préconise. Dans le milieu naturel et particulièrement dans la zone d'étude, la solution du sol est riche en calcium et l'utilisation dans les expérimentations en batch d'une solution aqueuse de $CaCl_2$ permet de se rapprocher des conditions réelles. L'utilisation de la solution aqueuse de $CaCl_2$ dans nos essais batch permettra par ailleurs de confronter nos résultats d'adsorption avec les études publiées, qui sont majoritairement réalisées dans le $CaCl_2$.

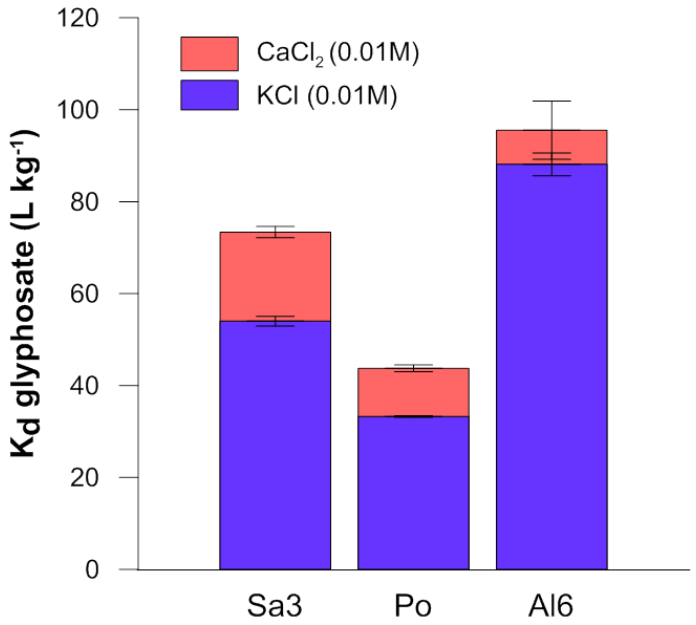



**Figure 7.6 Impact de la composition chimique de la solution des surnageants ($CaCl_2$ 0.01M ou KCl 0.01M) sur l'adsorption du glyphosate ($K_d$). Valeur moyenne et écart type (n=3) des sols Sa3, Po et Al6.**

# *Chapitre 8. Expérimentation en colonne non-saturée du transfert de pesticides et métabolites*

## *1. Principe de l'étude en colonne*

L'étude en colonne est une approche dynamique qui permet de caractériser l'impact d'un milieu poreux sur le transfert de solutés réactifs ou non. Le soluté est injecté sous forme de créneau en entrée de colonne (sommet) et la déformation du signal en sortie est analysée par une méthode d'analyse de systèmes (Figure 8.1). Le créneau est défini par sa concentration ($C_0$) et sa durée d'injection ($\delta t$). En sortie de colonne, la courbe d'élution obtenue représente la concentration en soluté relative à la concentration initiale ($C/C_0$) en fonction du temps.

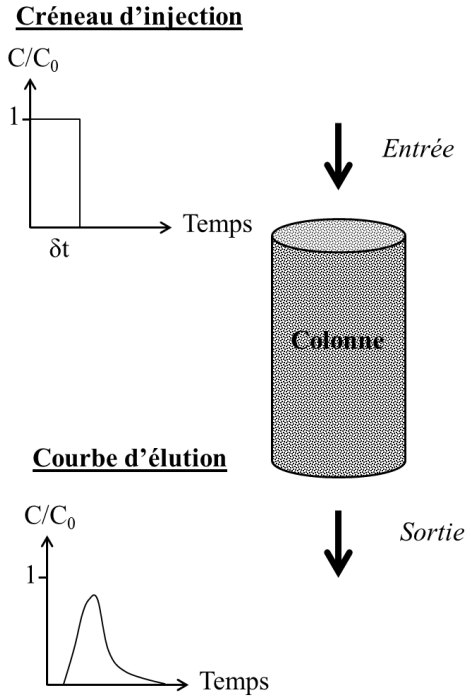



**Figure 8.1 Schéma de principe de l'étude en colonne**

La déformation des courbes d'élution permet de comprendre le phénomène de transport de soluté dans le milieu poreux. Une courbe d'élution symétrique (Figure 8.2 cas I) traduit un écoulement homogène alors qu'une courbe asymétrique révèle la présence de régions d'eau immobile (Figure 8.2 cas III). Dans le cas de chemin(s) préférentiel(s) d'écoulement, plusieurs pics apparaissent sur la courbe d'élution (Figure 8.2 cas II). Des zones d'eau isolée (ou zones mortes) ne participant pas au transport peuvent également résulter d'un défaut de construction dans le cas de colonnes reconstituées. La courbe d'élution qui en découle présente un comportement asymétrique avec un pic désaxé (Figure 8.2 cas IV).

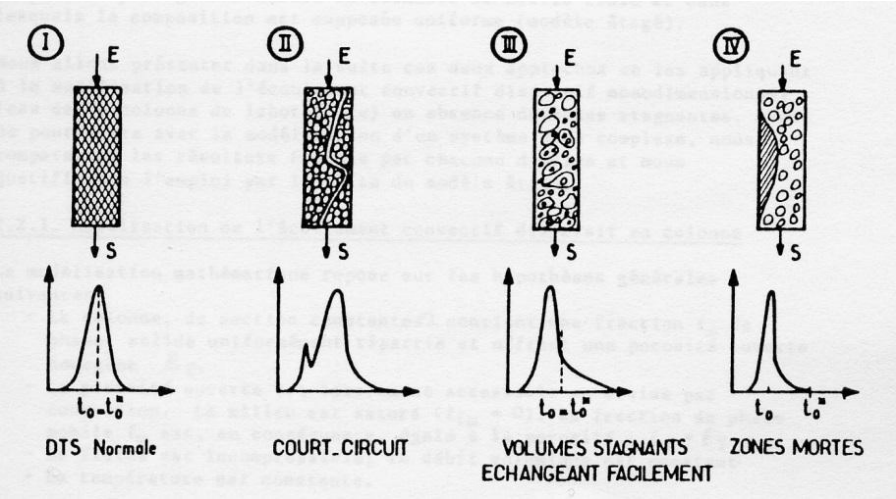



**Figure 8.2 Analyse de la déformation des courbes d'élution et mécanismes associés (Sardin et al. 1991)**

# *2. Fonctionnement des colonnes*

## 2.1. Dimensionnement de l'étude

### *2.1.1. Construction des colonnes*

Les colonnes utilisées sont des colonnes de PVC de 30cm de hauteur et 10cm de diamètre (Annexe-Figure C.1). Ce diamètre de colonne permet l'étude de milieu avec des grains de larges dimensions (Hayot, 1992). Ce diamètre préalablement utilisé pour des études sur ces matériaux fluvio-glaciaires ou pour des matériaux granulaires analogues (Prédélus 2014 ; Bien 2013 ; Lassabatere 2002 ; Février 2001) respecte la règle usuelle qui définit le diamètre de la colonne 8 à 12 fois supérieur à la taille maximale des particules solides (Chapuis et al. 2006). La surface intérieure des colonnes PVC est recouverte d'une couche de graisse inerte de silicone pour éviter la création d'écoulements préférentiels entre la paroi et le matériau.

Chaque colonne est construite à partir d'une reconstitution granulométrique du lithofaciès bimodal (Gcm,b) ou sableux (S-x). Pour cela, après séchage à 35°C pendant 24h, les matériaux sont tamisés pour l'obtention de 4 classes granulométriques pour le Gcm,b [0,0.4], ]0.4,1], ]1,2] et ]2,10] mm et 2 classes granulométriques pour le Sx [0,0.4] et ]0.4,2] mm. Pour chaque lithofaciès, quatre sous-lots de 1kg sont reconstitués par pesée à partir de la distribution granulométrique établie. Ces sous-lots sont humidifiés avec une solution aqueuse $CaCl_2$ 0.01M jusqu'à une teneur massique en eau de 10% pour faciliter le compactage dans la colonne. Le milieu ainsi humidifié est introduit dans la colonne par couches de 2cm d'épaisseur environ, compactées de façon la plus homogène possible à l'aide d'un pilon (Figure 8.3). La surface de chaque couche est effritée à l'aide d'une spatule avant l'ajout de la couche suivante pour permettre la cohésion entre les deux couches. L'objectif est d'assurer l'isotropie verticale au sein de la colonne pour une masse volumique homogène autour de 1.75 g $cm^{-3}$, valeur préalablement utilisée dans les études en colonne sur ces dépôts fluvio-glaciaires (Ben Slimene et al.

2015 ; Février 2001). En pratique, le maintien de cette valeur théorique est difficile à respecter lors du remplissage des colonnes. Après construction des colonnes, la masse volumique sèche moyenne du lithofaciès Gcm,b est supérieure à la théorie avec une valeur de 1.84 ± 0.03 g $cm^{-3}$ (n=4), ce milieu bimodal étant très favorable au compactage. Le lithofaciès sableux (S-x) présente une masse volumique plus faible avec une moyenne à 1.43 ± 0.01 g $cm^{-3}$ (n=4). Le compactage de ce milieu sableux est plus difficile à réaliser à cause de sa distribution granulométrique des grains très uniforme. La porosité du milieu sableux de 46% est alors supérieure à celle du milieu bimodal, 31%. Le faible écart type associé aux valeurs moyennes de masse volumique sèche atteste de la répétabilité de construction des colonnes pour chaque lithofaciès.

Une couche de billes de 5mm de diamètre (en verre pour les élutions S-métolachlore et ses métabolites et en plastique (PE) pour les élutions glyphosate et AMPA) d'environ 2.5 cm d'épaisseur est placé à chaque extrémité de la colonne pour assurer l'homogénéisation du flux en entrée et en sortie (Figure 8.4). De part et d'autre des deux couches de billes sont insérés une grille en plastique (maille 0.1 cm) et un filtre en acétate de cellulose pour limiter le flux de particules et prévenir le colmatage en sortie de colonne.



**Figure 8.3 Etape de remplissage de la colonne PVC avec le lithofaciès Gcm,b reconstitué**

Le volume d'eau estimé entre les billes (volume mort) $V_m$ ne dépasse pas 7.4% du volume d'eau total $V_0$ (contenu dans le lithofacies et entre les billes) dans la colonne Gcm,b et 5.6% dans la colonne S-x (Annexe- Table C.1). La méthodologie expérimentale utilisée pour l'estimation du volume mort est présentée en Annexe (Figure C.2).

La colonne est assimilée à un milieu poreux homogène de longueur équivalente $L_{eq}$ :

$$L_{eq} = \left(\frac{V_0}{V_0 - V_m}\right).L \quad \text{(Eq. 14)}$$

Le volume d'eau $V_0$ est estimé à partir des pesées de la colonne avant et après l'expérimentation de percolation. Il correspond au volume d'eau apporté pour la mise en place des lithofacies dans la colonne et retenu pendant l'essai de percolation. La teneur volumique en eau $\theta_{tot}$ dans le milieu est ensuite calculée pour le volume utile ($V_u$), i.e. le volume de dépôt fluvio-glaciaire introduit, par soustraction du volume mort $V_m$ au volume d'eau $V_0$ :

$$\theta_{tot} = \frac{V_0 - V_m}{V_u} \quad \text{(Eq. 15)}$$

### ***2.1.2. Dispositif expérimental***

La colonne est reliée en entrée et en sortie à une pompe péristaltique qui assure la régularité du débit et permet de maintenir un régime hydraulique permanent. Le profil de teneur volumique en eau est supposé uniforme le long de la colonne. L'alimentation se fait par le sommet de la colonne. Un système de vanne trois voies permet de basculer d'une solution à l'autre, c'est-à-dire entre la solution neutre et la solution mixte contenant le traceur et les pesticides/métabolites (Figure 8.4), à débit constant et sans interruption de débit. Un collecteur de fraction est connecté en sortie de colonne pour récupérer les percolats à intervalles de temps réguliers. Les échantillons collectés sont ensuite filtrés (0.2µm acétate de cellulose) et analysés pour leurs concentrations en traceur et en pesticide/métabolites. L'ensemble du dispositif expérimental est placé dans l'obscurité et à 15°C dans une enceinte thermostatée afin de maintenir des conditions expérimentales constantes et de prévenir la dégradation des pesticides et métabolites.

Chaque colonne n'est utilisée que pour une seule expérience de percolation pesticide/métabolite. Pour s'assurer de la reproductibilité du fonctionnement hydrodispersif d'une colonne à l'autre, un traçage avec une solution de bromure est réalisé dans chaque essai de colonne.



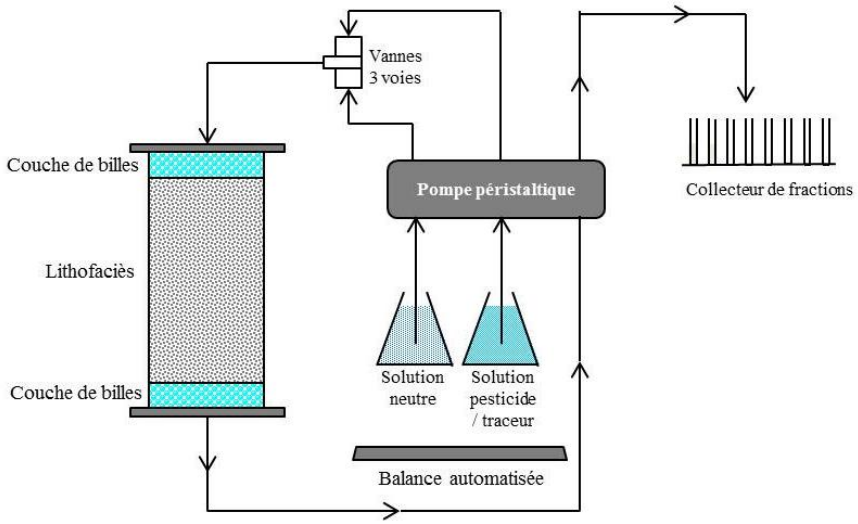



**Figure 8.4 Montage et fonctionnement du dispositif expérimental à l'obscurité et à 15°C dans une enceinte thermostatée.**

## 2.2. Solutions injectées

### *2.2.1. Solution neutre*

La solution neutre est appliquée dans la colonne jusqu'à l'établissement du régime permanent et permet d'équilibrer le système avant l'injection du créneau de solutés. Après l'injection du créneau de bromure et de pesticides, la solution neutre est injectée à nouveau à la même vitesse jusqu'à l'élution complète des solutés. Classiquement, la force ionique de la solution neutre est fixée à 0.01 mol $L^{-1}$ afin de ne pas déstructurer le milieu (Krebs et al. 1987). Les substances couramment employées pour les

études en colonnes sont des solutions électrolytiques de chlorure de calcium, nitrate de calcium ou nitrate de sodium.

La solution neutre utilisée dans nos expériences a été choisie afin de reproduire la composition chimique des eaux *in situ* circulant dans la zone non saturée du site de Meyzieu. Pour ce faire, les eaux en entrée de la zone non saturée ont été collectées dans deux dispositifs lysimétriques installés à 140 cm de profondeur sous une parcelle agricole expérimentale appartenant à ARVALIS dans la partie amont du couloir de Meyzieu. La chimie des eaux lysimétriques est dominée par les ions carbonates et calcium avec des variations saisonnières de concentrations (communication personnelle). A partir des concentrations respectives des différents ions dosés en solution ($C_i$) et du carré de leur charge ($z_i$), la force ionique des eaux a été calculée :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i . z_i^2 \qquad \text{(Eq.16)}$$

La force ionique des eaux des lysimètres est contrôlée à deux tiers par la concentration en calcium, puis par les ions bicarbonates ($HCO_3^-$). Dans les tests en batch, la solution utilisée est une solution de chlorure de calcium à une concentration de 0.01 mol $L^{-1}$, ce qui correspond à une force ionique de 0.03 mol $L^{-1}$ contrôlée par la concentration en ion calcium. La faisabilité d'une interprétation croisée entre les résultats obtenus en batch *vs* en colonne dépend de l'homogénéité des conditions expérimentales et notamment de la chimie de la solution. Par conséquent, la chimie de la solution pour les essais batch a été conservée pour les essais en colonne. Bien que supérieure, la valeur de force ionique 0.03 mol $L^{-1}$ reste cohérente avec les valeurs plus élevées observées dans les lysimètres (0.10 à 0.14 mol $L^{-1}$) et permet d'éviter la dispersion et la déstructuration du milieu solide. Par ailleurs, cette composition chimique permet de conserver le cation calcium dominant dans la chimie des eaux lysimétriques.

### *2.2.2. Traçage et percolation des pesticides*

#### *2.2.2.1. Couplage du traçage et de l'injection de pesticides*

Les traceurs anioniques de l'eau (KBr, NaBr, KCl et NaCl) sont très souvent utilisés dans les études de transfert de pesticides de par leur grande solubilité dans l'eau, leur absence de dégradation et de précipitation, leur facilité de préparation, conservation et quantification, leur faible coût et leur présence négligeable dans les eaux souterraines. Des études antérieures sur le transfert du glyphosate à l'échelle du laboratoire ou de la parcelle ont été menés avec le bromure pour traceur de l'eau (e.g. Bergström et al. 2011 ; Candela et al. 2010 ; Zhao et al. 2009 ; Kjaer et al. 2004 ; de Jonge et al. 2000). La littérature ne renseigne ni complexation entre $K^+$ et le glyphosate, ni exclusion anionique entre $Br^-$ et le glyphosate et donc pas d'interaction entre le pesticide chargé et l'anion. Ce traceur a aussi été choisi dans des études sur le transfert du métolachlore en colonnes de laboratoire ou sur le terrain (Dusek et al. 2015 ; Vryzas et al. 2012 ; Dusek et al. 2010 ; Webb et al. 2008 ; Delphin et

Chapot 2006 ; Smith et Parrish 1993) dans lesquelles aucune interaction n'a été mise en évidence. Par conséquent, aucune contre-indication à l'utilisation du bromure comme traceur de l'eau en présence de ces deux herbicides ne semble justifiée. Certains utilisent une solution de chlorure, mais qui ne peut pas être choisie dans cette étude étant donné que la solution neutre contient du chlorure ($CaCl_2$). Le traçage des colonnes peut donc être réalisé à partir d'une solution de bromure (KBr).

L'injection d'un traceur de l'écoulement permet de vérifier l'homogénéité de construction des colonnes et donc la répétabilité des essais de percolation. Pour un même lithofaciès, les colonnes sont construites suivant le même protocole et à partir du même matériel géochimique. Aussi, les conditions d'écoulement sont assumées répétables d'une colonne à l'autre dans la mesure où les propriétés hydrodispersives sont identiques. Il est donc indispensable que le créneau de soluté contienne à la fois le traceur bromure et le(s) pesticide(s)/métabolite(s). Cette solution d'injection est préparée dans une solution aqueuse de $CaCl_2$ qui présente une force ionique identique à celle de la solution neutre (0.03 M) de manière à ne pas créer de perturbations chimiques lors de l'injection du créneau.

#### *2.2.2.2. Modalités étudiées*

Le choix des scénarii d'injection de pesticides dans les colonnes est basé sur une approche multi-contamination des eaux analogue à ce qui a été observé dans la zone non saturée. En effet, l'occurrence des molécules mères par rapport aux molécules filles a été évaluée dans les eaux lysimétriques, d'une part à travers les données fournies dans la littérature et d'autre part via des données issues de parcelles expérimentales dédiées à l'évaluation des risques de transfert de pesticides dans le couloir de Meyzieu gérées par ARVALIS (Arvalis, 2011). Les concentrations en pesticides retrouvées dans les eaux des plaques lysimétriques placées à la base du sol permettent de définir un niveau de contamination en sommet de la zone non saturée. La concentration des molécules dans le créneau d'injection des colonnes est établie à partir de ces données issues des observations du milieu naturel. Elle est également couplée aux limitations imposées par les méthodes analytiques de dosage des pesticides dans les percolats des colonnes.

Une récente étude danoise (Norgaard et al. 2014) a publié des données de suivi sur 12 ans du transfert du glyphosate et de l'AMPA dans des eaux de drainage à 1 m de profondeur. Les concentrations en glyphosate et AMPA évoluent de l'ordre du µg $L^{-1}$ et dépassent les 10 µg $L^{-1}$ en début de période de drainage pour le glyphosate. Le ratio entre les concentrations drainées en glyphosate et en AMPA varie suivant les années d'application entre 1 et 10. Ces données complétées par d'autres études (Candela et al. 2010 ; Landry et al. 2005 ; Kjaer et al. 2004) ne permettent pas de mettre en avant une règle générale sur l'occurrence de la molécule mère plutôt que de la molécule fille dans l'environnement. Dans les lysimètres ARVALIS, le glyphosate et l'AMPA peuvent être retrouvées

ensemble à des concentrations supérieures à 0.1µg $L^{-1}$ [a]. Aussi, le choix s'est porté sur une étude en co-contamination du glyphosate et de l'AMPA à même concentration dans le créneau d'injection. Devant les forts coefficients d'adsorption du glyphosate observés dans les tests préliminaires d'adsorption en batch, la concentration en entrée de colonne a été choisie à la valeur de 1 mg $L^{-1}$. Ce compromis autorise une forte adsorption des deux molécules dans la colonne tout en permettant leur dosage en sortie dans les percolats.

Dans les eaux souterraines, les métabolites ESA et OXA du métolachlore sont très souvent quantifiées à des concentrations supérieures à celle du métolachlore (Amalric et al. 2013 ; Baran et Gourcy 2013 ; Kolpin et al. 2004 ; Kolpin et al. 1998). Cependant, la présence de ces métabolites ioniques est peu recherchée dans les études européennes (Amalric et al. 2013 ; Baran et Gourcy 2013 ; Reemtsma et al. 2013) alors qu'elle est largement décrite dans les eaux souterraines en Amérique du Nord (Hancock et al. 2008 ; Hladik et al. 2008 ; Steele et al. 2008 ; Postle et al. 2004). Dans les dispositifs lysimétriques d'ARVALIS du couloir de Meyzieu, des variations annuelles des teneurs en métolachlore et ses métabolites sont observées [a]. Le métolachlore est systématiquement quantifié en présence de l'ESA et de l'OXA-métolachlore, avec des concentrations en ESA environ deux fois supérieures à celles de l'OXA et 2000 fois supérieures à celles du métolachlore. Le cas le plus fréquent reste la quantification de l'ESA-métolachlore seul. Aussi, deux modalités sont fixées pour les expériences en colonne : la première, une percolation d'un créneau d'ESA-métolachlore seul, et la seconde, une percolation d'un mélange S-métolachlore / ESA-métolachlore / OXA-métolachlore. La concentration en ESA-métolachlore est choisie à 10 µg $L^{-1}$ reflétant des concentrations cohérentes avec celles pouvant être observées dans des eaux lysimétriques. Le S-métolachlore et l'OXA-métolachlore sont étudiés pour une même concentration à 5 µg $L^{-1}$. Dans tous les cas, un traçage au bromure accompagne l'injection de pesticides.

Les différentes modalités de percolation dans les colonnes sable (S-x) et bimodal (Gcm,b) sont résumées dans la Table 8.1.

[a] *Les données de transfert de phytosanitaires dans les lysimètres ARVALIS sont la propriété intellectuelle d'ARVALIS. Elles ne sont donc pas détaillées ici.*

**Table 8.1 Récapitulatif des conditions expérimentales de percolation en colonne non-saturée pour les lithofacies a- bimodal (Gcm,b) et b- sableux (S-x). Pesticides et métabolites étudiés : Glyphosate, AMPA, S-métolachlore (SMOC), ESA-métolachlore (MESA) et OXA-métolachlore (MOXA).**

| **a-** | ***Gcm,b*** | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Nomenclature** | **1** | **2** | **3** | **4** |
| vitesse de Darcy (cm $min^{-1}$) | 0.025 | | | |
| Teneur massique en eau ($cm^3/cm^3$) | 0.211 | 0.211 | 0.227 | 0.217 |
| Degré de saturation (%) | 71 | 68 | 74 | 74 |
| **Créneau d'injection** | | | | |
| Traceur | Bromure *(0.01 mol/L équivalent à 800 mg/L)* | | | |
| Pesticides | MESA *(10 µg/L)* | MESA *(10 µg/L)* | SMOC *(5µg/L)* MESA *(10µg/L)* MOXA *(5µg/L)* | Glyphosate *(1 mg/L)* AMPA *(1 mg/L)* |

| **b-** | ***S-x*** | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Nomenclature** | **1** | **2** | **3** | **4** |
| vitesse de Darcy (cm $min^{-1}$) | 0.025 | | | |
| Teneur massique en eau ($cm^3/cm^3$) | 0.286 | 0.282 | 0.326 | 0.280 |
| Degré de saturation (%) | 62 | 62 | 70 | 60 |
| **Créneau d'injection** | | | | |
| Traceur | Bromure *(0.01 mol/L équivalent à 800 mg/L)* | | | |
| Pesticides | MESA *(10 µg/L)* | MESA *(10 µg/L)* | SMOC *(5µg/L)* MESA *(10µg/L)* MOXA *(5µg/L)* | Glyphosate *(1 mg/L)* AMPA *(1 mg/L)* |

### *2.2.3. Obtention du régime d'écoulement permanent et injection des solutés*

Au début de l'expérimentation, la solution neutre est injectée en sommet de colonne jusqu'à l'obtention du régime permanent. Celui-ci est atteint lorsque les débits d'alimentation et de sortie sont constants et par conséquent le volume d'eau dans la colonne aussi. Une percolation de la solution neutre pendant $1V_0$ suffit à l'atteindre, soit environ 2h pour les colonnes bimodales et 4h pour les colonnes de sable. Le créneau de soluté est ensuite injecté pour un volume d'environ 2/3 $V_0$. Puis la colonne est lavée avec la solution neutre jusqu'à obtention d'une concentration de soluté nulle en sortie de colonne.

Au cours de la percolation, le régime d'écoulement permanent est contrôlé par le suivi du débit en entrée et en sortie de colonne. En entrée, la variation de volume des deux récipients contenant pour l'un la solution neutre et pour l'autre la solution mixte bromure et pesticides est enregistrée automatiquement via une balance et un logiciel d'acquisition de pesée pour un pas de temps prédéfini. Le débit en entrée est ainsi acquis automatiquement et simultanément à la percolation. En sortie, le

débit est suivi par la pesée des percolats collectés dans les tubes. Les débits en entrée et sortie sont constants pour des valeurs comprises entre 1.88 et 1.93 $cm^3$/min (Annexe- Figure C.3).

### *2.2.4. Conditions de non-saturation en eau et débit*

La teneur en eau est conditionnée par la vitesse d'écoulement dans le milieu poreux. La vitesse de Darcy utilisée dans ces essais de percolation est de 0.025 cm $min^{-1}$. Cette vitesse a été testée dans des études antérieures sur ces mêmes lithofaciès (Ben Slimene et al. 2015 ; Lassabatère, 2002 ; Février, 2001) ou sur des matériaux granulaires analogues (Prédéléus, 2014 ; Bien, 2013) dans des conditions de non-saturation en eau. La relation entre la conductivité hydraulique ($K$) et la teneur volumique en eau ($\theta$) a été caractérisée pour un sable et un mélange bimodal gravier-sables (Bien, 2013) (Figure 8.5) qui possèdent un comportement hydrodynamique respectivement comparable au lithofacies sableux (S-x) et bimodal (Gcm,b) de cette étude. Une conductivité hydraulique de 0.025 cm $min^{-1}$ (soit 4 $10^{-6}$ m $s^{-1}$) correspond à des conditions de non saturation des matériaux, avec des teneurs volumiques en eau estimées respectivement entre 0.16 et 0.19 $m^3$ $m^{-3}$ pour le milieu bimodal et le sable. Aussi, la vitesse choisie dans l'étude en colonne assure des essais de percolation dans le domaine de non-saturation des lithofaciès.

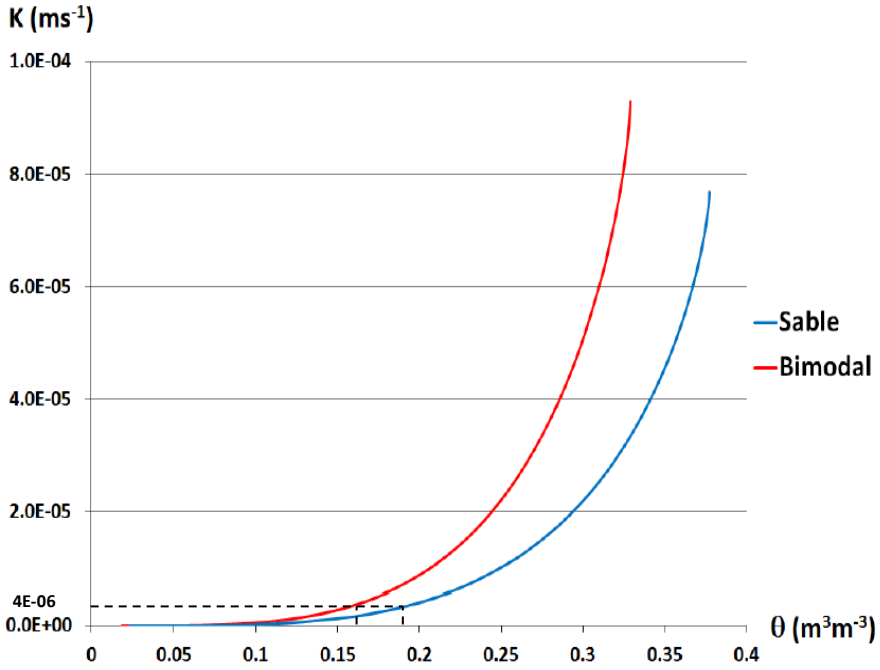



**Figure 8.5 Courbes de conductivité hydraulique $K(\theta)$ de deux matériaux granulaires sable et bimodal (Bien, 2013)**

### 2.3. Stabilité chimique du système pendant l'injection

Les interactions entre la solution neutre et les phases minérales des lithofaciès peuvent concourir à un enrichissement ou un appauvrissement de la solution en éléments majeurs. Comme la composition chimique de la solution peut impacter l'adsorption des pesticides, la stabilité chimique du système colonne a été évaluée au cours de la percolation de la solution neutre. Pour ce faire, la solution neutre a été injectée dans une colonne témoin remplie du lithofacies bimodal pendant 6 volumes poraux ($V_0$). Un suivi de la chimie des percolats en sortie de colonne a été établi par la mesure du pH et de la conductivité électrique (Figure 8.6). Le pH augmente de 6.7 à 7.3 entre le début de l'injection jusqu'à 0.5 $V_0$ percolé, puis se stabilise avec des valeurs comprises entre 7.1 et 7.3. La mesure du pH étant précise à ± 0.1 unité près, le pH est donc considéré stable de 0.5 $V/V_0$ à 6 $V/V_0$. La conductivité électrique suit cette même tendance avec une stabilisation de la valeur autour de 2.20 à 2.25 mS $cm^{-1}$ après percolation de 0.5 $V/V_0$. Des échanges chimiques entre les phases solides et la solution aqueuse de $CaCl_2$ s'effectuent dans les premiers temps de percolation. Le système atteint donc un équilibre après 0.5 $V/V_0$. Aussi, la percolation de la solution neutre sur 1 $V_0$ préalablement à l'injection du créneau de solutés est suffisante pour atteindre des conditions d'équilibre chimique dans le système.

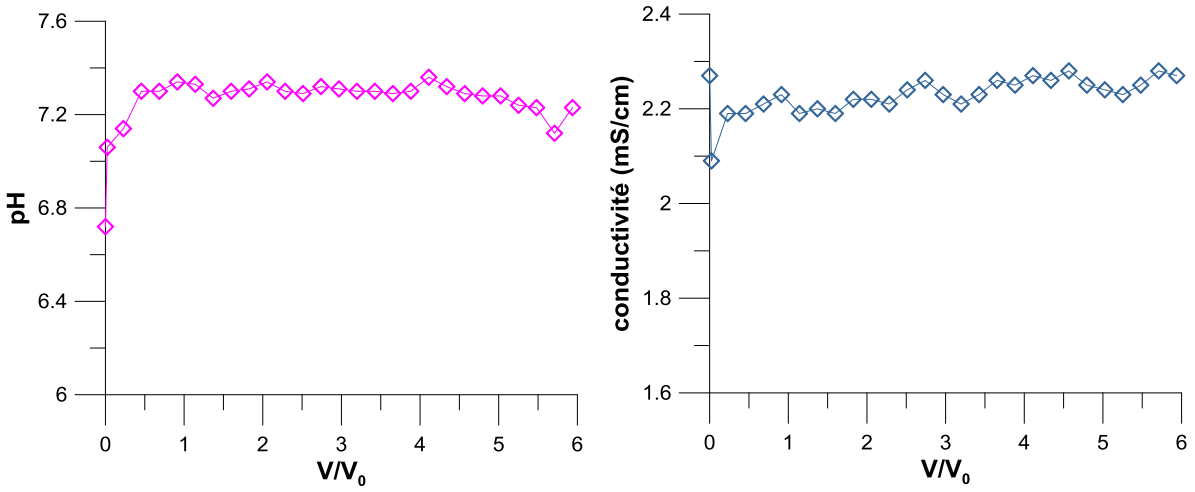



**Figure 8.6 Evolution du pH (a) et de la conductivité électrique (b) des percolats dans une colonne de gravier bimodal (Gcm,b)**

## *3. Données d'élution : analyse et modélisation du transport*

### 3.1. Analyses chimiques

Les percolats récupérés dans le collecteur de fraction sont filtrés à 0.2µm (filtre en acétate de cellulose) et séparés en deux lots : un premier conservé à 4°C pour l'analyse des bromures et un second conservé à -18°C pour les analyses en pesticides et métabolites. Les bromures, pesticides et métabolites ont été dosés dans les percolats avant l'injection du créneau de solutés et les résultats attestent l'absence de contamination initiale dans la colonne.

Le pH est mesuré dans les percolats en sortie de colonne.

Les concentrations en glyphosate, AMPA, métolachlore, ESA-métolachlore et OXA-métolachlore sont dosées par chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse après une phase d'extraction en ligne (SPE-UPLC-MSMS) [b]. Le dosage du glyphosate et de l'AMPA nécessite une étape préalable de dérivation avec le 9-Fluorenylmethoxycarbonyl chloride (FMOC-Cl) afin de réduire leur polarité et d'augmenter la rétention des composés lors de la séparation sur une colonne chromatographique à polarité de phases inversée. Les concentrations en bromure sont dosées en chromatographie ionique (ICS 3000, Dionex) avec une limite de quantification à 50 µg $L^{-1}$.

### 3.2. Modélisation du transfert

La modélisation du transfert des pesticides et métabolites est déclinée en trois étapes :

- une première qui consiste à analyser la déformation des courbes d'élution du traceur, des pesticides et des métabolites en sortie de colonne pour rendre compte du bilan de masse et du retard ;
- une deuxième qui vise à déterminer à l'aide du modèle d'écoulement les paramètres hydrodispersifs des lithofaciès par l'analyse des courbes d'élution du traceur bromure ;
- une troisième dans laquelle les paramètres de rétention des pesticides et métabolites sont recherchés à l'aide de la méthode inverse et la hiérarchisation des processus de rétention.

Au cours de ces trois étapes, la reproductibilité des essais en colonne est analysée par observation graphique des courbes d'élution et par l'étude de similitude entre les paramètres ajustés (bilan de masse, facteur de retard, paramètres hydrodispersifs et de rétention).

#### *3.2.1. Analyse des courbes d'élution*

##### *3.2.1.1. Bilan de masse*

La masse de soluté récupérée en sortie de colonne est accessible par le calcul du moment d'ordre 0 de la courbe d'élution qui représente l'aire sous cette courbe (Sardin et Schweich 1986). Le bilan de masse, BM, entre la masse injectée en entrée de colonne et la masse récupérée en sortie de colonne est estimé à partir du moment d'ordre 0 ($U_0$) (Eq. 17 et 18) :

$$U_0 = \int_0^{+\infty} \frac{C\,(t)}{C0}\,dt \qquad \text{(Eq. 17)}$$

$$BM = \frac{U_0}{\delta t} \qquad \text{(Eq. 18)}$$

[b] *Les techniques analytiques de dosage des pesticides sont présentées dans le Chapitre 9.*

Avec *C0*, la concentration initiale du soluté injectée (g $cm^{-3}$), *C(t)* la concentration du soluté dans les percolats en fonction du temps (g $cm^{-3}$) et $\delta t$ la durée de transfert du soluté dans la colonne (min).

Lorsque le bilan de masse est égal à 1, le soluté injecté est restitué complètement en sortie. Les interactions qu'il peut subir au cours de son transfert sont réversibles, affirmant le caractère conservatif du soluté. Le bilan de masse inférieur à 1 traduit la présence d'interactions irréversibles (volatilisation, dégradation, adsorption, précipitation …).

#### *3.2.1.2. Facteur de retard*

Le retard que subit un soluté réactif au cours de son transfert par rapport à une molécule d'eau (ou d'un soluté non réactif comme un traceur de l'eau) est traduit par la valeur du facteur de retard. L'écart entre le centre de gravité de la courbe d'élution du soluté et le centre de gravité du traceur non-réactif traduit le retard pris par le soluté au cours de son transfert.

Le facteur de retard est défini par le ratio entre le temps de séjour du soluté ($t_s$) et le temps de séjour de l'eau ($\tau_s$). Le temps de séjour du soluté (Eq.19) est calculé par le rapport entre le moment d'ordre 1 ($U_1$) (Eq. 20) et moment d'ordre 0 ($U_0$) (Eq. 17). Le moment d'ordre 0 représente la position du centre de gravité de la courbe d'élution du soluté.

$$t_s = \frac{U_1}{U_0} - \frac{\delta t}{2} \qquad \text{(Eq. 19)}$$

$$U_1 = \int_0^{+\infty} t \frac{C\,(t)}{C0}\, dt \qquad \text{(Eq. 20)}$$

Le temps de séjour théorique de l'eau ($\tau_s$) (Eq. 21) correspond au temps nécessaire pour renouveler l'eau dans le système colonne (min) :

$$\tau_s = \frac{L\,\theta}{q} \qquad \text{(Eq. 21)}$$

avec $L$ la longueur de la colonne (cm), $\theta$ la teneur volumique en eau ($cm^3$ $cm^{-3}$) et $q$ la vitesse de Darcy (cm $min^{-1}$).

### ***3.2.2. Modélisation des processus de transfert***

#### *3.3.1. Détermination des paramètres hydrodispersifs*

Les paramètres hydrodispersifs des colonnes de sable (S-x) et bimodal (Gcm,b) sont estimés par ajustement du modèle de convection-dispersion (CDE), puis du modèle mobile-immobile (MIM), aux données expérimentales d'élution du bromure.

Le modèle CDE correspond à un écoulement homogène au sein du volume poral, dépendant uniquement des phénomènes convectifs et dispersifs. Pour un écoulement d'eau permanent et unidirectionnel, l'équation de convection-dispersion s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\ \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v\frac{\partial C}{\partial z} \qquad \text{(Eq. 22)}$$

Avec $C$ la concentration du soluté en solution (g cm$^{-3}$), $D$ le coefficient de dispersion (cm$^2$ s$^{-1}$), $v$ la vitesse de pore (cm s$^{-1}$), z la composante spatiale (cm) et t le temps (s$^{-1}$).

Le coefficient de dispersion dépend de la dispersivité du milieu, $\lambda$, (cm$^{-1}$) et de la vitesse de pore :

$$D = \lambda . v \qquad \text{(Eq. 23)}$$

Le modèle MIM (mobile-immobile) se base sur l'hypothèse d'un fractionnement de l'eau en deux régions d'eau mobile et immobile. Le transport dans la fraction d'eau mobile ($\theta_m$) est réalisé par les processus de convection et de dispersion alors que la fraction d'eau immobile ($\theta_{im}$) n'est accessible par les solutés que par diffusion moléculaire :

$$\theta = \theta_m + \theta_{im} \qquad \text{(Eq. 24)}$$

L'échange de soluté entre les fractions d'eau mobile et immobile est modélisé par un processus cinétique de premier ordre (van Genuchten et Wieranga, 1976). Dans le cas d'un régime d'écoulement permanent, le modèle MIM s'écrit (Simunek et al. 2008):

$$\begin{cases} \frac{\partial C_m}{\partial t} + \frac{\theta_{im}}{\theta_m}\frac{\partial C_{im}}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - v\frac{\partial C_m}{\partial z} \\ \theta_{im}\frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha(C_m - C_{im}) \end{cases} \qquad \text{(Eq. 25)}$$

Avec $C_m$ (g cm$^{-3}$) et $C_{im}$ (g cm$^{-3}$) les concentrations de soluté dans l'eau mobile et immobile respectivement, $\theta_m\ et\ \theta_{im}$ les teneurs en eau volumique dans les régions d'eau mobile et immobile respectivement (cm$^3$ cm$^{-3}$).

Pour le modèle CDE, un seul paramètre est ajusté : le coefficient de dispersion D. Pour le modèle MIM, l'ajustement concerne les trois paramètres constitutifs du système d'équation :

- la teneur volumique en eau mobile $\theta_m$,
- la dispersivité $\lambda$,
- et le coefficient cinétique d'échange de solutés entre l'eau mobile et l'eau immobile $\alpha$.

La qualité de l'ajustement MIM est donc dépendante de trois paramètres. Plusieurs triplés peuvent décrire la même courbe d'élution entraînant des problèmes de non-unicité de la solution. Pour éviter cela, il est indispensable de choisir des valeurs initiales d'optimisation réalistes ayant une signification physique vis-à-vis de l'écoulement. La dispersivité a été initialement choisie pour des valeurs

comprises entre 0.5 et 5 $cm^{-1}$ cohérentes avec la granulométrie des milieux poreux étudiés en colonne. La teneur volumique en eau mobile est optimisée à partir d'une valeur supérieure et limite égale à la teneur volumique en eau totale. Le coefficient d'échange est fixé initialement à une valeur de 0.001 $min^{-1}$ qui est dans l'ordre de grandeur des résultats obtenus dans de précédentes études sur ces milieux poreux en condition de non-saturation (Lamy et al. 2013 ; Lassabatere et al. 2007 ; Lassabatere et al. 2004).

Afin de hiérarchiser l'importance des mécanismes convectif ou diffusif dans l'écoulement, différents temps caractéristiques ont été considérés : le temps convectif moyen ($t_m$) et le temps caractéristique d'échange entre l'eau mobile et l'eau immobile ($t_\alpha$) calculés comme suit :

$$t_m = \frac{L\,\theta_m}{q} \qquad \text{(Eq. 26)}$$

$$t_\alpha = \frac{\theta_{im}}{\alpha} \qquad \text{(Eq. 27)}$$

Le temps convectif moyen correspond au temps nécessaire à une molécule d'eau ou de soluté non-réactif (traceur) pour parcourir la distance dans le milieu poreux (L) uniquement sous l'effet de la convection. Le temps caractéristique d'échange est caractéristique du mécanisme d'échange par diffusion entre les zones d'eau mobile et immobile et représente le temps au bout duquel les concentrations de soluté dans la phase mobile et dans la phase immobile sont en équilibre.

### *3.3.2. Détermination des paramètres de rétention des pesticides/métabolites*

A partir des paramètres hydrodispersifs estimés par le modèle MIM sur les données d'élution du bromure (traceur) dans chaque colonne de solide fluvio-glaciaire, les paramètres de rétention du pesticide/métabolite sont ajustés avec un modèle de transport réactif. A la différence du bromure, le transport du pesticide/métabolite réactif avec la matrice solide est affecté par des mécanismes de sorption à l'équilibre ou dépendants d'une cinétique chimique.

Dans le cas d'un écoulement permanent, les concentrations d'un soluté réactif en solution et adsorbées sur la phase solide sont estimées par ces équations (Simunek et al. 2008) :

$$\begin{cases} f_m\theta\frac{\partial C_m}{\partial t} + (1-f_m)\theta\frac{\partial C_{im}}{\partial t} + f_s\rho_d\frac{\partial S_m}{\partial t} + (1-f_s)\rho_d\frac{\partial S_{im}}{\partial t} = \lambda q\frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - q\frac{\partial C_m}{\partial z} - \varphi_m - \varphi_{im} \\ (1-f_m)\theta\frac{\partial C_{im}}{\partial t} + (1-f_s)\rho_d\frac{\partial S_{im}}{\partial t} + \varphi_{im} = \alpha(C_m - C_{im}) \end{cases} \qquad \text{(Eq. 28)}$$

avec $\rho_d$ (g $cm^{-3}$) la masse volumique sèche, $f_m$ (-) la fraction d'eau mobile ($\theta_m/\theta$), $f_s$ (-) la fraction de sites d'adsorption au contact de l'eau mobile, $S_m$ (g $g^{-1}$) et $S_{im}$ (g $g^{-1}$) les concentrations de solutés sorbées sur les phases solides en contact avec l'eau mobile et l'eau immobile respectivement, et $\varphi_m$ et $\varphi_{im}$ sont des paramètres additionnels dits « termes puits » qui caractérisent des mécanismes de rétention irréversible ou de dégradation.

La concentration totale de soluté réactif adsorbée ($S$) (g g$^{-1}$) peut-être divisée pour des sites d'adsorption instantané (type-1) ($S^e$) (g g$^{-1}$) et des sites affectés par une cinétique d'adsorption (type-2) ($S^k$) (g g$^{-1}$).

$$S = S^e + S^k \quad \text{(Eq. 29)}$$

$S^e$ est fonction de la concentration en solution ($C$), de la fraction de sites à sorption instantanée ($f_e$) et des coefficients de sorption ($K_d$, $\beta$ and $\eta$):

$$S^e = f_e K_d \frac{C^\beta}{1+\eta C^\beta} \quad \text{(Eq. 30)}$$

Lorsque β =1 (-) et $\eta = 0$ (cm$^3$ g$^{-1}$), l'équation 21 devient linéaire et $K_d$ est exprimé en (cm$^3$ g$^{-1}$). Lorsque $\beta$=1, l'équation d'adsorption devient un isotherme de Langmuir. Lorsque $\eta$=0, l'équation devient l'équation de l'isotherme de Freundlich.

$S^k$ est décrit par une cinétique de premier ordre, avec $\omega$ (min$^{-1}$) le coefficient cinétique de premier ordre et $f_k$ (-) la fraction de sites d'adsorption soumis à une cinétique ($f_k = 1 - f_e$):

$$\frac{\partial S^k}{\partial t} = \omega(f_k K_d \frac{C^\beta}{1+\eta C^\beta} - S^k) \quad \text{(Eq. 31)}$$

L'adsorption est souvent simplifiée par un modèle linéaire à l'équilibre, c'est-à-dire que l'adsorption est instantanée ($f_k = 0$) et que l'ensemble des sites d'adsorption sont disponibles et qu'aucune saturation de ces sites n'est observée en fonction de la concentration en solution.

Le choix entre un isotherme linéaire ou de Freundlich dans la modélisation est réalisée de concert avec les résultats d'adsorption obtenus en batch pour chaque pesticide ou métabolite. Cette sorption peut dépendre d'une cinétique chimique ou être réalisée à l'équilibre.

La stratégie de modélisation de la sorption des pesticides et métabolites adoptée repose sur la sélection d'un modèle comportant un minimum de variables pour une précision d'ajustement optimale. Le modèle décrit doit rendre compte des réalités physiques et chimiques de l'adsorption et de la désorption des pesticides/métabolites qui sont étudiées expérimentalement et analysées dans les batchs.

La modélisation des processus de transfert est effectuée grâce au logiciel Hydrus 1D (Simunek et al. 2013) qui résout les équations 22 à 25 et 28 à 31. La colonne est considérée comme un espace à une dimension qui est discrétisé en éléments finis par un maillage. L'estimation des paramètres de transfert est conduite par la méthode inverse en ajustant les données calculées sur les données expérimentales d'élution et en utilisant la méthode de l'optimisation non-linéaire des moindres carrés basée sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt.

### *3.3.3. Modélisation du transport réactif avec Hydrus 1D*

Le transport réactif des pesticides et de leurs métabolites est modélisé avec Hydrus 1D. Ce logiciel de modélisation permet de simuler les mouvements 1D d'eau de solutés réactifs dans des milieux poreux à saturation variable en eau à partir de modèles conceptuels d'écoulement variés parmi lesquels le modèle d'écoulement uniforme, les modèles de double porosité ou MIM (mobile- immobile), et les modèles de double perméabilité (Simunek et van Genuchten 2008).

Des modèles de non-équilibre chimique sont implémentés dans Hydrus 1D et sont schématiquement représentés dans la Figure 8.7. Le plus simple modèle de non-équilibre chimique suppose que la sorption est affectée par un processus cinétique pour l'intégralité des sites d'adsorption (Figure 8.7a). Ce modèle peut être étendu à un modèle cinétique à deux types de sites d'adsorption assumant que les sites d'adsorption peuvent être divisés en deux fractions ; l'une pour laquelle la sorption est instantanée et l'autre pour laquelle la sorption est impactée par une cinétique (Figure 8.7b). La complexification de ce modèle amène à considérer deux types de sites d'adsorption affectés par des coefficients cinétiques différents (Figure 8.7c). Les modèles schématisés en d) et e) dans la Figure 8.7 impliquent l'existence de non-équilibre chimique et physique dans le transport réactif. Le modèle à double porosité avec un seul type de site à cinétique (Figure 8.7d) considère que le transport d'eau et de soluté est effectué suivant deux régions d'eau mobile et immobile et que la sorption des solutés est instantanée sur les sites d'adsorption au contact de l'eau mobile alors qu'elle peut être affectée par une cinétique ou non pour les sites d'adsorption au contact de l'eau immobile. Lorsque des écoulements préférentiels interviennent dans le transport de solutés (cas de sols structurés), des processus de sorption à l'équilibre ou affectés par une cinétique peuvent être modélisés dans les domaines d'écoulement à la fois des macropores (fractures) et des micropores (matrice) (Figure 8.7e).

Le modèle Hydrus 1D propose ainsi de multiples solutions numériques afin de modéliser le transport réactif de solutés affectés à la fois par des cinétiques chimiques et physiques. Il apparaît relativement complet pour ces aspects cinétiques par rapport à d'autres modèles 1D comme MACRO (Larsbo et Jarvis, 2005, 2003 ; Jarvis et al. 2003 ; Jarvis 1994) ou RZWQM (Ajuha et al. 2000a,b) qui ne présentent pas autant de possibilités de modélisation cinétique (Annexe- Table C.2)

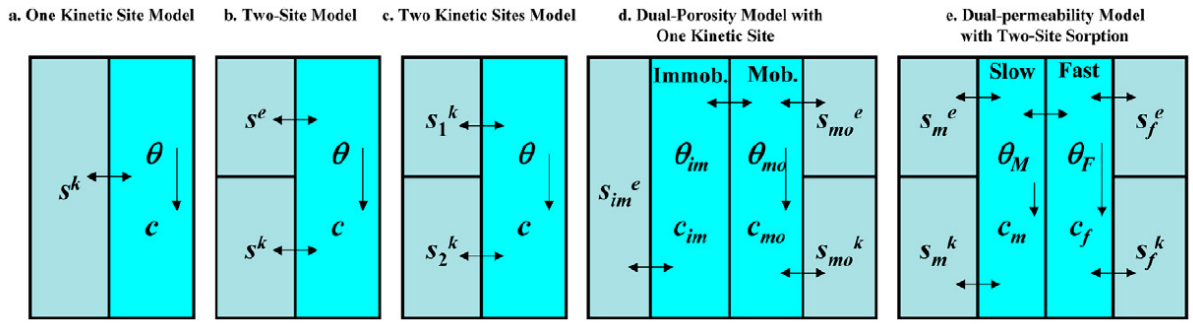



**Figure 8.7 Modèles conceptuels de non-équilibre chimique implémentés dans Hydrus 1D pour modéliser le transport réactif de solutés. Où θ est la teneur en eau ; θmo et θim en d) sont les teneurs en eau mobile et immobile respectivement ; θM et θF en e) sont les teneurs en eau dans les régions matriciels et de macropores (fractures) respectivement ; c sont les concentrations dans les régions correspondantes ; se sont les concentrations sorbées à l'équilibre et sk les concentrations sorbées sur des sites à cinétique dans les régions correspondantes (Simunek et van Genuchten 2008).**

## *Bilan sur la méthodologie d'étude*

Les tests préliminaires ont permis de construire des protocoles expérimentaux adaptés à l'étude du transfert des pesticides et de leurs métabolites dans des matériaux géologiques hétérogènes. L'approche expérimentale est déclinée sous deux volets : un premier en réacteurs fermés appelés batchs, et un second en colonne décimétrique non-saturée.

Les expérimentations en batch ont pour objectif la caractérisation et la compréhension de la réactivité des sols et des solides fluvio-glaciaires S-x, Gcm,b [0,2]mm et Gcm,b ]2,10]mm envers le glyphosate, l'AMPA, le SMOC, le MESA et le MOXA. Les conditions expérimentales pour les sols sont définies d'après le protocole normé (OCDE guideline 106, 2000). Les tests préliminaires ont essentiellement été consacrés à l'ajustement du ratio liquide/solide (g/g) selon la molécule étudiée afin d'obtenir des pourcentages d'adsorption à l'équilibre supérieure à 20% comme recommandés dans la norme. Celui-ci est fixé à 5 pour le glyphosate et l'AMPA, et à 1 pour le SMOC, le MESA et le MOXA (Figure 8.8). Afin de conserver des volumes de solution suffisants pour l'analyse des molécules, les masses de sol utilisées sont fixées à 4g pour les batchs du SMOC, du MESA et du MOXA, alors que 2 g (valeur minimale recommandée par la norme) suffisent pour les batchs d'adsorption du glyphosate et de l'AMPA.

Le protocole en batch de l'OCDE ayant été développé pour l'adsorption de pesticides sur des sols, une adaptation aux solides fluvio-glaciaires hétérogènes a été réalisée. Les prises d'essai utilisées pour les sols sont conservées pour les échantillons géologiques de granulométrie inférieure à 2mm, c'est-à-dire pour le S-x et le Gcm,b [0,2]mm. Du fait, de la nature grossière du Gcm,b ]2,10]mm, la prise d'essai optimale a été définie pour une valeur de 10g permettant d'obtenir des réplicats répétables et de limiter le volume des contenants plastiques utilisés.

Les échantillons sont dopés avec la solution stock du pesticide ou du métabolite après une période de pré-équilibre (16h) des sols ou solides fluvio-glaciaires dans une solution aqueuse de $CaCl_2$ (0.01M). Cette phase de pré-équilibre permet d'équilibrer chimiquement les échanges entre la matrice solide et la solution et d'assurer une humidification homogène du solide. Les pH expérimentaux, $pH_{CaCl2}$, seront mesurés dans les surnageants des batchs. L'étude débute par la réalisation des cinétiques d'adsorption afin d'étudier l'effet du temps de contact sur l'adsorption et de définir le temps d'équilibre à partir duquel l'adsorption de la molécule est maximale est invariante au cours du temps. Les adsorptions sont ensuite mesurées à l'équilibre à partir d'une seule concentration pour définir une constante de distribution ($K_d$) ou à partir de plusieurs concentrations pour l'établissement d'isothermes d'adsorption qui seront ajustés par l'équation de Freundlich ($K_f$ et $1/n_f$). L'ensemble des expérimentations est mené en triplicat.

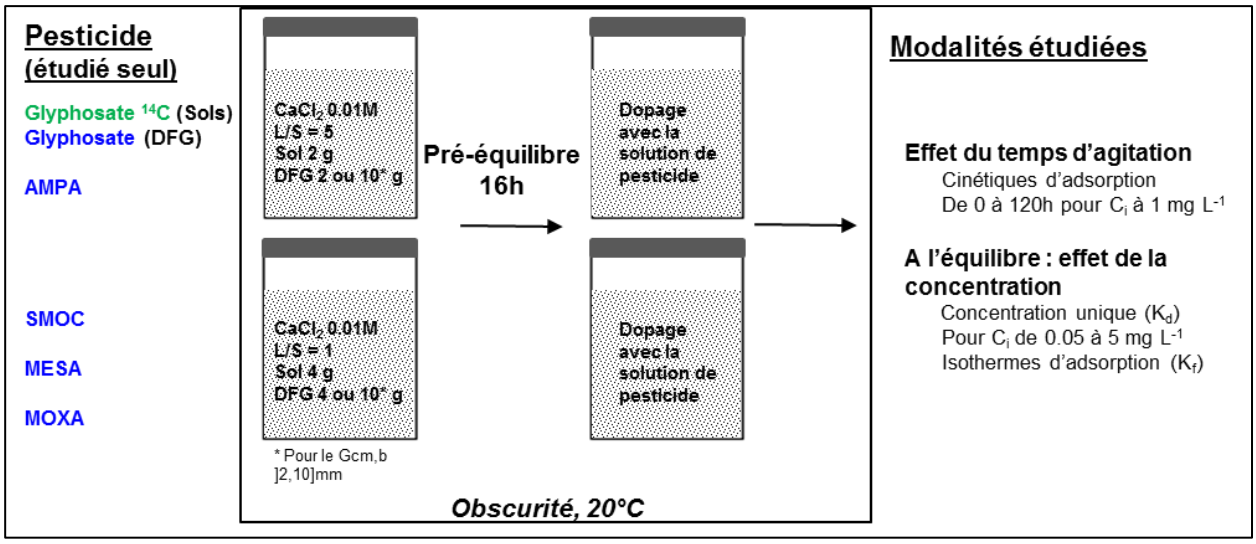



**Figure 8.8 Définition des conditions expérimentales pour l'étude en batch de l'adsorption du glyphosate, de l'AMPA, du S-métolachlore (SMOC), de l'ESA-métolachlore (MESA) et de l'OXA-métolachlore (MOXA) sur les sols et les dépôts fluvio-glaciaires (DFG) : S-x, Gcm,b [0,2]mm et Gcm,b ]2,10]mm. Triplicats expérimentaux.**

L'étude du transfert des pesticides et métabolites dans les solides fluvio-glaciaires est réalisée dans des colonnes reconstituées de S-x ou de Gcm,b [0,10]mm (30cm de hauteur X 10cm de diamètre) (Figure 8.9). Une pompe péristaltique est reliée en entrée et en sortie de colonne pour assurer la régularité du débit et maintenir un régime hydraulique permanent. La teneur en eau est fixée par la vitesse de Darcy, choisie 0.025 cm $min^{-1}$ pour maintenir des conditions de non-saturation en eau dans les solides. Le profil de teneur volumique en eau est supposé uniforme le long de la colonne. L'ensemble du dispositif expérimental est placé dans l'obscurité et à 15°C dans une enceinte thermostatée afin de maintenir des conditions expérimentales constantes et de prévenir la dégradation des pesticides et métabolites.

L'injection des pesticides dans les colonnes est basée sur une approche multi-contamination des eaux analogue à ce qui a été observé dans les eaux prélevées et analysées dans des lysimètres à la base des sols (données ARVALIS). Aussi, le transfert des pesticides et métabolites dans les colonnes de Gcm,b [0,10]mm et de S-x est étudié par famille de composés et en couplant l'élution de la molécule mère avec les métabolites, avec SMOC/MESA/MOXA pour les colonnes Gcm,b 3 et S-x 3 et glyphosate/AMPA pour les colonnes Gcm,b 4 et S-x 4. L'ESA-métolachlore est par ailleurs étudié séparément du SMOC et du MOXA dans les colonnes Gcm,b 1 et 2, et S-x 1 et 2 car il est fréquemment quantifié seul dans les eaux lysimétriques ou retrouvé seul dans les eaux souterraines.

Chaque colonne n'est utilisée que pour une seule expérience de percolation pesticide/métabolite. Afin de dissocier dans le transfert de pesticides, les mécanismes de rétention des mécanismes hydrodynamiques, un traceur inerte ($Br^-$) accompagne systématiquement l'injection du pesticide et des métabolites. Les solutés sont injectés en créneau en sommet de colonne et la déformation des courbes

d'élution du bromure et des pesticides en sortie de colonne est analysée par une méthode d'analyse de systèmes permettant d'établir un bilan de masse et un facteur de retard par molécule. Après l'injection du créneau, la solution neutre est injectée à la même vitesse jusqu'à l'élution complète des solutés. La solution neutre est une solution aqueuse de $CaCl_2$ (0.01M) dont la force ionique permet d'éviter la dispersion et la déstructuration du milieu solide. Cette composition chimique permet de conserver le cation calcium dominant dans la chimie des eaux lysimétriques prélevées sous les sols, et de conserver des conditions chimiques homogènes à celles utilisées dans les batchs d'adsorption.

Les paramètres hydrodispersifs des colonnes de S-x et de Gcm,b [0,10]mm seront estimés par l'ajustement des modèles de convection-dispersion (CDE) et mobile-immobile (MIM) aux données expérimentales d'élution du bromure, par la méthode inverse à l'aide du logiciel Hydrus 1D. Les paramètres de rétention des pesticides et des métabolites seront ensuite ajustés avec un modèle de transport réactif à partir des paramètres hydrodispersifs obtenus.

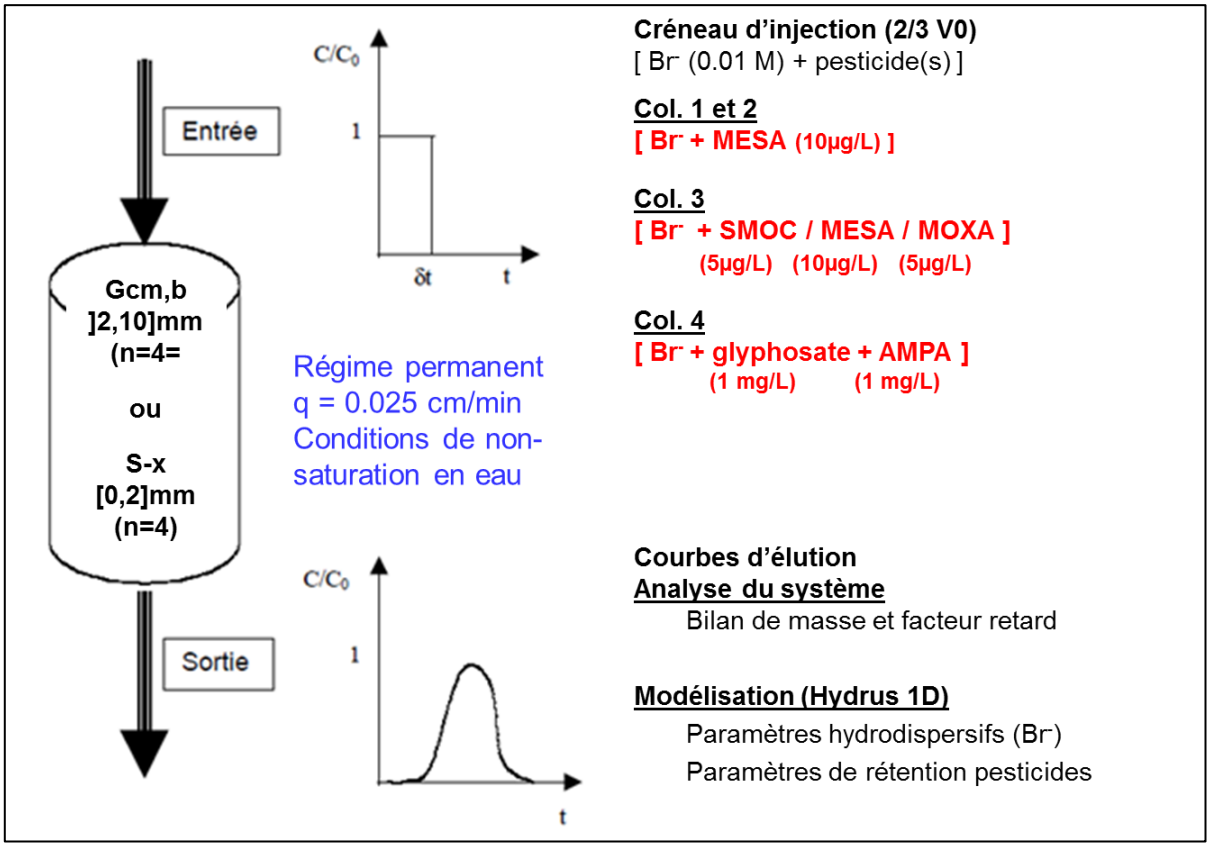



**Figure 8.9 Définition des conditions expérimentales pour l'étude du transfert du glyphosate, de l'AMPA, du S-métolachlore (SMOC), de l'ESA-métolachlore (MESA) et de l'OXA-métolachlore (MOXA) dans des colonnes de S-x (n=4) ou de Gcm,b ]2,10]mm (n=4).**

Précisons par ailleurs, que les techniques d'analyses des pesticides et des métabolites ont été validées dans les solutions aqueuses de $CaCl_2$ (0.01M), et qu'aucun effet « matrice » des sols ou des solides fluvio-glaciaires ne perturbent la quantification.

# *Partie D- INTERACTIONS PHYSICO-CHIMIQUES ENTRE LES PESTICIDES ET LES MATERIAUX DE LA ZONE NON SATUREE : ETUDE EN BATCH DE L'ADSORPTION*

Cette partie présente les résultats des expérimentations en batch réalisées pour caractériser la réactivité des sols et des matériaux fluvio-glaciaires S-x, Gcm,b [0,2]mm et Gcm,b ]2,10]mm envers le glyphosate, l'AMPA, le S-métolachlore, l'ESA-métolachlore et l'OXA-métolachlore. Les conditions expérimentales ont été définies dans la partie précédente et ont été récapitulées dans la Figure 8.8.

L'adsorption des 5 molécules est étudiée dans **le Chapitre 9** sur les 17 sols de surface prélevés dans le couloir de Meyzieu. Les facteurs gouvernant leur adsorption dans les sols sont recherchés par le biais d'une analyse statistique de la variabilité de l'adsorption. L'adsorption du glyphosate et de l'AMPA dans les horizons de surface des sols (n=17) est caractérisée par des règles de pédo-transfert qui font l'objet d'un article publié dans *Environmental Science and Pollution Research* (Sidoli et al. 2016a).

Le **Chapitre 10** présente les résultats d'adsorption obtenus sur les matériaux fluvio-glaciaires et enrichissent de ce fait la littérature sur l'adsorption des pesticides et des métabolites dans des matériaux géologiques peu fournie à ce jour.

Dans le **Chapitre 11,** les mécanismes d'adsorption sur les matériaux géologiques sont recherchés au regard de ceux décrits dans les sols. La compréhension de la réactivité des matériaux fluvio-glaciaires est plus particulièrement étudiée pour le glyphosate. En effet, des expérimentations complémentaires en batch sont réalisées, à partir desquelles les phases réactives pour le glyphosate sont recherchées au MEB-EDS. L'adsorption du glyphosate sur des phases minérales est relativement fournie dans la littérature permettant de ce fait de conduire plus facilement des hypothèses d'adsorption que pour les 4 autres molécules. Les dynamiques réactionnelles d'adsorption des molécules sur les matériaux glaciaires sont aussi étudiées, avec un accent porté sur le Gcm,b ]2,10]mm qui présente des courbes cinétiques d'adsorption différentes de celles obtenues sur le S-x et le Gcm,b [0,2]mm. Supposées constituer l'interface privilégiée d'adsorption des molécules, l'évolution de la charge de surface des fines mises en solution dans les batchs d'adsorption est analysée au cours du temps.

Finalement, un bilan global des cinétiques et des constantes d'adsorption des 5 molécules dans l'ensemble des solides de la zone non saturée, c'est-à-dire pour les sols et les matériaux géologiques, est présenté. Le profil de rétention dans la zone non saturée est décrit au regard des paramètres clés régissant l'adsorption de chacune des molécules, dans les sols et les matériaux géologiques.

# *Chapitre 9. Processus de sorption des pesticides et des métabolites dans les sols du couloir de Meyzieu*

Les adsorptions du glyphosate, de l'AMPA, du S-métolachlore, de l'ESA-métolachlore (MESA) et de l'OXA-métolachlore (MOXA) sont étudiées dans les 17 sols de surface prélevés dans le couloir de Meyzieu (cf Chapitre 5). Les facteurs gouvernant leur adsorption dans les sols sont recherchés par le biais d'une analyse statistique de la variabilité de l'adsorption. L'adsorption du glyphosate et de l'AMPA dans les horizons de surface des sols (n=17) est caractérisée par des règles de pédo-transfert qui font l'objet d'un article publié dans *Environmental Science and Pollution Research* (Sidoli et al., 2016a).

## *1. Adsorption en batch du glyphosate et de l'AMPA dans les horizons de surface des sols du couloir de Meyzieu*

*Adsorption of the herbicide glyphosate and its main metabolite AMPA was investigated on 17 different agricultural soils. Batch equilibration adsorption data are shown by Freundlich adsorption isotherms. Glyphosate adsorption is clearly affected by equilibration concentrations, but the non-linear AMPA adsorption isotherms indicate saturation of the adsorption sites with increasing equilibrium concentrations. $pH_{CaCl2}$ (i.e. experimental pH) is the major parameter governing glyphosate and AMPA adsorption in soils. However, considering $pH_{CaCl2}$ values, available phosphate amount, and amorphous iron- and aluminium-oxide contents by using a non-linear multiple regression equation, obtains the most accurate and powerful pedotransfer rule for predicting the adsorption constants for these two molecules. As amorphous iron- and aluminium-oxide contents in soil are not systematically determined, we also propose a pedotransfer rule with two variables—$pH_{CaCl2}$ values and available phosphate amount—that remains acceptable for both molecules. Moreover, the use of the commonly measured $pH_{water}$ or $pH_{KCl,}$ values gives less accurate results compared to $pH_{CaCl2}$ measurements. To our knowledge this study is the first AMPA adsorption characterization for a significant number of temperate-climate soils.*

Environ Sci Pollut Res
DOI 10.1007/s11356-015-5796-5

RESEARCH ARTICLE

**Glyphosate and AMPA adsorption in soils: laboratory experiments and pedotransfer rules**

**Pauline Sidoli [1,2] · Nicole Baran [1] · Rafael Angulo-Jaramillo [2]**

Received: 12 June 2015 / Accepted: 10 November 2015
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2015

## 1.1. Introduction

Glyphosate [N-(phosphonomethyl)glycine] is one of the most widely used herbicides in the world. AMPA [aminomethylphosphonic acid] is its main degradation product. Glyphosate mobility in the environment is supposed to be limited because of its high adsorption capacity in soils (Cheah et al. 1997; Vereecken 2005; Borggaard and Gimsing 2008), but some studies show that glyphosate may reach surface waters either by transport in dissolved form, or by particle-facilitated transport (Coupe et al. 2012; Aparicio et al. 2013). Analysis in drainage-water samples (Kjaer et al. 2005, 2011; Candela et al. 2010; Norgaard et al. 2014) or in leachates of soil-column experiments (Dousset et al. 2004; Landry et al. 2005) underscored the possible leaching of glyphosate and AMPA through the soil and thus the risk of groundwater contamination. Glyphosate mobility in soils is strongly governed by soil-mineral composition, notably because of adsorption on aluminium and iron oxides (Piccolo et al. 1994; Gerritse et al. 1996; Morillo et al. 2000). Competitive adsorption for aluminium- or iron-surface sites showed a phosphate-adsorption preference (de Jonge et al. 2001; Gimsing and Borggaard 2002, 2007; Gimsing et al. 2004b). In phosphate-rich soils, the reduction of glyphosate sorption is strongly soil dependent (Borggaard and Gimsing 2008). Nevertheless, the major factor governing glyphosate adsorption is pH because of its additive action on the electrical charge of both pesticide molecule and hydrous oxides (Wauchope et al. 2002). Indeed, glyphosate has four ionic equilibrium constants, $pKa_1$ = 0.8; $pKa_2$ = 2.23; $pKa_3$ = 5.46; $pKa_4$ = 10.14 (Tomlin 1997), related to ionic dissociation of carboxylate, phosphonate and amino groups, meaning that the net molecule charge becomes more negative with increasing pH. Negative charges dominate on hydrous-oxide surfaces when the pH is above the zero point charge of a mineral (i.e. $pH_{ZPC}$). For example for temperate climate soils, most goethite surface sites are positively charged for pH values until 8.8, corresponding to its $pH_{ZPC}$ value (Barja and Afonso 2005), but negatively charged sites may occur as well, becoming increasingly important with increasing pH. This appearance of negative charges on hydrous-oxide surface sites, and thus with an increase in negative charges on glyphosate, results in decreased adsorption (McConnell and Hossner 1985, de Jonge and de Jonge 1999). The role played by organic matter in glyphosate adsorption mechanisms is as yet unclear. Though glyphosate seems to be adsorbed on humic substances in soil (Albers et al. 2009), organic matter may have an indirect impact by masking glyphosate adsorption sites on amorphous oxides (Ololade et al. 2014). Ghafoor et al. (2013) suggested studying the adsorption of glyphosate on soils with low organic-matter content, in order to discriminate between the impacts of mineral and organic phases.

The ionization state of AMPA is controlled by three pKa values: $pKa_1$=1.8; $pKa_2$=5.4; $pKa_3$=10.0 (Chen et al. 2009). In natural soils, AMPA adsorption was mainly related to aluminium oxide (Baez et al. 2015) and iron oxide contents (Gerritse et al. 1996; Rampazzo et al. 2013). The AMPA adsorption mechanism onto goethite has been identified as similar to that of glyphosate, with the formation of

inner-sphere complexes with the phosphonate group (Sheals et al. 2002; Barja and Afonso 2005). To our knowledge there have been few AMPA adsorption studies on natural soils (Gerritse et al. 1996; Rampazzo et al. 2013; Baez et al. 2015). Consequently, data on AMPA interactions in soil are still little understood.

Sorption is one of the main process controlling pesticide leaching (Arias-Estevez et al. 2008). Identification of soil properties governing sorption allows establishing pedotransfer rule (Weber et al. 2004; Vinther et al. 2008), which are important for understanding pesticide leaching for modelling their fate and for implementing best management to limit groundwater contamination. Because of the interdependence between some soil parameters, multiple-regression analysis is increasingly used for determining physicochemical soil properties that explain the variations in pesticide behavior (Kozak and Vacek 1996; Kodesova et al. 2011; Paradelo et al. 2015). Multiple-regression analysis helps explaining the differences in adsorption processes that involve several soil factors, whereas considering such factors separately does not allow full correlation with the adsorption parameters.

The objective of the present study was to identify soil properties that govern glyphosate and AMPA adsorption in various agricultural soils with a low (<2%) organic-matter content. *C*ombinatorial effects between soil properties on glyphosate and AMPA adsorption were investigated with multiple non-linear regression analyses. Pedotransfer rules are proposed after identifying the most significant explanatory variables of adsorption. A sensitivity study of these variables evaluates how far the pedotransfer rules can be used when certain soil-property data are missing.

## 1.2. Materials and methods

### *1.2.1. Soil properties*

Seventeen surface top soils were sampled in different agricultural plots with variable land uses and fertilization practices under intensive agriculture. The sample site is located in a Quaternary fluvio-glacial corridor of about 110 $km^2$, near Lyon in south-eastern France. These superficial soils are developed on fluvio-glacial deposits and are classified as chromic cambisol according to the WRB classification system (2006). They are loamy to sandy-loamy soils, characterized by a decarbonation state on surface and large amounts of amorphous iron- and aluminium-oxides issued from the weathering of primary minerals (between 0.12 and 1.35%, depending upon the type of oxide, Table 9.1).

Fresh soil samples were air-dried and sieved to 2 mm and stored in the dark at 4 °C, before measuring their physico-chemical properties, including grain size distribution (AFNOR X 31.107, 2003), $pH_{KCl}$, $pH_{water}$ (AFNOR 10390, 2005), CEC Metson (AFNOR X 31.130, 1999), available phosphate (Olsen P) (AFNOR 11263, 1995) and organic-carbon content (AFNOR 10694, 1995). Crystallized

oxyhydroxides ($Fe_{DCB}$ and $Al_{DCB}$) were extracted by the Mehra-Jackson method (1960) and amorphous oxyhydroxides ($Fe_{ox}$ and $Al_{ox}$) by the Tamm method (1992) (Table 9.1). The experimental 1:5 soil $pH_{CaCl2}$ hereafter referred to as '$pH_{CaCl2}$', was measured in batch supernatants with a pH microelectrode (Inlab Flex-Micro). These soils showed wide ranges of $pH_{CaCl2}$ (5.1 to 7) and clay content (8.9% to 15.3%), and, except soil 11, contained less than 2% organic carbon (Table 9.1).

**Table 9.1 Physicochemical properties of studied soils. Crystallized oxyhydroxides ($Fe_{DCB}$ and $Al_{DCB}$) and amorphous oxyhydroxides ($Fe_{ox}$ and $Al_{ox}$) were extracted by the Mehra-Jackson method (1960) and the Tamm method, respectively.**

| Soil[1] | $pH_{CaCl2}$ | $pH_{water}$ | $pH_{KCl}$ | Organic C (g $kg^{-1}$) | Olsen P (g $kg^{-1}$) | $Al_{DCB}$ (g $kg^{-1}$) | $Fe_{DCB}$ (g $kg^{-1}$) | $Al_{ox}$ (g $kg^{-1}$) | $Fe_{ox}$ (g $kg^{-1}$) | Clay % | Silt % | Sand % | CEC (meq $100g^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ***1*** | 6.8 | 7.7 | 6.8 | 14.1 | 0.10 | 2.1 | 9.9 | 1.7 | 3.1 | 12.3 | 36.4 | 49.1 | 7.6 |
| ***2*** | 5.1 | 6.1 | 4.9 | 14.0 | 0.05 | 2.7 | 11.1 | 2.2 | 2.7 | 15 | 37.3 | 45.5 | 8.3 |
| ***3*** | 5.8 | 6.5 | 5.7 | 13.0 | 0.10 | 2.4 | 10.9 | 2.0 | 2.9 | 15.1 | 39.1 | 43.6 | 8.2 |
| ***4*** | 5.9 | 6.9 | 6.0 | 13.6 | 0.07 | 2.6 | 11.2 | 1.9 | 2.8 | 14.9 | 38.1 | 45 | 8.1 |
| ***5*** | 5.9 | 7.5 | 6.6 | 16.0 | 0.09 | 2.5 | 12.8 | 2.0 | 2.7 | 15.3 | 41.5 | 40.8 | 8.2 |
| ***6*** | 5.8 | 7.0 | 6.1 | 14.7 | 0.07 | 2.4 | 11.5 | 1.9 | 2.7 | 15 | 40.3 | 42.5 | 8.3 |
| ***7*** | 5.9 | 6.9 | 6.1 | 13.4 | 0.08 | 2.2 | 11.5 | 1.8 | 2.6 | 15 | 39 | 44.2 | 8.4 |
| ***8*** | 6.1 | 7.2 | 6.3 | 8.3 | 0.11 | 1.8 | 8.8 | 1.5 | 2.6 | 11.4 | 34.3 | 52.8 | 6.0 |
| ***9*** | 6.2 | 7.3 | 6.5 | 14.8 | 0.06 | 2.5 | 13.5 | 2.1 | 3.2 | 15.4 | 36.3 | 45.7 | 8.2 |
| ***10*** | 5.5 | 6.7 | 5.8 | 17.3 | 0.06 | 2.5 | 11.5 | 2.0 | 2.9 | 14.8 | 35.6 | 47.3 | 7.7 |
| ***11*** | 7.0 | 8.0 | 7.2 | 23.1 | 0.20 | 1.5 | 8.6 | 1.2 | 3.0 | 11.8 | 42.3 | 42.8 | 9.6 |
| ***12*** | 6.1 | 7.0 | 6.1 | 16.1 | 0.08 | 2.1 | 11.8 | 1.9 | 3.0 | 13.9 | 34.1 | 49.5 | 8.2 |
| ***13*** | 5.1 | 6.3 | 5.4 | 12.9 | 0.04 | 2.1 | 10.6 | 1.8 | 2.8 | 14.6 | 40 | 43.8 | 6.6 |
| ***14*** | 6.2 | 7.3 | 6.5 | 9.2 | 0.08 | 1.6 | 6.8 | 1.3 | 2.2 | 8.9 | 31.5 | 58.1 | 5.0 |
| ***15*** | 6.3 | 7.4 | 6.5 | 9.1 | 0.12 | 1.6 | 6.9 | 1.4 | 2.1 | 8.9 | 29.5 | 60.4 | 5.6 |
| ***16*** | 5.4 | 6.5 | 5.6 | 7.2 | 0.11 | 1.8 | 7.7 | 1.5 | 2.5 | 9.7 | 30.6 | 58.3 | 4.4 |
| ***17*** | 5.9 | 6.7 | 5.9 | 15.0 | 0.14 | 2.0 | 10.4 | 1.7 | 2.7 | 12.7 | 32.4 | 52.7 | 7.6 |
| **Mean** | 5.9 | 7.0 | 6.1 | 13.6 | 0.09 | 3.1 | 9.3 | 1.8 | 2.7 | 13.2 | 36.4 | 48.4 | 7.4 |
| **Standard deviation** | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 3.7 | 0.04 | 2.8 | 3.2 | 0.3 | 0.3 | 2.2 | 3.7 | 5.9 | 1.4 |
| **Min** | 5.1 | 6.1 | 4.9 | 7.2 | 0.04 | 1.5 | 2.1 | 1.2 | 2.1 | 8.9 | 29.5 | 40.8 | 4.4 |
| **Max** | 7.0 | 8.0 | 7.2 | 23.1 | 0.20 | 11.1 | 13.5 | 2.2 | 3.2 | 15.4 | 42.3 | 60.4 | 9.6 |

### *1.2.2. Chemical reagents and analysis*

Glyphosate adsorption was studied with its $^{14}C$-radiolabeled form [Phosphonomethyl-$^{14}C$]-glyphosate (4.36 MBq/mg, radiochemical purity 96.32%) purchased from Izotop (Hungary). An AMPA radio-labelled form is not commercially available. Unlabelled solid glyphosate and AMPA products (purity ≥98%) were purchased from Dr Ehrenstorfer (CIL Cluzeau, Sainte-Foy la Grande, France). Stock solutions were prepared in MilliQ water (storage at 4 °C for 1 month). Calcium chloride dihydrate

[1] Dans cet article, les sols du couloir de Meyzieu sont numérotés de 1 à 17. La correspondance avec les noms des sols est présentée en Annexe, Table B.1.

($CaCl_2$) (purity ≥99.5%) was purchased from Merck. FMOC-chloride (9-fluorenylmethyl-chloroformate) (purity ≥99%) and borate buffer (sodium tetraborate decahydrate (purity ≥99.5%) were obtained from Sigma Aldrich, and EDTA (diamino-ethanetetra-acetic acid disodium salt) from Fischer Scientific.

The glyphosate concentration was obtained by measuring $^{14}$C-glyphosate activity, which was counted with a liquid-scintillation analyser (Packard Tricarb® 2300TR). After adding a scintillator (Aquasafe 300 Plus, Zinsser Analytic), the radioactivity was measured in 2 mL of supernatant. The minimal measured $^{14}$C-glyphosate radioactivity is 30 dpm mL$^{-1}$ which corresponds to 0.09 µg L$^{-1}$.

AMPA analysis was done on an Acquity ultra-performance liquid chromatography system (UPLC™, Waters) interfaced to a triple quadrupole mass spectrometer (Quattro Premier XE, Waters,). Due to its low molecular weight, a derivatization step with FMOC-chloride in the presence of a borate buffer is required prior to analysis. Extraction is done online with an SPE cartouche (Oasis HLB 25µm 2.1*20 mm) before separation in an Acquity UPLC HSS column (T3: 1.8 µm x 2.1 mm x 100 mm). The quantification limit is 0.05 µg L$^{-1}$.

### *1.2.3. Isotherm adsorption coefficients ($K_f$)*

Sorption experiments were run according to a normalized method (OECD guideline 106, 2000) with a 1/5 soil-weight/solution-volume ratio in 15mL centrifuge plastic tube. Equilibrium—tested with a 1 mg L$^{-1}$ solution—was obtained after 24 hours (results not shown)[2] (Annexe 5). After 12 hours of pre-equilibration with a $CaCl_2$ solution (0.01M), the equilibrated soil suspensions were spiked with a pesticide solution and agitated during 24 hours (darkness, 20 °C). After centrifugation (3000 rpm, 30 min, 20 °C), the supernatants were filtrated with 0.2 µm cellulose acetate and analysed for pesticide concentrations. Blanks (each soil without spiking) did not reveal any presence of either molecule in the soils before the experiments. No adsorption was measured on tubes and filters used for batch experiments.

The adsorption isotherm was obtained by the relationship between adsorbed concentration per weight ($C_s$, mg kg$^{-1}$) compared to the equilibrium concentration per volume of solution ($C_e$, mg L$^{-1}$) according to the Freundlich equation:

$$C_s = K_f \; C_e^{1/nf} \qquad (1)$$

where $K_f$ is commonly defined as the Freundlich adsorption coefficient [mg kg$^{-1}$(L mg$^{-1}$)$^{-nf}$], and $1/n_f$ [-] is an empirical coefficient measuring either adsorption intensity or adsorption-surface heterogeneity. If $1/n_f = 1$, equation (1) becomes linear.

[2] L'étude cinétique est présentée en Annexe, Figure D.1.

Six solute concentrations were tested 0.05, 0.2, 0.5, 1.0, 3.0 and 5.0 mg $L^{-1}$ for both glyphosate and AMPA. For glyphosate, which was studied with its $^{14}C$ radiolabelled form, the initial radioactivity was 6000 dpm $mL^{-1}$ in tubes. The experiments were run as triplicates. The Freundlich parameters $K_f$ and $1/n_f$ (Eq. (1)) were estimated by using a nonlinear fitting program (XLStat, Excel 5.0).

### *1.2.4. Parametric linear and non-linear regression for pedotransfer-rule determination*

The relationship between the $K_f$ parameter and soil properties was studied for each pesticide (XLStat, Excel 5.0) by multiple linear and non-linear regression analyses. For both molecules, predictive $K_f$ values were obtained from the exponential equation:

$$K_f = C\ e^{\sum_{i=1}^{n} a_i X_i} \quad (3)$$

where $C$ is a constant parameter [mg $kg^{-1}$(L $mg^{-1}$)$^{-nf}$], and $a_i$ is the regression coefficient associated to the $X_i$ soil physicochemical property (i=1 to n number of considered soil properties).

We then investigated the effect of explanatory variables on model accuracy, this being quantified by the least square error, studying several combinations accounting for all ten—or fewer—explanatory variables. The final goal of this iterative approach was to define the simplest model—i.e. based on a minimum number of variables—providing an accurate prediction of the adsorption constants. Backward elimination was applied to build up the final equation describing predicted $K_f$. First, all variables are added in regression and those with no significance were successively eliminated. To evaluate the multi co-linearity for the included properties, we used the variance inflation factor (VIF), which is the reciprocal of tolerance: $1/(1-R^2)$.

## 1.3. Results and discussion

### *1.3.1. Freundlich adsorption isotherms*

Freundlich isotherm equation adjusts accurately experimental data ($R^2$ >0.99). High experimental glyphosate $K_f$-values, $K_{f\text{-}exp}$, were obtained, ranging between 32 and 540 mg $kg^{-1}$(L $mg^{-1}$)$^{-nf}$ (Table 9.2) in agreement with previous studies (Sprankle et al. 1975; Glass 1987; Autio et al. 2004; Laitinen et al. 2008; Bergstrom et al. 2011). In the case of AMPA, $K_{f\text{-}exp}$ values between 33 and 392 mg $kg^{-1}$(L $mg^{-1}$)$^{-nf}$ (Table 9.2) are in the same high adsorption range as glyphosate. These values are consistent with those obtained by Baez et al. (2015) for molisols and alfisols.

Experimental values of the $1/n_{f\text{-}exp}$ coefficients vary between 0.83 and 1.09 for glyphosate, and between 0.72 and 0.82 for AMPA. Glyphosate $1/n_f$ values are consistent with some previous studies (Autio et al. 2004; Al Rajab et al. 2008; Bergstrom et al. 2011), but disagree with others (Glass 1987; de Jonge and de Jonge 1999; Mamy and Barriuso 2005) for which higher initial concentrations were used. Baez et al (2015) reported low AMPA-$1/n_{f\text{-}exp}$ values for andisols and ultisols. As the $1/n_{f\text{-}exp}$ values are different, the glyphosate and AMPA $K_{f\text{-}exp}$ datasets cannot be compared directly. Indeed, even if the $K_{f\text{-}exp}$ value is similar, the isotherm can be very different because of the $1/n_{f\text{-}exp}$ value. For example in soil 2, rather similar isotherms are shown for both molecules (Fig. 9.1), but the $K_{f\text{-}exp}$ values are 540 [mg $kg^{-1}$(L $mg^{-1})^{-nf}$] and 392 [mg $kg^{-1}$(L $mg^{-1})^{-nf}$], and the $1/n_{f\text{-}exp}$ values are 0.97 and 0.80 for glyphosate and AMPA, respectively (Table 9.2). In soil 3, despite equal $K_{f\text{-}exp}$ values for both molecules (about 140 [mg $kg^{-1}$(L $mg^{-1})^{-nf}$]), the isotherms are not superimposed because of a greater $1/n_{f\text{-}exp}$ value for glyphosate (0.93) than for AMPA (0.72). Nevertheless, for each molecule, the $1/n_{f\text{-}exp}$ values had a low standard deviation, allowing to calculate an average $1/n_{f\text{-}exp}$ value, i.e. $1/n_{f\text{-}avg}$, of 0.93 ($\pm$0.06) and 0.78 ($\pm$0.03) for glyphosate and AMPA, respectively (Table 9.2). New $K_f$-Freundlich coefficients were recalculated for each soil by using this averaged $1/n_{f\text{-}avg}$ value (Table 9.2). For both molecules, this second fit to the Freundlich equation is very precise ($R^2 \geq 0.99$) and allows the comparison between soils.

For AMPA, the $1/n_{f\text{-}avg}$ value of less than one (i.e. 0.78) indicates that adsorption is strongly limited by the availability of sorption sites. However, the high glyphosate $1/n_{f\text{-}avg}$ value of 0.93 means that adsorption is less governed by the availability of adsorption sites than AMPA. Therefore, despite the similar atomic composition of glyphosate and AMPA, they probably do not sorb in the same way onto the studied soils.

**Table 9.2 Experimental Freundlich isotherm coefficients $K_{f\ exp}$ [mg kg$^{-1}$(L mg$^{-1}$)$^{-nf}$] and $1/n_{f\ exp}$ [-] for glyphosate and AMPA, and $K_f$ recalculated for averaged $1/n_{f\ exp}$ glyphosate ($1/n_{f\ avg}$ = 0.93) and AMPA ($1/n_{f\ avg}$ = 0.78)**

| | Glyphosate | | | | | AMPA | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Soils | $K_{f\ exp}$ | $1/n_{f\ exp}$ | $R^2$ | **$K_f$ (for $1/n_{f\ avg}$)** | $R^2$ | $K_{f\ exp}$ | $1/n_{f\ exp}$ | $R^2$ | **$K_f$ (for $1/n_{f\ avg}$)** | $R^2$ |
| 1 | 34 | 0.86 | 1.00 | **36** | 1.00 | 63 | 0.74 | 1.00 | **67** | 1.00 |
| 2 | 540 | 0.97 | 0.99 | **475** | 1.00 | 392 | 0.80 | 1.00 | **365** | 1.00 |
| 3 | 143 | 0.93 | 1.00 | **143** | 1.00 | 140 | 0.72 | 1.00 | **162** | 1.00 |
| 4 | 92 | 1.09 | 1.00 | **73** | 0.99 | 212 | 0.79 | 1.00 | **206** | 1.00 |
| 5 | 135 | 0.92 | 0.99 | **139** | 1.00 | 226 | 0.81 | 1.00 | **208** | 1.00 |
| 6 | 132 | 0.90 | 0.99 | **140** | 0.99 | 191 | 0.80 | 1.00 | **183** | 1.00 |
| 7 | 101 | 0.90 | 1.00 | **106** | 0.99 | 143 | 0.75 | 1.00 | **154** | 1.00 |
| 8 | 99 | 0.94 | 1.00 | **97** | 1.00 | 119 | 0.81 | 1.00 | **111** | 1.00 |
| 9 | 107 | 0.91 | 1.00 | **110** | 1.00 | 158 | 0.81 | 0.99 | **147** | 0.99 |
| 10 | 233 | 0.94 | 1.00 | **230** | 1.00 | 242 | 0.77 | 1.00 | **253** | 1.00 |
| 11 | 32 | 0.83 | 1.00 | **34** | 1.00 | 33 | 0.78 | 1.00 | **33** | 1.00 |
| 12 | 91 | 0.94 | 1.00 | **89** | 1.00 | 134 | 0.82 | 1.00 | **122** | 1.00 |
| 13 | 285 | 0.99 | 0.99 | **243** | 0.99 | 284 | 0.79 | 1.00 | **210** | 1.00 |
| 14 | 42 | 0.98 | 1.00 | **40** | 1.00 | 91 | 0.80 | 1.00 | **87** | 1.00 |
| 15 | 41 | 0.88 | 1.00 | **43** | 1.00 | 56 | 0.73 | 1.00 | **61** | 1.00 |
| 16 | 233 | 0.94 | 1.00 | **229** | 1.00 | 198 | 0.78 | 1.00 | **198** | 1.00 |
| 17 | 111 | 0.97 | 1.00 | **103** | 1.00 | 107 | 0.82 | 1.00 | **99** | 1.00 |
| min | 32 | 0.83 | | **34** | | 33 | 0.72 | | **33** | |
| max | 540 | 1.09 | | **475** | | 392 | 0.82 | | **365** | |
| mean | 144 | 0.93 | | **137** | | 164 | 0.78 | | **157** | |
| standard deviation | 121 | 0.06 | | **106** | | 88 | 0.03 | | **79** | |

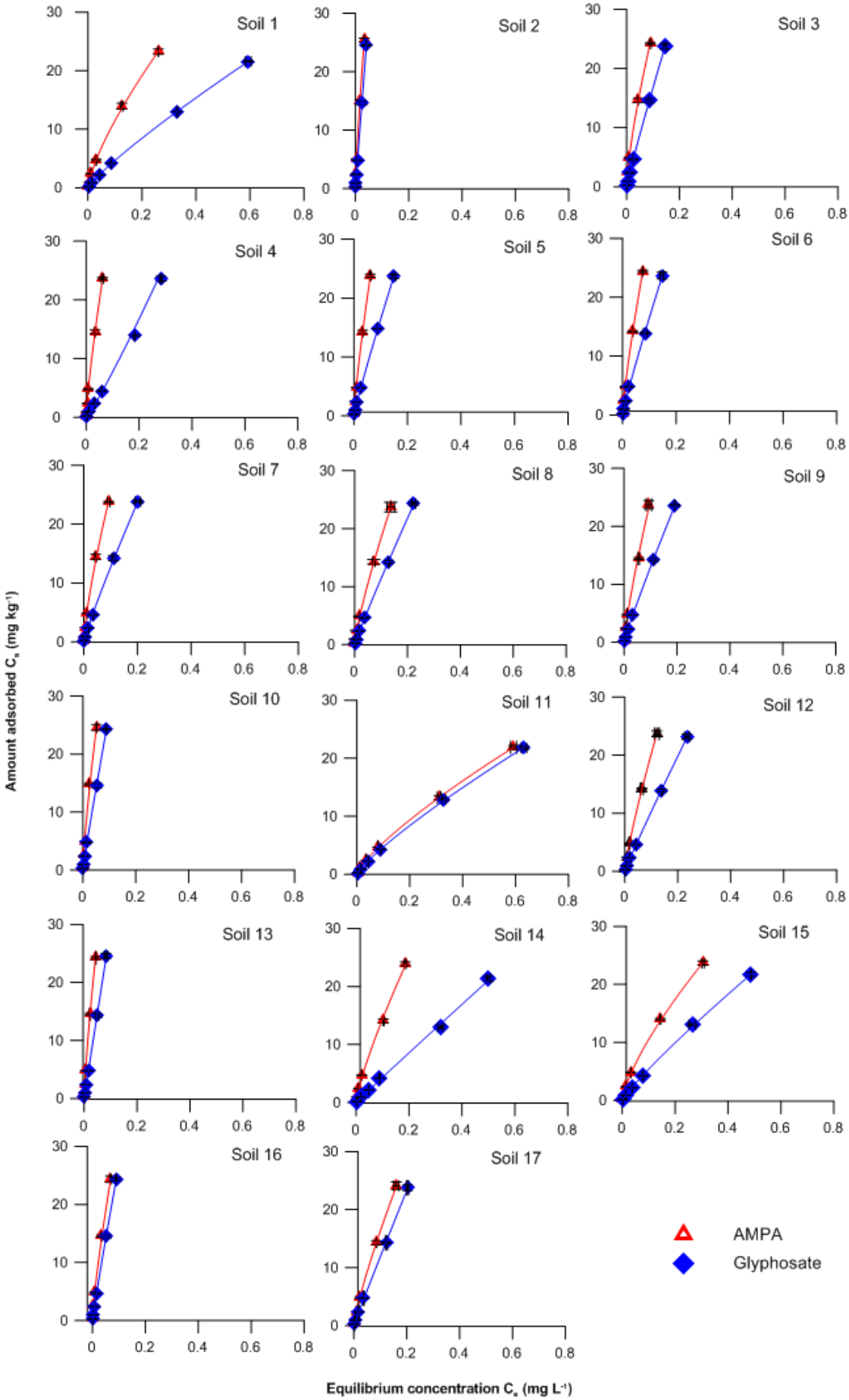



**Figure 9.1 Freundlich isotherms for glyphosate and AMPA adsorption (soils 1 to 17). Each point represents the mean value of triplicates with standard deviation**

### *1.3.2. Pedotransfer rule for glyphosate and AMPA adsorption prediction*

Regression analysis was restricted to soils with a higher experimental $pH_{CaCl2}$ than both glyphosate $pKa_3$ and AMPA $pKa_2$, i.e. $pH_{CaCl2}$ >5.4. This limitation allowed defining adsorption rule when the same ionic form of either glyphosate or AMPA dominates in solution. Thus, soils 2 and 13 ($pH_{CaCl2}$ values =5.1) were excluded from the data analysis.

First, a linear multiple regression was tested to relate $K_f$ to every combination of measured soil properties, but the adjustment accuracy was very weak ($R^2$ <0.75). Besides, for soils 1 and 11 the predicted glyphosate-$K_f$ with a linear regression shows negative values. However, linear multiple regression analysis has already been applied with success for relating soil properties to glyphosate sorption (Gimsing and Borggaard 2004a; Baez et al. 2015; Paradelo et al. 2015) or AMPA sorption (Baez et al. 2015), assuming linear dependence. This consideration could be a simplest view of the relationship between soil properties and sorption processes (Paradelo et al. 2015). In our study, non-linear consideration sharply improves the fit of both glyphosate and AMPA-$K_f$ ($R^2$ >0.92). Of the ten variables studied, non-linear regression analysis appears optimized when considering the four variables; $pH_{CaCl2}$ value, available phosphate, and amorphous aluminium and iron-oxide amount (Table 9.3 and Fig. 9.2), for both glyphosate and AMPA $K_f$ adsorption coefficients. Exponential equation (3) explains 94% and 92% of the variations in glyphosate-$K_f$ and AMPA-$K_f$ coefficients, respectively (see $R^2$, Table 9.3).

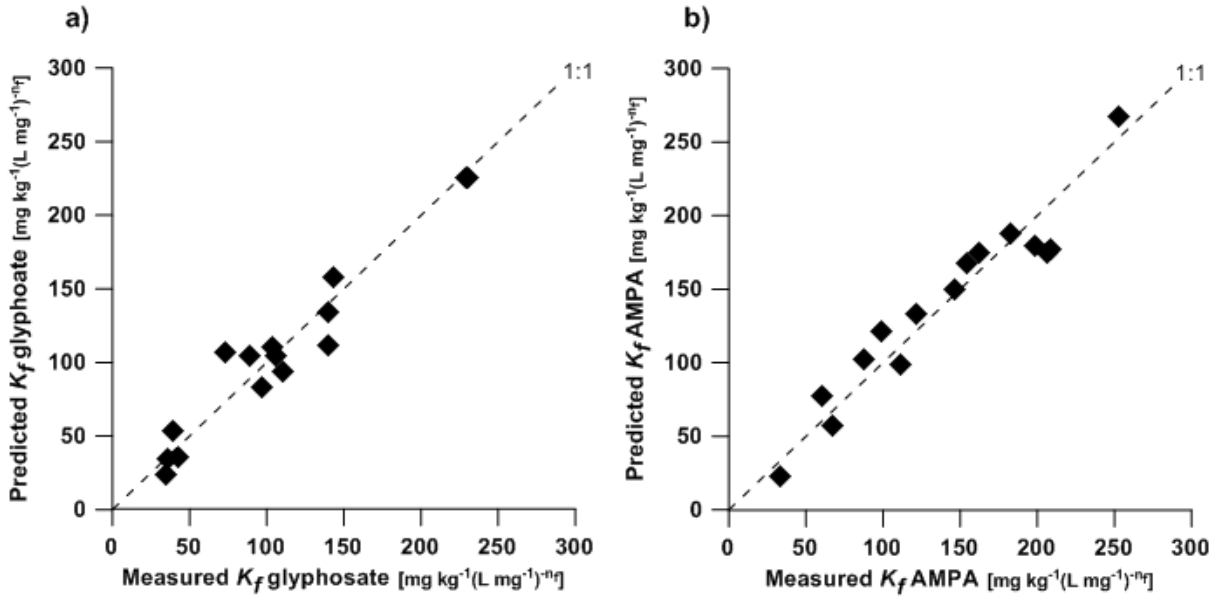



**Figure 9.2 Comparison between measured and predicted $K_f$ coefficients with a nonlinear pedotransfer rule for a) glyphosate (with $1/n_{f\ avg}$= 0.93) and b) AMPA (with $1/n_{f\ avg}$= 0.78). The dotted lines represent a 1 to 1 straight line. Glyphosate and AMPA pedotransfer rules include $pH_{CaCl2}$, Olsen P, $Al_x$ and $Fe_{ox}$ variables. Values are presented in Table 9.3.**

For glyphosate and AMPA sorption coefficients, contrary to previous studies (Vinther et al. 2008; Baez et al. 2015; Paradelo et al. 2015), no correlation was observed with organic-carbon or clay contents. Non-correlation between clay content and glyphosate-$K_f$ may be the result of the minor role played by clay *vs.* oxides (Gimsing and Borggaard 2002). None of the four variables included in the best set had a VIF >7, implying only moderate correlation between the variables (data not shown). A VIF over 10 was used before to indicate multi-co-linearity affecting regression analysis (O'Brien 2007; Inoue et al. 2010; Paradelo et al. 2015), which is not the case for our data.

**Table 9.3 Glyphosate and AMPA $K_f$ coefficients calculated by multiple non-linear regression from Eq. (3): $K_f = C\, e^{\sum_{i=1}^{n} a_i X_i}$. For both molecules, the pedotransfer rule including 4 variables and the simplified rule including 2 or 1 variable(s) are calculated for $pH_{CaCl2}$, $pH_{KCl}$ or $pH_{water}$. Value parameters corresponding to the pedotransfer rule including the four $pH_{CaCl2}$, Olsen P, $Al_{ox}$ and $Fe_{ox}$ variables are indicated in bold**

| Soil variables $X_n$ | Constant | pH measurements | | | Olsen P (g kg$^{-1}$) | $Al_{ox}$ (g kg$^{-1}$) | $Fe_{ox}$ (g kg$^{-1}$) | $R^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1:5 soil $pH_{CaCl2}$ | $pH_{KCl}$ | $pH_{water}$ | | | | |
| Regression coefficient values | C | $a_1$ | $a'_1$ | $a''_1$ | $a_2$ | $a_3$ | $a_4$ | |
| **4 variables (pH, Olsen P, $Al_{ox}$, $Fe_{ox}$)** | | | | | | | | |
| | **5.1 x 10$^5$** | **-1.7** | | | **-1.1** | **-0.4** | **1.0** | ***0.94*** |
| Glyphosate | 3.6 x 10$^5$ | | -1.25 | | -5.6 | -0.1 | 0.1 | *0.65* |
| | 1.3 x 10$^6$ | | | -1.30 | -7.3 | -0.4 | 0.3 | *0.61* |
| | **1.8 x 10$^4$** | **-0.9** | | | **-4.4** | **6.2** | **-0.1** | ***0.92*** |
| AMPA | 3.6 x 10$^3$ | | -0.50 | | -5.4 | 1.3 | -0.7 | *0.81* |
| | 3.8 x 10$^3$ | | | -0.40 | -5.4 | 1.3 | -0.8 | *0.78* |
| **2 variables (pH, Olsen P)** | | | | | | | | |
| | 1.9 x 10$^6$ | -1.6 | | | -2.6 | | | *0.88* |
| Glyphosate | 3.5 x 10$^5$ | | -1.24 | | -5.3 | | | *0.65* |
| | 6.7 x 10$^5$ | | | -1.17 | -6.0 | | | *0.60* |
| | 6.1 x 10$^4$ | -0.9 | | | -7.7 | | | *0.88* |
| AMPA | 2.1 x 10$^4$ | | -0.7 | | -9.6 | | | *0.73* |
| | 3.2 x 10$^4$ | | | -0.7 | -9.8 | | | *0.70* |
| **1 variable (pH)** | | | | | | | | |
| | 1.33 x 10$^6$ | -1.59 | | | | | | *0.82* |
| Glyphosate | 2.23 x 10$^5$ | | -1.24 | | | | | *0.61* |
| | 2.74 x 10$^5$ | | | -1.12 | | | | *0.51* |
| | 4.67 x 10$^4$ | -0.97 | | | | | | *0.69* |
| AMPA | 1.18 x 10$^4$ | | -0.63 | | | | | *0.37* |
| | 1.18 x 10$^4$ | | | -0.63 | | | | *0.37* |

As in earlier studies, the highest correlation was found between glyphosate $K_f$ and pH—in our study $pH_{CaCl2}$— (Table 9.4) (McConnell and Hossner 1985, de Jonge and de Jonge 1999; Gimsing et al. 2004a). For the $pH_{CaCl2}$ here studied (between 5.4 and 7.0), deprotonation of the phosphonic group results in the dominant glyphosate net-$2^-$ ($2^-$) and dominant AMPA net-$1^-$ charged ($1^-$) forms (Fig. 9.3). For soils with high pH values, high repulsion forces with negative charges act on the amorphous oxide surfaces and sorption is reduced.

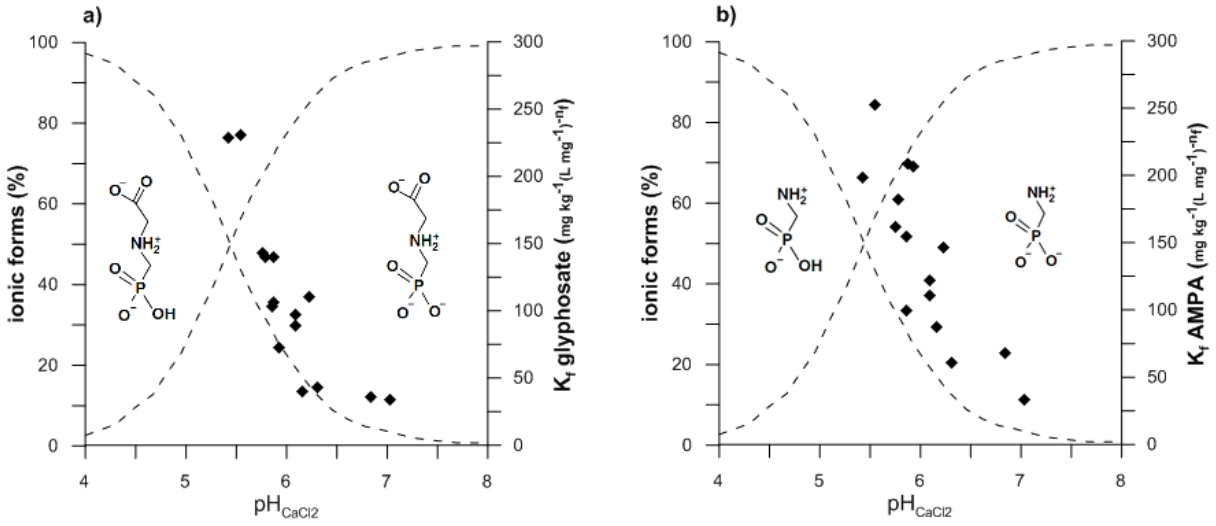



**Figure 9.3 Distribution of Freundlich coefficients $K_f$ as a function of $pH_{CaCl2}$ and dominance of dissociated glyphosate forms (a) and dissociated AMPA forms (b) in solution. Bjerrum diagram taken from (Sheals et al. 2002) for glyphosate (a) and same diagram suggested as hypothesis for AMPA (b). Glyphosate $pKa_3$ = 5.46 (Tomlin, 1997), AMPA $pKa_3$ = 5.4 (Chen et al., 2009)**

In the regression analysis, both glyphosate and AMPA $K_f$ values positively correlate with amorphous iron and aluminium oxides (Table 9.4), with higher correlations calculated for amorphous aluminium oxides that probably are more reactive in the studied soils.

A negative correlation between available phosphate and glyphosate $K_f$ values is observed (Table 9.4) where both molecules compete for the same adsorption sites on oxide surfaces, thus reducing glyphosate adsorption in the presence of phosphate (Gimsing et al. 2004b). A negative correlation between AMPA-$K_f$ values and available phosphate suggests a similar competition for adsorption on oxide surface sites by reducing AMPA sorption when phosphate is present. The more strongly negative correlation between phosphate and $K_f$ values for AMPA than for glyphosate (Table 9.4) indicates a higher competitive adsorption between phosphate and AMPA than glyphosate. Sorption sites may also be more accessible for AMPA than for glyphosate, as AMPA has a lower molecular weight, which can result in increased competition between AMPA and the smallest phosphate molecule. In addition to this, between pH 5.4 and 7.0 AMPA and phosphate have the same ionic form ($1^-$) and thus probably very similar adsorption mechanisms, whereas glyphosate has an additional negative charge ($2^-$).

**Table 9.4 Correlation matrix of $K_f$ glyphosate ($1/n_{f\ avg}$ =0.93) and $K_f$ AMPA ($1/n_{f\ avg}$ =0.78) with soil parameters by multiple non-linear regression**

| Variables | $pH_{CaCl2}$ | Olsen P (%) | $Al_{ox}$ (%) | $Fe_{ox}$ (%) |
|---|---|---|---|---|
| $K_{f\ glyphosate}$ | -0.83 | -0.36 | 0.43 | 0.05 |
| $K_{f\ AMPA}$ | -0.82 | -0.67 | 0.68 | 0.10 |

To evaluate the sensitivity of the variables affecting the pedotransfer rule, the number of variables was initially reduced to two dominant parameters, i.e. $pH_{CaCl2}$ and available phosphate amount. The resulting equation explains 88% of the variations in the $K_f$ of glyphosate and AMPA (see $R^2$, Table 9.3). Considering only variable $pH_{CaCl2}$—the most significant of all four variables—decreases the accuracy adjustment for AMPA ($R^2$ 0.69, Table 9.3), whereas that for glyphosate is only slightly modified ($R^2$ 0.87, Table 9.3). Thus, it seems possible to arrive at an acceptable estimate of glyphosate adsorption with an equation with just one variable, i.e. $pH_{CaCl2}$, whereas for AMPA the two variables $pH_{CaCl2}$ and available phosphate amount are needed.

### *1.3.3. Constraints in applying pedotransfer adsorption equations*

To verify the accuracy of the proposed sorption multiple regression, as Paradelo et al. 2015 showed that this might be dependent upon the study site, we collected published data concerning pedotransfer rules for testing them in our model. To our knowledge, AMPA adsorption instead of glyphosate sorption is rarely described in the literature. Nevertheless, none of the published work describes all four variables—$pH_{CaCl2}$, available phosphate, and amorphous iron and aluminium contents—for several soils. Amorphous iron and aluminium contents often are missing from soil databases (Mamy and Barriuso 2005; Al Rajab et al. 2008), as are available-phosphate-content data (Piccolo et al. 2004; Mamy and Barriuso 2005; Al-Rajab et al. 2008). Furthermore, when these three parameters are available, the experimental $pH_{CaCl2}$ is rarely measured (Autio et al. 2004; Laitinen et al. 2008; Ghafoor et al. 2013; Paradelo et al. 2015), even though this is the best variable for explaining adsorption. We thus carried out an in-depth study on the effect of the pH-measuring method on predicting the glyphosate $K_f$ (Table 9.3). The parameters for the adsorption equations with four and two variables, or even one variable, were recalculated for $pH_{water}$ or $pH_{KCl}$ values, as these are more commonly measured parameters than experimental $pH_{CaCl2}$. We then did the same work for AMPA equations as a comparison. The choice of pH clearly affected the accuracy of an equation with four variables, as $R^2$ varied from 0.94 with $pH_{CaCl2}$ to ≤0.65 with $pH_{water}$ and $pH_{KCl}$ for glyphosate, and from 0.92 to ≤0.81 for AMPA. This decrease in the adjustment accuracy was obviously also noted for regressions with two variables—$R^2$ going from 0.88 to ≤0.65 for glyphosate and from 0.88 to ≤0.73 for AMPA—and one variable ($R^2$ going from 0.88 to ≤0.61 for glyphosate and from 0.69 to ≤0.37 for AMPA).

Glyphosate-$K_f$ coefficients are much more affected by the pH-measurement method than those of AMPA, but the pH variable in exponential glyphosate equations is systematically associated with higher correlation coefficients than in the AMPA ones (Table 9.3). These results clearly show that the type of pH measurement plays a crucial role for the prediction of glyphosate and AMPA adsorption coefficients. Since no simple relationship can be established between experimental $pH_{CaCl2}$ and $pH_{water}$ ($R^2$ 0.76) or $pH_{KCl}$ ($R^2$ 0.80) (data not shown), a model validation for glyphosate cannot be based on available published data.

### 1.4. Conclusions

High adsorption coefficients calculated for glyphosate and AMPA molecules depend upon the experimental $pH_{CaCl2}$ value (1:5 soil/solution), the available phosphate content, and the amorphous aluminium- and iron-oxide contents. These four key soil parameters combined in an exponential regression equation provide a precise description of a pedotransfer rule for $K_f$ prediction. To our knowledge, our AMPA dataset contains the first published data for adsorption on a significant number of natural soils. Because of low $1/n_f$ values, prediction of the AMPA-$K_f$ is strongly related to the soil-solution concentration, contrary to glyphosate. Changes in pH strongly affect adsorption by modifying the ionic state of glyphosate and AMPA, and the available amorphous oxide-surface sorption sites. Phosphate competes with both molecules for adsorption, but more strongly with AMPA. Considering only the two variables $pH_{CaCl2}$ and available phosphate content, leads to a satisfactory prediction of the adsorption constants. For both molecules, $pH_{CaCl2}$ is the most reliable explanatory variable. However, $pH_{CaCl2}$ is only rarely measured during batch experiments, even though most of such experiments use $CaCl_2$ as the solute. Replacing $pH_{CaCl2}$ by $pH_{KCl}$ or by $pH_{water}$ — that are more frequently measured in soils — as the variable in the pedotransfer rule does not allow adjusting $K_f$ with sufficient precision. Since simple relation does not exist between $pH_{KCl}$ and $pH_{CaCl2}$ — or between $pH_{water}$ and $pH_{CaCl2}$ — a complementary soil characterization with $pH_{CaCl2}$ value therefore appears necessary for the application of the pedotransfer rule. However, such a measurement is easier and faster than the implementation of sorption experiments. The acquisition of supplementary data on various soils will lead to a better validation of the pedotransfer rules for glyphosate and AMPA.

Finally, the strong adsorption observed in the studied soils, which are rather depleted in organic carbon, takes place on mineral fractions. Hence, the—little studied—geological materials present in the unsaturated zone might also strongly adsorb glyphosate and AMPA. The adsorption of these molecules on such materials should thus be studied as well.

## *2. Adsorption en batch du SMOC et de ses métabolites MESA et MOXA dans les horizons de surface des sols*

### 2.1. Cinétiques d'adsorption

Les variations d'adsorption du SMOC et du MESA en fonction du temps sur le sol 14 sont représentées dans la Figure 9.4. La dynamique d'adsorption est similaire pour les deux molécules avec des quantités adsorbées qui atteignent rapidement un maximum dès les premiers temps de l'agitation. Dès 1h d'agitation l'adsorption du MESA est maximale autour de 0.1 mg $kg^{-1}$, alors qu'elle atteint environ 0.55 mg $kg^{-1}$ pour le SMOC. L'adsorption maximale du SMOC est atteinte après 24h d'agitation bien que les quantités adsorbées varient en réalité très peu entre 1 et 24h, avec une faible augmentation des quantités adsorbées de 0.55 à 0.62 mg $kg^{-1}$. Cette adsorption rapide des quantités de métolachlore a été préalablement observée sur un autre sol (Vryzas et al 2007). Quant au MOXA, aucune adsorption n'a pu être mesurée au cours de l'agitation. Par la suite, les constantes d'adsorption à l'équilibre ont été mesurées pour un temps de contact identique pour les trois molécules, fixé à 24h.

La modélisation des cinétiques d'adsorption avec les modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre rend compte d'un bon ajustement avec des $R^2 > 0.98$ (Table 9.5). Ces deux cinétiques rendent compte d'un mécanisme d'adsorption de surface limité par la capacité d'adsorption du solide (Ho 2006 ; Ho et McKay 1999 ; Blanchard et al 1984). Néanmoins, le choix d'un modèle cinétique de pseudo-second ordre plutôt que pseudo-premier ordre conduit à un meilleur ajustement de l'adsorption du SMOC et du MESA sur le sol avec des valeurs de $R^2$ passant de 0.984 à 0.993 pour le SMOC et de 0.986 à 0.996 pour le MESA. La valeur du SCT est par ailleurs largement diminuée signifiant une meilleure qualité d'ajustement. Le modèle de pseudo-second ordre indique que l'adsorption du SMOC et du MESA est gouvernée par deux vitesses différentes, une première rapide sur les temps courts de l'adsorption suivie d'une seconde plus lente (Ho 2006 ; Ho et McKay 1999 ; Blanchard et al 1984).

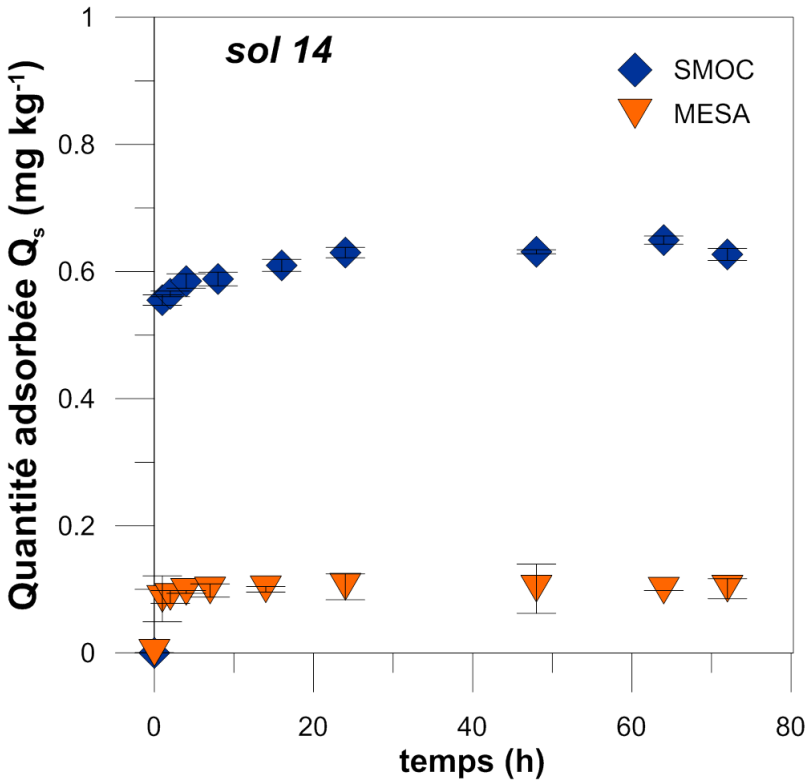



**Figure 9.4 Cinétiques d'adsorption du S-métolachlore (SMOC) et de l'ESA-métolachlore (MESA) sur le sol de surface n°14.**

**Table 9.5 Ajustement des modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordre sur les données d'adsorption du SMOC et du MESA.**

| | SMOC | MESA |
|---|---|---|
| $Q_e$ (mg $kg^{-1}$) | 0.613 | 0.099 |
| **Pseudo-premier ordre** | | |
| $k_1$ ($h^{-1}$) | 2.22 | 1.78 |
| $R^2$ | 0.984 | 0.986 |
| SCT | $5.3\ 10^{-4}$ | $1.2\ 10^{-5}$ |
| **Pseudo-second ordre** | | |
| $k_2$ (kg $mg^{-1}$ $h^{-1}$) | 10 | 47 |
| $R^2$ | 0.993 | 0.996 |
| SCT | $3.5\ 10^{-4}$ | $7.5\ 10^{-6}$ |

### 2.2. Constante de distribution à l'équilibre

L'adsorption du SMOC dans les sols de surface est exprimée par les valeurs de $K_d$ comprises entre 2.3 et 6.3 L $kg^{-1}$ (Table 9.6)

Table 9.6. L'adsorption du SMOC est positivement corrélée au teneur en carbone organique (niveau de significativité p= 0.05) (Table 9.7), comme cela a été précédemment démontré pour le métolachlore ou le S-métolachlore dans les sols (Alleto et al 2013; Baran et Gourcy 2013; Bedmar et al 2011; Kodesova et al 2011; Si et al 2009; Vryzas et al 2007; Weber et al 2003; Patakioutas et Albanis 2002; Crisanto et al 1995; Wood et al 1987). Aussi, le coefficient de distribution a été normalisé à la teneur en carbone organique des sols et les valeurs de $K_{oc}$ sont comprises entre 244 et 402 L $kg^{-1}$. Ces valeurs sont dans la gamme des valeurs publiées par Alleto et al. (2013) (entre 62 et 372 L $kg^{-1}$) mais sont supérieures à la majorité des données disponibles qui sont comprises entre 130 et 200 L $kg^{-1}$ (Baran et Gourcy 2013; Caracciolo et al, 2005; Dores et al 2009; Krutz et al 2004; Seybold et Mersie, 1996). D'autres études ont reporté des valeurs d'adsorption du SMOC sur les sols (Bedmar et al. 2011; Si et al 2009 ; Vryzas et al. 2007; Weber et al 2003; Patakioutas et Albanis 2002 ; Liu et al 2000;) mais les isothermes d'adsorption de Freundlich n'étant pas linéaires ($1/n_f < 0.9$), la comparaison entre les valeurs de $K_f$ (ou $K_{f\text{-}oc}$) publiées et nos valeurs de $K_d$ (ou $K_{oc}$) n'est pas possible.

L'adsorption du métolachlore sur les sols est aussi positivement corrélée à la CEC (p= 0.01) et aux teneurs en limon (p= 0.05) (Table 9.7). A titre comparatif, des corrélations positives avec la teneur en carbone organique, les teneurs en argiles et en limons et la CEC, et des corrélations négatives avec le pH et la teneur en $CaCO_3$ ont été reportées (p= 0.05) (Baran et Gourcy 2013). Si et al. (2009) ont démontré que la CEC était le paramètre le plus fortement corrélé avec les valeurs de $K_f$ du métolachlore mais que la combinaison des paramètres teneur totale en carbone, teneur en argile, pH du sol et CEC permettait d'obtenir un modèle prédictif avec la valeur de $R^2$ la plus élevée. Sur 13 sols représentatifs de la République Tchèque, les variations du coefficient $K_f$ du métolachlore sont les plus fortement corrélées avec les teneurs en matière organique et les valeurs de $pH_{KCl}$ (Kodesova et al 2011). Aucune corrélation avec les valeurs de $pH_{eau}$, $pH_{KCl}$ ou $pH_{CaCl2}$ n'est observé dans notre étude.

**Table 9.6 Constantes de distribution à l'équilibre $K_d$ et $K_{oc}$ du S-métolachlore (SMOC), de l'ESA-métolachlore (MESA) et de l'OXA-métolachlore (MOXA) mesurés sur les horizons de surface des sols (n=17). Valeurs moyenne des triplicats expérimentaux. Les valeurs de $K_{oc}$ sont calculées à titre indicatif pour le MESA (cf explication détaillée dans le texte).**

| | SMOC | | MESA | | MOXA | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ***sols*** | $K_d$ (L $kg^{-1}$) | $K_{OC}$ (L $kg^{-1}$) | $K_d$ (L $kg^{-1}$) | *$K_{OC}$ (L $kg^{-1}$)* | $K_d$ (L $kg^{-1}$) | $K_{OC}$ (L $kg^{-1}$) |
| ***1*** | 4.2 | 300.1 | 0.23 | *16.3* | n.q. | n.q. |
| ***2*** | 4.0 | 286.8 | 0.35 | *25.3* | n.q. | n.q. |
| ***3*** | 4.0 | 308.4 | 0.40 | *30.8* | n.q. | n.q. |
| ***4*** | 3.6 | 266.7 | 0.52 | *38.1* | n.q. | n.q. |
| ***5*** | 3.9 | 244.0 | 0.70 | *43.9* | n.q. | n.q. |
| ***6*** | 5.0 | 337.9 | 0.74 | *50.1* | n.q. | n.q. |
| ***7*** | 4.7 | 353.8 | 0.17 | *12.8* | n.q. | n.q. |
| ***8*** | 2.3 | 282.0 | 0.05 | *5.6* | n.q. | n.q. |
| ***9*** | 4.2 | 284.5 | 0.27 | *18.6* | n.q. | n.q. |
| ***10*** | 4.4 | 252.0 | 0.15 | *8.9* | n.q. | n.q. |
| ***11*** | 6.3 | 273.5 | 0.10 | *4.2* | n.q. | n.q. |
| ***12*** | 4.5 | 276.8 | 0.06 | *4.0* | n.q. | n.q. |
| ***13*** | 3.5 | 271.4 | 0.03 | *2.5* | n.q. | n.q. |
| ***14*** | 3.3 | 358.1 | 0.04 | *4.3* | n.q. | n.q. |
| ***15*** | 2.8 | 313.6 | n.q. | *n.q.* | n.q. | n.q. |
| ***16*** | 2.9 | 402.1 | 0.04 | *5.8* | n.q. | n.q. |
| ***17*** | 5.6 | 373.4 | 0.05 | *3.3* | n.q. | n.q. |
| ***moyenne*** | 4.1 | 307.4 | 0.25 | *17.5* | | |
| ***min*** | 2.3 | 244.0 | 0.03 | *2.5* | | |
| ***max*** | 6.3 | 402.1 | 0.74 | *50.1* | | |

n.q. non quantifiable

L'adsorption des métabolites sur les sols est très limitée, en particulier pour le MOXA pour lequel aucun $K_d$ n'est quantifiable. Pour le MESA, les $K_d$ sont comprises entre 0.03 and 0.74 L $kg^{-1}$ ce qui constitue des valeurs proches des valeurs de $K_f$ mesurés sur les sols de surface et issus d'isothermes d'adsorption de Freundich quasi linéaires (Baran et Gourcy 2013; Krutz et al. 2004). L'adsorption du MESA est positivement corrélée aux teneurs en argiles et limons, à la CEC et aux teneurs en oxydes de fer ($Fe_{MJ}$ et $Fe_{Tamm}$) et d'aluminium ($Al_{Tamm}$), et négativement corrélée aux teneurs en sables (p= 0.05) (Table 9.7). Puisqu'aucune corrélation avec les teneurs en carbone organique n'a été observée, l'utilisation du coefficient $K_{oc}$ n'est pas justifiée. Cependant, il a été calculé à titre indicatif pour les 17 sols par comparaison avec ceux du SMOC (Table 9.7). A notre connaissance, aucune étude précédente n'a reporté de paramètres clés gouvernant l'adsorption du MESA. Par conséquent, aucune comparaison ne peut être établie avec nos résultats issus des corrélations entre les valeurs de $K_d$ du MESA et les propriétés physico-chimiques des sols. L'adsorption sur les sols de surface suit cet ordre décroissant : SMOC >> MESA > MOXA comme précédemment reporté (Baran et Gourcy 2013), mais

en désaccord avec Krutz et al. (2004) qui ont observé une plus forte adsorption du MOXA par rapport au MESA.

L'absence de corrélation entre les valeurs de $K_d$ du MESA et du SMOC laisse suggérer l'implication de mécanismes d'adsorption différents d'une molécule à l'autre.

**Table 9.7 Matrice de corrélation des $K_d$ du SMOC et du MESA ( L $kg^{-1}$) dans les sols**

| Variables | sable (%) | limon (%) | pH $_{CaCl2}$ | pH $_{eau}$ | pH $_{KCl}$ | C $_{org}$ (%) | CEC (meq $100g^{-1}$) | Fe $_{MJ}$ (%) | Fe $_{Tamm}$ (%) | Al $_{MJ}$ (%) | Al $_{Tamm}$ (%) | $K_d$ SMOC | $K_d$ MESA |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| argile (%) | -0.28 | **0.72** | -0.36 | -0.33 | -0.33 | **0.51** | **0.75** | **0.94** | **0.63** | **0.87** | **0.88** | 0.36 | **0.63** |
| sable (%) | | **-0.52** | -0.25 | -0.32 | -0.32 | -0.35 | -0.47 | -0.24 | -0.12 | -0.18 | -0.12 | -0.31 | **-0.53** |
| limon (%) | | | 0.01 | 0.10 | 0.09 | **0.66** | **0.76** | **0.57** | **0.55** | 0.42 | 0.38 | **0.49** | **0.61** |
| pH $_{CaCl2}$ | | | | **0.93** | **0.93** | 0.32 | 0.21 | -0.25 | 0.22 | **-0.49** | **-0.50** | 0.31 | -0.12 |
| pH $_{eau}$ | | | | | **0.99** | 0.30 | 0.16 | -0.19 | 0.13 | -0.46 | **-0.48** | 0.21 | 0.01 |
| pH $_{KCl}$ | | | | | | 0.29 | 0.14 | -0.19 | 0.14 | **-0.49** | **-0.51** | 0.24 | -0.02 |
| C $_{org}$ (%) | | | | | | | **0.87** | **0.48** | **0.65** | 0.21 | 0.26 | **0.86** | 0.26 |
| CEC (meq $100g^{-1}$) | | | | | | | | **0.70** | **0.68** | **0.51** | **0.51** | **0.77** | **0.50** |
| Fe $_{MJ}$ (%) | | | | | | | | | **0.68** | **0.84** | **0.89** | 0.35 | **0.59** |
| Fe $_{Tamm}$ (%) | | | | | | | | | | 0.42 | **0.50** | 0.47 | 0.24 |
| Al $_{MJ}$ (%) | | | | | | | | | | | **0.97** | 0.08 | **0.69** |
| Al $_{Tamm}$ (%) | | | | | | | | | | | | 0.12 | **0.57** |
| $K_d$ SMOC | | | | | | | | | | | | | 0.16 |

***Valeurs en gras corrélées avec un niveau de significativité p= 0.05***

## 2.3. Investigation des mécanismes d'adsorption

### *2.3.1. Du S-métolachlore, un herbicide non-chargé*

Dans les sols du couloir de Meyzieu, l'adsorption du S-métolachlore est fortement corrélée aux teneurs en carbone organique et aux valeurs de CEC (Table 9.7). Le mécanisme d'adsorption des herbicides chloroacétanilides (métolachlore, alachlore, acétochlore, propachlore) sur les substances organiques a été suggéré à partir d'études spectroscopiques FTIR pour des acides humiques (Liu et al. 2000). La formation de liaison hydrogène à partir de l'oxygène du groupement carbonyle ($^{-}$C=O) et/ou de l'azote du groupement nitrogène (C-N) des herbicides avec les groupements carboxyles et hydroxyles protonés des acides humiques semble être engagée dans le mécanisme d'adsorption.

Aucune corrélation n'a été démontrée avec les teneurs en argile bien qu'elle ait été reportée pour d'autres sols (Baran et Gourcy 2013 ; Si et al. 2009 ; Vryzas et al. 2007 ; Weber et al. 2003). Des corrélations entre $K_d$ et la CEC ont été obtenues. La CEC résultant de la présence de matière organique

et d'argile, il est possible que les minéraux argileux jouent un rôle dans l'adsorption du S-métolachlore sur les sols.. La contribution de la fraction minérale dans l'adsorption du S-métolachlore peut être bien plus importante que celle de la fraction organique dans certains sols où la teneur en argiles est très supérieure à la teneur en matière organique (Bedmar et al. 2011 ; Liu et al. 2002). Dans le cas de notre étude, l'absence de corrélation avec les argiles laissent supposer que l'implication de la matière organique est plus forte que celle des argiles dans l'adsorption du SMOC. Notons cependant que les teneurs en argiles mesurées dans les horizons des sols par la méthode AFNOR X 31.107 (2003) (Table 9.1) et donc utilisées dans les corrélations statistiques se réfèrent à une quantification granulométrique plutôt qu'à une quantification minéralogique. Les quantités et la nature des minéraux argileux constitutifs des horizons de surface des sols ne sont pas connues. Cependant, est présumé présent un mélange complexe d'argiles composé d'illites, de kaolinite, vermiculites et montmorillonites (Bornand, 1978).

Des études ont montré la capacité d'adsorption du métolachlore à la surface d'argiles gonflantes de type montmorillonite (El-Nahhal 2003 ; Liu et al. 2002, 2000 ; Torrents et Jayasundera 1997). L'adsorption est fortement dépendante du type de montmorillonite (Nennemann et al. 2001) et des cations qui la saturent avec dans l'ordre d'adsorption $Ca^{2+} \sim Mg^{2+} < Al^{3+} \leq Fe^{3+}$ (El-Nahhal 2003 ; Liu et al. 2002). Deux mécanismes d'adsorption sont envisagés : i) soit par formation d'une liaison hydrogène entre l'oxygène du groupement carbonyle ($^{-}C=O$) du métolachlore et les hydrogènes des molécules d'eau qui hydratent le cation échangeable à la surface des feuillets d'argile, ii) soit par la formation d'une liaison hydrogène entre les groupements méthyles ($^{-}CH_3$ ou $^{-}CH_2$ ) du métolachlore et les oxygènes des molécules d'eau à la surface des feuillets d'argile (Liu et al 2000 ; Pusino et al. 1992). La création de liaisons hydrogènes à la surface des feuillets d'argile a aussi été reportée sur la montmorillonite pour l'alachlore (Li et al. 2006 ; Bosetto et al. 1993), qui appartient aussi à la famille des herbicides acétanilides avec une formule structurale très proche de celle du métolachlore (Figure 9.5).

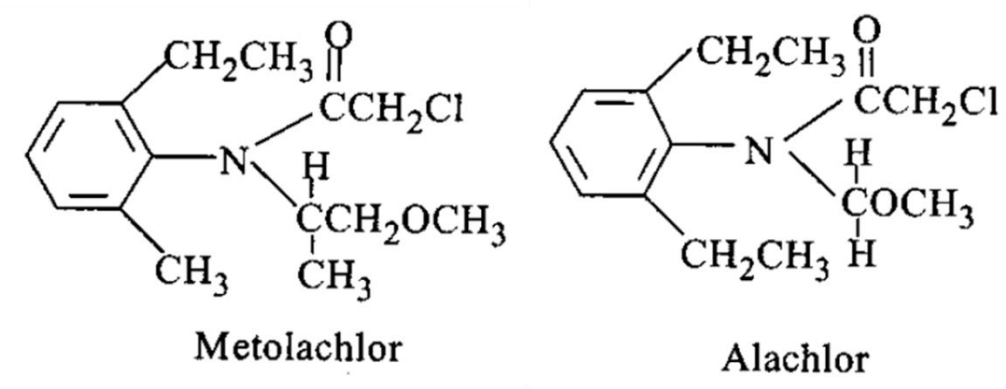



**Figure 9.5 Structure moléculaire des herbicides acétanilide métolachlore et alachlore**

Ces hypothèses d'adsorption du S-métolachlore sur les minéraux argileux et les substances organiques sont récapitulées dans un schéma conceptuel (Figure 9.6). Ces hypothèses devront être consolidées par des analyses minéralogiques supplémentaires sur la nature des fractions argileuses et organiques.

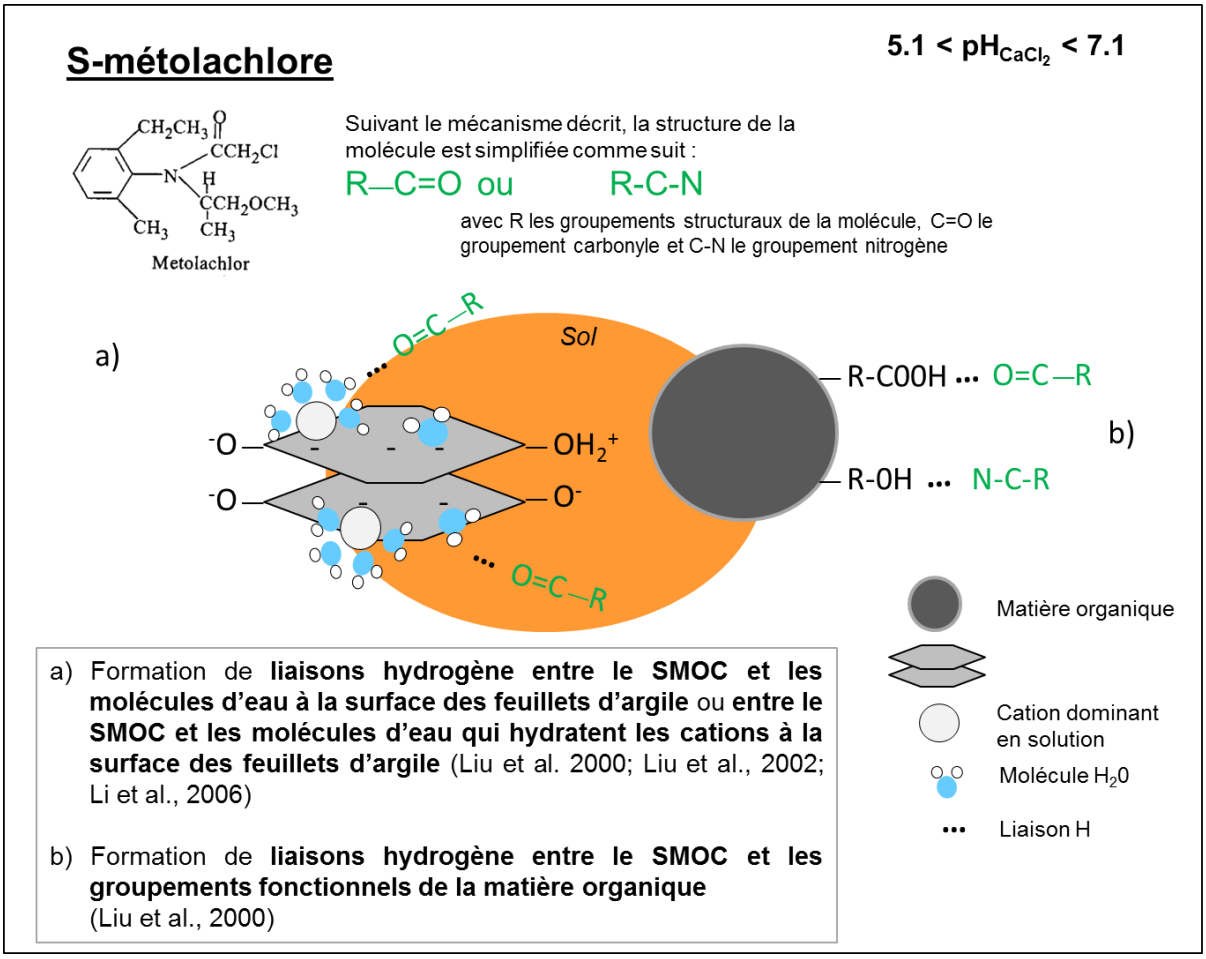



**Figure 9.6 Schéma bilan des mécanismes envisagés concernant l'adsorption du S-métolachlore sur les sols**

### *2.3.2. De l'ESA-métolachlore, un métabolite anionique*

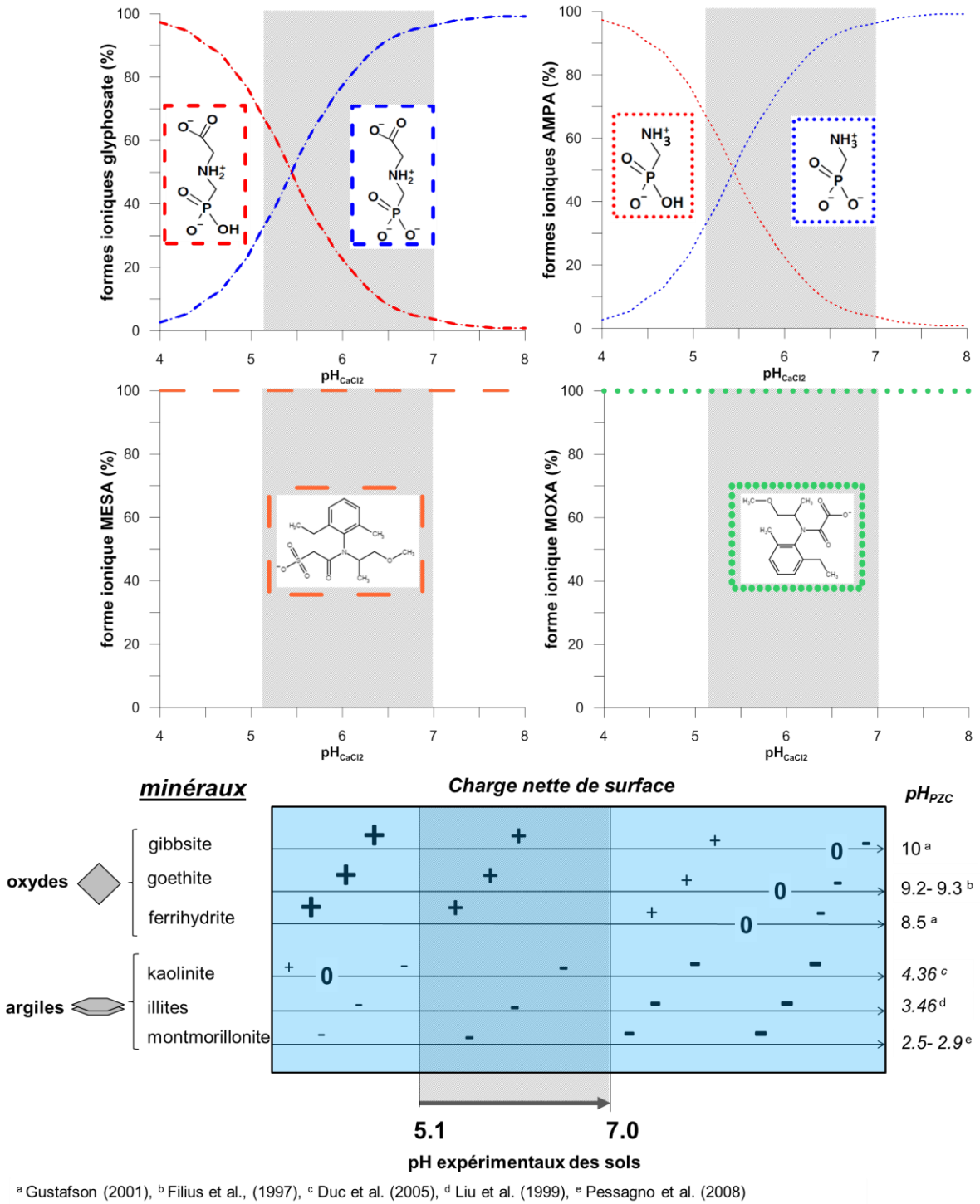
L'adsorption de l'ESA-métolachlore dans les sols est corrélée aux teneurs en oxydes de fer et d'aluminium, à la CEC et aux teneurs en argiles, sables et limons (Table 9.7). A nouveau, les teneurs en argiles, sables et limons se réfèrent à une quantification granulométrique et ne sont pas directement associées à une composition chimique précise. La présence de minéraux argileux et d'oxydes semblent donc être liée à l'adsorption du MESA. Plus globalement, l'implication des phases minérales des sols dans l'adsorption de molécules anioniques est connue et est liée à la présence de groupements hydroxyles chargés positivement à la surface des oxydes de fer ou d'aluminium et sur les bords des feuillets d'argile (Mackay et al. 2012). Ces groupements hydroxyles contrôlent la charge de surface du minéral. Lorsque le pH de la solution est inférieur au $pH_{PZC}$, la charge de surface du minéral est positive. A l'inverse, une charge de surface négative est obtenue lorsque le pH de la solution est supérieur au $pH_{PZC}$.

Dans une moindre mesure, la charge des groupements hydroxyles varie également en fonction des complexes de surface qu'ils forment avec les ions en solution. En conséquence, la charge de surface des minéraux peut également évoluer en fonction de la nature et de la concentration des ions dans la phase liquide. L'adsorption des molécules chargées à la surface d'un minéral est facilitée lorsque la charge de surface du minéral est opposée à la charge de la molécule en raison de la mise en place d'un champ électrostatique partant de la surface du minéral.

Aux pH expérimentaux ($5.1 < pH_{CaCl2} < 7$), les oxydes comme la goethite, la ferrihydrite et la gibbsite présentent majoritairement des charges positives en surface (Figure 9.7) alors que les minéraux argileux tels que la kaolinite, les illites et la montmorillonite possèdent des surfaces latérales chargées négativement. Bien qu'aucune analyse sur la nature des oxydes et des argiles n'ait été faite dans les sols, les phases minérales citées plus haut sont supposés être présentes dans nos sols car elles ont été quantifiées dans des sols formés à partir de matériaux fluvio-glaciaires dans la moyenne vallée du Rhône (Bornand, 1978).

L'ESA-métolachlore est un métabolite qui porte une charge négative, conférée par la présence d'un groupement sulfonate dans sa formule. La charge du MESA est constante quel que soit le $pH_{CaCl2}$ des sols entre 5.1 et 7.0 (Figure 9.7), ce qui peut expliquer l'absence de corrélation entre le $K_d$ et le pH dans l'analyse statistique. Cependant, avec l'augmentation du $pH_{CaCl2}$, les charges négatives à la surface des oxydes de fer et des argiles augmentent (Figure 9.7) favorisant la répulsion électrostatique avec les molécules anioniques et donc diminuant potentiellement leur adsorption. Ceci a été démontré précédemment pour les cas du glyphosate et de l'AMPA, pour lesquels l'augmentation du pH entraîne de concert une augmentation des charges négatives à la surface des phases minérales et la dominance des formes les plus négativement chargées en solution (respectivement -2 et -1) (Figure 9.7) entraînant une diminution de leur adsorption sur les sols (cf §1.3.2).

L'adsorption des molécules anioniques sur les oxydes a été reportée pour le glyphosate et l'AMPA sur la goethite via l'implication du groupement fonctionnel phosphonate des molécules (Pessagno et al. 2008 ; Jonsson et al. 2008 ; Barja et dos Santos Afonso 2005 ; Gimsing et Borggaard 2002 ; Sheals et al. 2002). D'autres herbicides anioniques comme le 2,4-D et le MCPP ont été étudiés, et de fortes adsorptions sur les oxydes de fer comme la ferrihydrite (Clausen et al. 2001 ; Celis et al 1999) et la goethite (Clausen et al. 2001) ont été rapportées. Ces deux herbicides peuvent aussi s'adsorber sur les sites chargés positivement à la surface des oxydes d'aluminium ($=AlOH_2^+$) et très minoritairement à la surface de la calcite ($=Ca(OH_2)^+$) (Clausen et al. 2001). En effet, la surface de la calcite est majoritairement constituée de sites non-chargés (=CaOH) et ($=CO_3H$) (Geoffroy et al. 1999) restreignant grandement sa réactivité envers les pesticides anioniques.




[a] Gustafson (2001), [b] Filius et al., (1997), [c] Duc et al. (2005), [d] Liu et al. (1999), [e] Pessagno et al. (2008)

**Figure 9.7 Effet du pH expérimental (pHCaCl2) sur la spéciation du glyphosate, de l'AMPA, du MESA et du MOXA en solution et sur les charges portées par quelques phases minérales supposées présentes dans les sols.**

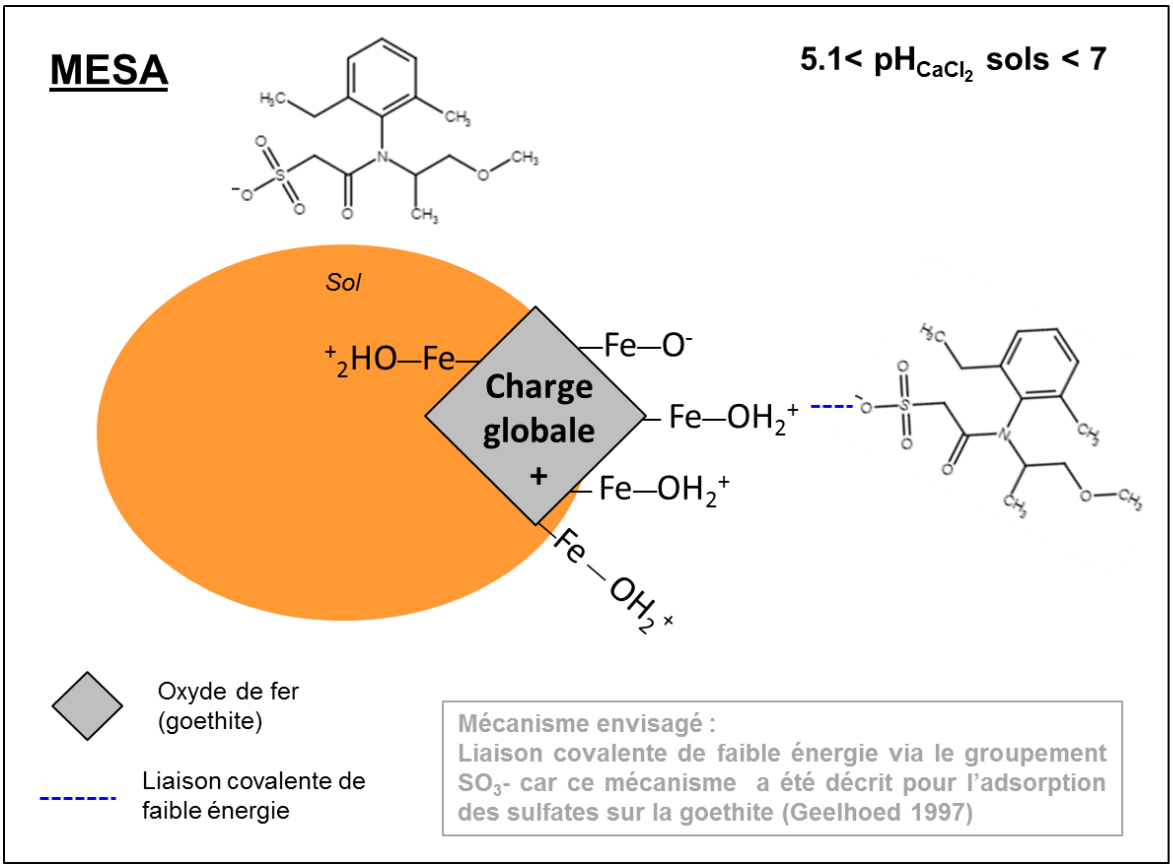



**Figure 9.8 Hypothèse sur le mécanisme impliqué dans l'adsorption de l'ESA-métolachlore sur les sols**

Aucune étude de la sorte n'est aujourd'hui disponible pour les deux métabolites anioniques ESA et OXA du métolachlore. Le métabolite OXA ne s'adsorbant pas sur les sols, il est complexe d'avancer des hypothèses sur son mécanisme d'adsorption en l'état. L'ion sulfate ($SO_4^{2-}$) est connu pour s'adsorber à la surface de la goethite (Geelhoed et al. 1997) en formant un complexe de sphère interne bidentate impliquant la formation de deux liaisons covalentes de plus faibles énergies que celles formées par un groupement phosphonate. L'adsorption du MESA dans les sols pourrait être liée à la présence d'oxydes de fer sur lesquels la molécule pourrait s'adsorber via son groupement sulfonate. Cette hypothèse est schématisée dans la Figure 9.8.

# *Chapitre 10. Adsorption des pesticides et des métabolites sur les solides fluvio-glaciaires de la zone non saturée*

## *1. Rappel méthodologique de l'étude d'adsorption*

Les molécules sont étudiées individuellement et pour les conditions expérimentales définies par les résultats des tests préliminaires d'adsorption (Chapitre 7, §2). Aussi, les batchs sont menés en triplicat et à partir d'une prise d'essai i) pour le Gcm,b [0,2]mm et le S-x : avec 2g dans les cas du glyphosate et de l'AMPA, et 4g dans les cas du SMOC, MESA et MOXA (mêmes prises d'essai que pour les sols) et ii) pour le Gcm,b ]2,10]mm, avec 10g. L'hétérogénéité pétrographique du Gcm,b contraint en effet à utiliser des prises d'essai de masse plus élevée pour le Gcm,b ]2,10]mm afin d'obtenir une répétabilité des résultats obtenus pour les triplicats. Les ratios liquide / solide utilisés sont similaires à ceux utilisés dans les batchs d'adsorption sur les sols, c'est-à-dire, un ratio de 5 pour l'étude de l'adsorption du glyphosate et de l'AMPA, et un ratio de 2 pour l'étude de l'adsorption du SMOC, du MESA et du MOXA.

De manière similaire aux batchs réalisés sur les sols, les échantillons de solides fluvio-glaciaires sont pré-équilibrés avec une solution aqueuse de $CaCl_2$ (0.01M) 16h avant l'adsorption. Les échantillons sont ensuite dopés avec la solution de pesticide préparée dans une solution de $CaCl_2$ (0.01M) et agités avec un agitateur tête-bêche à 20°C et à l'obscurité dans une enceinte thermostatée. Après centrifugation à 3000 rpm pendant 30 min et filtration à 0.22 µm (filtre en acétate de cellulose), les surnageants sont analysés pour les concentrations en pesticide en UPLC-MSMS. Les solutions de glyphosate utilisées pour ces essais en batch sont non-marquées au $^{14}C$ pour permettre l'analyse du glyphosate et de l'AMPA dans un même échantillon en UPLC-MSMS. Pour des raisons de sécurité et conformément à la réglementation qui contraignent la manipulation d'échantillons radioactifs, l'AMPA n'aurait pu être dosé en UPLC-MSMS si le $^{14}C$-glyphosate était présent en solution.

Les cinétiques d'adsorption des pesticides et des métabolites sont caractérisées sur les trois solides à partir d'une concentration initiale de dopage de 1 mg $L^{-1}$ afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Les adsorptions sont mesurées à différents pas de temps, entre 1 et 120h, dans des tubes séparés pour chaque temps. Les points expérimentaux obtenus ont été ajustées par les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre (Largegren 1898) (Eq. 9) et pseudo-second ordre (Blanchard et al. 1984) (Eq. 10) (cf Chapitre 7 §1.2.).

Les isothermes d'adsorption sont réalisées à l'équilibre pour des concentrations initiales en solution comprises entre 0.05 et 5 mg $L^{-1}$.

# *2. Cinétiques d'adsorption des pesticides et des métabolites sur les solides fluvio-glaciaires*

## 2.1. Cinétiques du glyphosate et de l'AMPA

### *2.1.1. Evolution des quantités adsorbées en fonction du temps*

Les cinétiques d'adsorption du glyphosate et de l'AMPA sur le sable et les deux échantillons du gravier bimodal sont représentées par la variation moyenne des quantités adsorbées (mg $kg^{-1}$) en fonction du temps (Figure 10.1 et Figure 10.2). L'adsorption du glyphosate sur les 3 solides atteint un maximum d'adsorption dans les 16 premières heures de l'agitation. Pour les échantillons S-x et Gcm,b [0,2]mm, l'adsorption est par ailleurs quasi maximale dès 2h d'agitation. Pour le Gcm,b ]2,10]mm, des points expérimentaux sont manquants pour les temps courts de l'adsorption et ne permettent donc pas de décrire la dynamique d'adsorption pour les temps inférieurs à 16h. Les quantités adsorbées sont comprises entre : 4.3 et 4.9 mg $kg^{-1}$ sur le S-x et 4.8 et ~5.0 mg $kg^{-1}$ sur le Gcm,b [0,2]mm et sur le Gcm,b ]2,10]mm, ce qui correspond à des pourcentages d'adsorption compris entre 88.2 et 98.4% sur le S-x et entre 98.2 et 99.9% sur les deux échantillons du Gcm,b. Ces résultats illustrent un processus d'adsorption du glyphosate sur les solides très rapide et non contraint par la disponibilité de sites d'adsorption, ce qui implique une adsorption quasi complète des concentrations introduites en solution.

Ces fortes adsorptions atteintes dès les premières heures de l'agitation ont aussi été observées sur les horizons de surface des sols Al6, Po et Sa3 (Annexe- Figure D.1), et plus globalement sur d'autres sols dans de précédentes études (Al Rajab 2007 ; Mamy et Barriuso 2005). La dynamique d'adsorption du glyphosate est donc similaire sur les sols et sur les solides fluvio-glaciaires étudiés, laissant suggérer l'existence de processus d'adsorption comparables.

L'adsorption de l'AMPA est aussi réalisée rapidement, avec de fortes quantités adsorbées dès les premières heures de l'agitation (Figure 10.2). Sur le S-x et le Gcm,b [0,2]mm, l'équilibre d'adsorption est atteint après 24h. Sur le Gcm,b ]2,10]mm, l'équilibre d'adsorption est atteint plus tardivement, après 72h d'agitation. Les quantités adsorbées à l'équilibre sur le Gcm,b ]2,10]mm sont supérieures à celles adsorbées sur le S-x et sur le Gcm,b [0,2]mm.

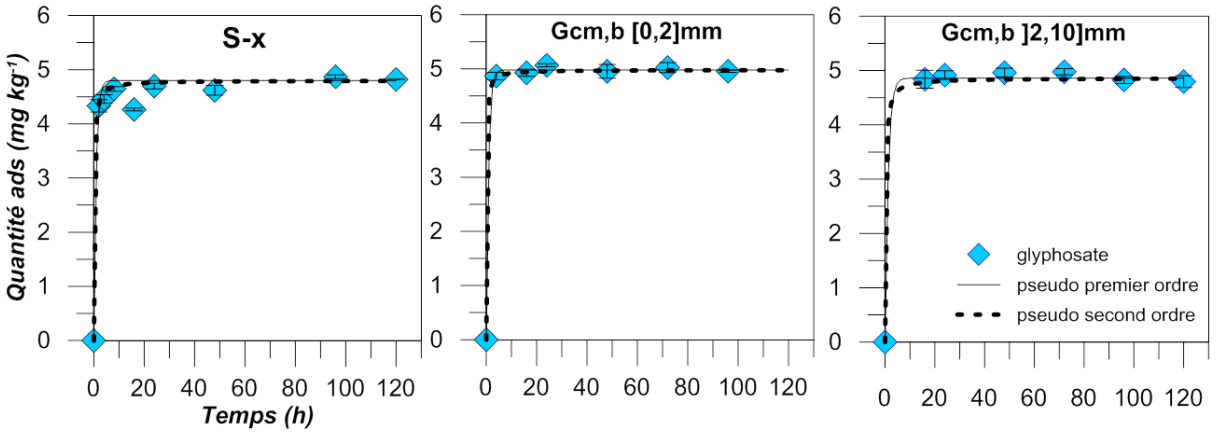



**Figure 10.1 Cinétiques d'adsorption du glyphosate sur le sable (S-x) et sur les fractions [0,2] et ]2,10]mm du gravier bimodal (Gcm,b). La variation des quantités moyennes adsorbées en fonction du temps a été ajustée par deux modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre. Moyenne et écart type (n=3).**

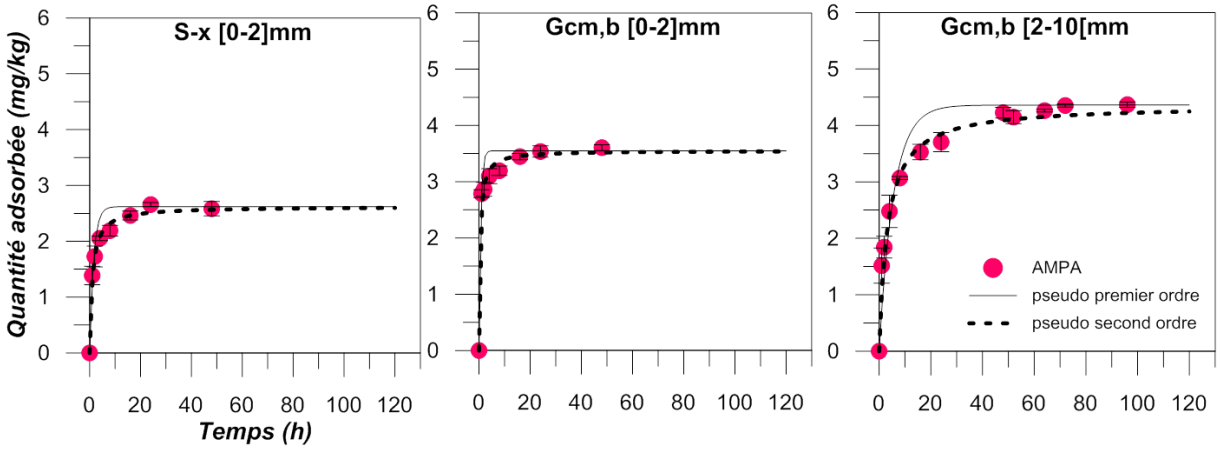



**Figure 10.2 Cinétiques d'adsorption de l'AMPA sur le sable (S-x) et sur les fractions [0,2] et ]2,10]mm du gravier bimodal (Gcm,b). La variation des quantités moyennes adsorbées en fonction du temps a été ajustée par deux modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre. Moyenne et écart type (n=3).**

Dans le cas du glyphosate, les modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordre ajustent correctement les points expérimentaux ($R^2 > 0.98$) (Figure 10.1 et Table 10.1). Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre est adapté à la description des données et l'ajout d'un pseudo-second ordre n'améliore par fortement la précision de l'ajustement. Le manque de points expérimentaux entre 0 et 16h sur la fraction ]2,10]mm du gravier bimodal ne permet pas de conclure entre les deux modèles.

Le choix d'un modèle cinétique de pseudo-second ordre plutôt que pseudo-premier ordre conduit à un meilleur ajustement de l'adsorption de l'AMPA sur les 3 solides ($R^2$ passant de $\leq 0.966$ à $\geq 0.985$) (Table 10.1). La valeur du SCT est par ailleurs largement diminuée signifiant une meilleure qualité d'ajustement. Le modèle de pseudo-second ordre suggère que l'adsorption de l'AMPA sur ces trois

solides est gouvernée par deux vitesses différentes, une première rapide sur les temps courts de l'adsorption suivie d'une seconde plus lente et que l'adsorption est limitée par la capacité d'adsorption des solides (Ho 2006 ; Ho et McKay 1999 ; Blanchard et al 1984).

**Table 10.1 Ajustement des modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordre aux données expérimentales d'adsorption de l'AMPA**

| | Glyphosate | | | AMPA | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | S-x | Gcm,b [0,2]mm | Gcm,b ]2,10]mm | S-x | Gcm,b [0,2]mm | Gcm,b ]2,10]mm |
| $Q_e$ (mg $kg^{-1}$) | 4.8 | 4.98 | 4.86 | 2.62 | 3.55 | 4.36 |
| **Pseudo premier-ordre** | | | | | | |
| $k_1$ ($h^{-1}$) | 1.1 | 1.1 | 0.8 | 0.64 | 1.5 | 0.18 |
| $R^2$ | *0.985* | *0.999* | *0.999* | *0.961* | *0.966* | *0.955* |
| *SCT* | *0.441* | *0.016* | *0.003* | *0.380* | *0.597* | *1.813* |
| **Pseudo second ordre** | | | | | | |
| $k_2$ (kg $mg^{-1}$ $h^{-1}$) | 1.1 | 1.7 | 0.8 | 0.37 | 0.65 | 0.072 |
| $R^2$ | *0.989* | *0.999* | *0.998* | *0.991* | *0.985* | *0.987* |
| *SCT* | *0.286* | *0.016* | *0.052* | *0.049* | *0.150* | *0.375* |

### *2.1.2. Formation d'AMPA dans les surnageants des batchs d'adsorption du glyphosate*

Dans les surnageants des batchs d'adsorption du glyphosate, des concentrations en AMPA sont dosées bien que la molécule de glyphosate ait été introduite seule initialement. Les concentrations molaires en AMPA dosées sont rapportées à la concentration molaire initiale en glyphosate (Figure 10.3a ; Figure 10.4a et Figure 10.5a). Parallèlement à la diminution des concentrations en glyphosate, les concentrations en AMPA augmentent au cours du temps pour atteindre 6% après 120h d'agitation pour le S-x (Figure 10.3a) et moins de 3% après 96h et 120h d'agitation pour le Gcm,b [0,2] et ]2,10]mm respectivement (Figure 10.4a et Figure 10.5a). L'apparition de l'AMPA en solution paraît donc fortement liée à la disparition du glyphosate en solution pour ces échantillons.

La présence d'AMPA en solution peut trouver plusieurs explications : la première hypothèse viendrait d'une contamination initiale des solides en AMPA qui pourrait être désorbé soit par le seul ajout de la solution aqueuse de $CaCl_2$, ou soit par la présence de glyphosate en solution (dopage). La seconde hypothèse proviendrait d'une dégradation de la molécule de glyphosate en AMPA au cours de l'expérimentation.

Les blancs d'agitation (échantillons non dopés) ne révèlent aucune concentration en AMPA en solution, ce qui signifie que la présence seule de calcium et de chlorure dans la solution des batchs ne permet pas la désorption d'AMPA dans le cas où il serait initialement adsorbé sur les solides. La désorption de l'AMPA pourrait être effective en présence de glyphosate par compétition pour les

mêmes sites d'adsorption. Cette hypothèse a été testée expérimentalement par l'emploi d'une solution de phosphate, l'adsorption des phosphates sur les sols étant en compétition avec le glyphosate pour les sites d'adsorption (Gimsing et al 2004a,b ; Dion et al. 2001) et donc on peut le supposer avec l'AMPA. Une solution de phosphate ($PO_4^-$) à 5 mg $L^{-1}$ préparée dans du chlorure de calcium (0.01M) a été agité pendant 24h sur le sable et la fraction fine du gravier bimodal et 72h sur la fraction grossière du gravier bimodal dans les mêmes conditions d'agitation que les batchs glyphosate et AMPA. Aucune concentration en phosphate n'a pu être dosée dans les surnageants en chromatographie ionique, la limite de quantification étant à 0.05 mg $L^{-1}$, ce qui signifie que les phosphates s'adsorbent très fortement sur les solides. D'autre part, aucune concentration en AMPA ou en glyphosate n'a été quantifiée dans ces surnageants, traduisant l'absence de désorption des deux molécules en solution lorsque les phosphates sont adsorbés. Il est ainsi peu probable que l'AMPA (et le glyphosate) soit initialement adsorbé sur les solides fluvio-glaciaires et désorbé au cours de l'expérimentation.

L'hydrolyse du glyphosate en solution étant inexistante dans les conditions expérimentales des batchs et pour les pas de temps considérés (Chapitre 7 §2.2.), la présence d'AMPA en solution proviendrait de la dégradation du glyphosate au cours de son adsorption. Cette hypothèse a préalablement été suggérée au cours de l'adsorption du glyphosate sur une rendzine et sur un cambisol (Mamy et Barriuso 2005).

Afin de mettre en évidence la nature biotique ou abiotique de l'éventuelle dégradation du glyphosate, les cinétiques d'adsorption ont été reconduites sur les solides stériles, obtenus par un autoclavage (trois cycles à 121°C pendant 40 min espacés de 24h) qui élimine les micro-organismes et les spores présents. La formation d'AMPA dans les surnageants des batchs d'adsorption abiotique du glyphosate est étudiée pendant 72h, et donc sur une période plus courte que dans les batchs d'adsorption biotique.

L'AMPA est quantifié en solution à des concentrations similaires pour le cas de l'adsorption du glyphosate sur le S-x non-stérile et stérile (environ 5 et 4%, Figure 10.3) alors que sur le Gcm,b [0,2]mm les concentrations en AMPA sont légèrement plus importantes dans le cas du solide stérile après 72h d'agitation (environ 1.5 vs. 1%, Figure 10.4). Les concentrations en AMPA dosées dans les surnageants du Gcm,b ]2,10]mm sont beaucoup moins élevées dans le cas des solides stériles que non-stériles (<0.5 vs. >1% globalement, Figure 10.5).

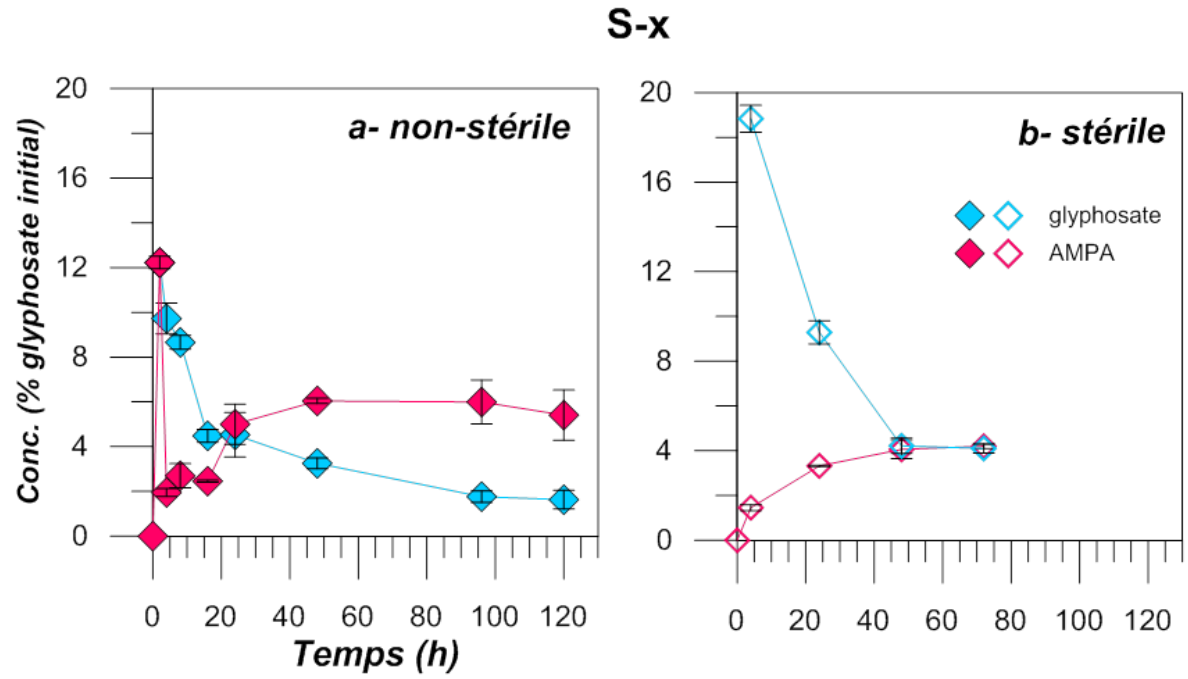



**Figure 10.3 Cinétique d'adsorption du glyphosate (moyenne des triplicats et écart type) sur le sable (S-x) étudiée dans des conditions biotiques et abiotiques. Les concentrations molaires dosées dans le surnageant sont représentées en fonction de la concentration molaire initiale de dopage en glyphosate. Moyenne et écart-type (n=3).**

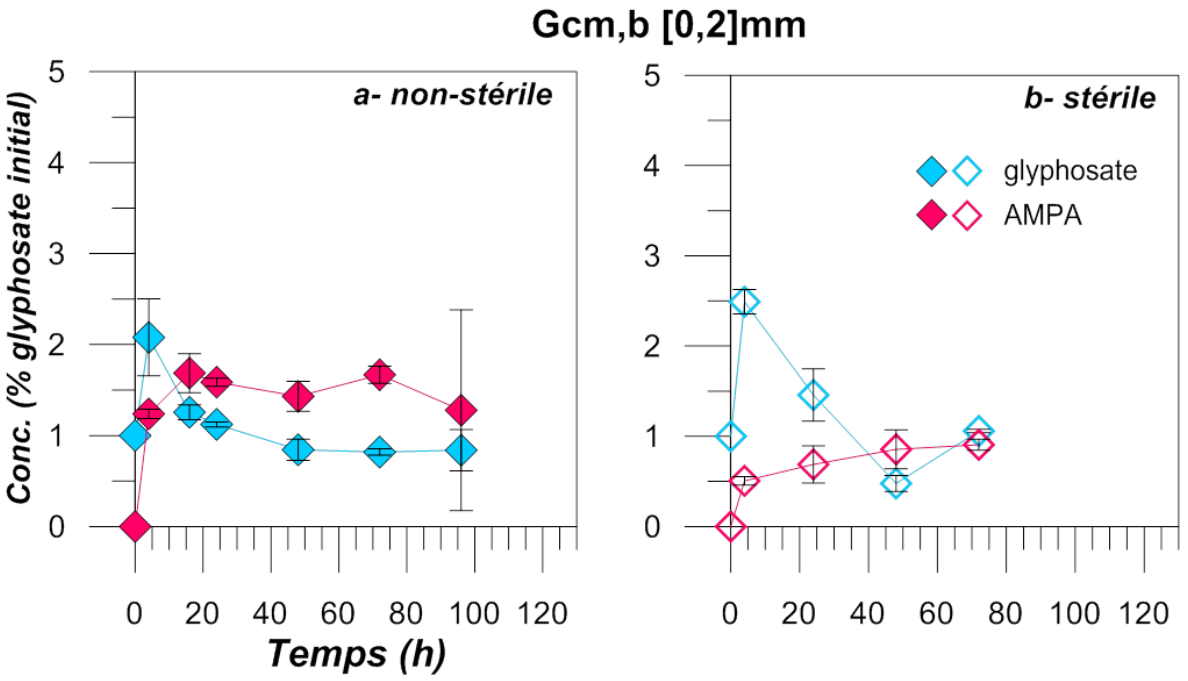



**Figure 10.4 Cinétique d'adsorption du glyphosate sur la fraction [0,2]mm du gravier bimodal (Gcm,b) étudiée dans des conditions biotiques et abiotiques. Les concentrations molaires dosées dans le surnageant sont représentées en fonction de la concentration molaire initiale de glyphosate introduite. Moyenne et écart-type (n=3).**

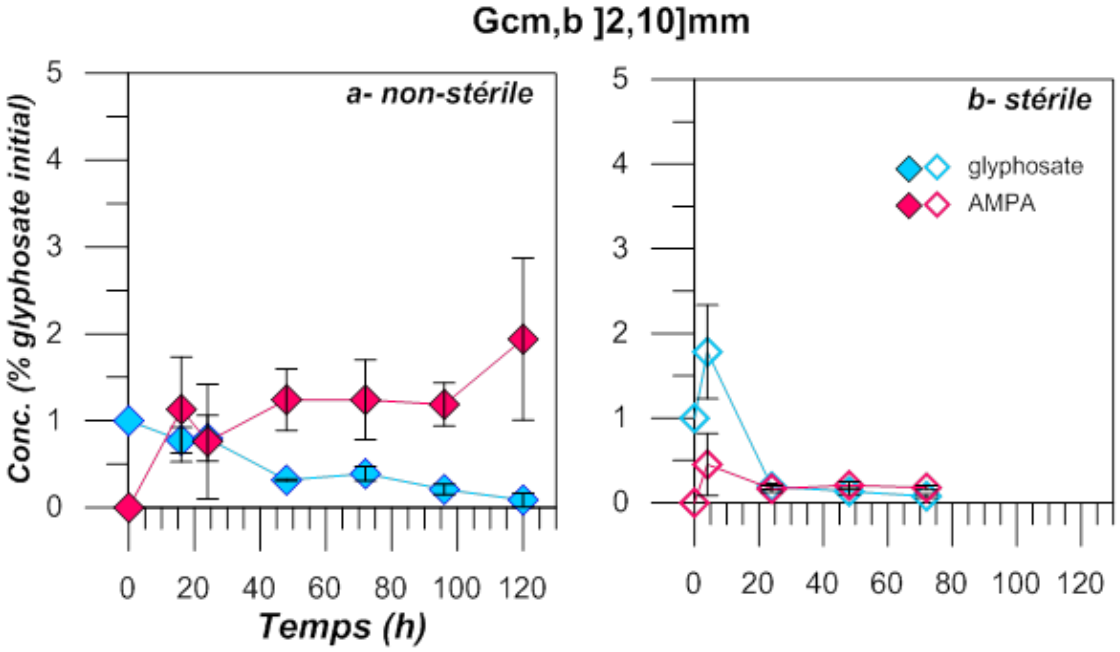



**Figure 10.5 Cinétique d'adsorption du glyphosate sur la fraction ]2,10]mm du gravier bimodal (Gcm,b) étudiée dans des conditions biotiques et abiotiques. Les concentrations dosées dans le surnageant sont représentées en fonction de la concentration initiale de glyphosate introduite. Moyenne et écart-type (n=3).**

Une partie de la formation de l'AMPA se produit clairement en conditions stériles dans le S-x et le Gcm,b [0,2]mm qui pourrait être abondée de façon mineure par des mécanismes biotiques. La formation de l'AMPA au contact du Gcm,b ]2,10]mm est différente et se produit surtout en condition biotique avec un mécanisme de formation abiotique mineur.

Alors que la dégradation microbienne du glyphosate est largement renseignée dans la littérature (Sviridov et al 2015 pour une review complète), la dégradation abiotique du glyphosate est peu étudiée. L'oxydation du glyphosate en AMPA a été démontrée en présence d'un oxyde de manganèse, la birnessite (Paudel et al. 2015 ; Barrett et McBride 2005). L'AMPA serait formé par complexation de surface du groupement phosphonate du glyphosate sur l'oxyde de manganèse puis par clivage de la liaison C–N (Paudel et al. 2015) (Annexe, Figure D.2). Le clivage de la liaison entre C–P pour former la sarcosine, second métabolite du glyphosate, est aussi supposé. La catalyse de la dégradation du glyphosate par la birnessite est très rapide avec un temps de demi-vie de quelques minutes. La dégradation abiotique du glyphosate en AMPA a aussi été reportée au contact d'une surface recouverte de cuivre (Ascolani Yael et al. 2014). Néanmoins, cette dégradation oxydative ne semble pas être valable pour tous les métaux. Au contact de la ferrydrite (oxyde de fer), aucune dégradation du glyphosate n'a lieu, le fer(III) étant un oxydant beaucoup plus faible que le manganèse (III, IV) (Paudel et al 2015).

Basée sur ces travaux, un phénomène de dégradation biotique et abiotique du glyphosate dans les surnageants d'adsorption du glyphosate pourrait être supposé. Cependant, la présence d'oxyde de

manganèse dans les solides fluvio-glaciaires n'a pas été caractérisée dans les analyses agronomiques et n'est pas observable par les analyses minéralogiques réalisée en DRX. Ils peuvent toutefois être présents mais à de faibles concentrations (<2-3%) non mesurables par DRX. Par ailleurs, il n'est pas possible d'établir dans quelle proportion la dégradation du glyphosate en AMPA pourrait avoir lieu dans les batchs d'adsorption du glyphosate. Les très faibles concentrations dosées en AMPA dans les surnageants laissent penser que la dégradation pourrait être faible. Toutefois, il est très probable qu'une partie de l'AMPA formée puisse être adsorbée sur les solides. Il n'est donc pas possible de quantifier la dégradation du glyphosate au sens large et sa transformation en AMPA.

L'analyse de l'AMPA dans les surnageants d'adsorption du glyphosate est rarement menée dans la littérature. Lorsque l'adsorption du glyphosate sur les sols est étudiée à partir de la molécule $^{14}$C-glyphosate (Al Rajab et al 2008 ; Jacobsen et al 2008 ; Gimsing et al 2007 ; Sorensen et al 2006 ; Gimsing et al 2004a,b ; Strange-Hansen et al 2004 ; Gimsing et Borggaard 2001 ; de Jonge et de Jonge 1999), la formation d'AMPA ne peut pas être quantifiée dans les surnageants si seule l'activité $^{14}$C est mesurée. Il faudrait pour cela analyser en chromatographie liquide la présence ou non d'AMPA en solution et par conséquent être équipé d'un système de détection approprié aux molécules $^{14}$C. Les études en batch qui ont utilisés la molécule de glyphosate non-marquée n'ont pas recherché (ou précisé) la présence d'AMPA dans les surnageants d'adsorption (Baez et al. 2015 ; Paradelo et al. 2015 ; Ololade et al. 2014 ; Yu et Zhou 2005 ; Autio et al. 2004 ; Morillo et al. 2000 ; Gerritse et al. 1996 ; Piccolo et al. 1994 ; Glass 1987). Par ailleurs, basée sur la lente minéralisation de la molécule, inférieure à 40% après 30j (Landry et al. 2005 ; Strange-Hansen et al. 2004) et inférieure à 20% après 90j (Sorensen et al 2006), la dégradation du glyphosate est supposée inexistante pour les temps d'équilibre en batch considérés et n'est donc pas contrôlée.

Dans notre étude, la diminution de concentration du glyphosate en solution entre l'état initial et le temps t de l'agitation reflète certes l'adsorption de la molécule sur les solides, mais aussi potentiellement un phénomène de dégradation. Le coefficient de distribution $K_d$ pourrait représenter un processus de dissipation globale de la molécule plutôt que le seul processus d'adsorption. Des expérimentations supplémentaires sur la dégradation du glyphosate dans ces solides fluvio-glaciaires permettraient d'identifier les mécanismes engagés. Dans la suite de ce manuscrit, la dissipation de la molécule sera simplifiée pour le seul processus d'adsorption par manque d'éléments précis permettant de conclure sur l'intensité de la dégradation. Il est à noter que pour les adsorptions en batch du glyphosate dans les sols, les expérimentations ayant été réalisées avec la molécule de glyphosate marquée au $^{14}$C, une seconde série d'adsorption en batch a été menée sur les 17 sols avec la molécule non-marquée (1 mg $L^{-1}$) avec les mêmes conditions expérimentales pour vérifier l'absence d'AMPA dans les surnageants. Aucune concentration en AMPA n'a été quantifiée dans les surnageants

d'adsorption des 17 sols. Par conséquent, aucune formation d'AMPA ne peut être avérée au cours de l'adsorption du glyphosate sur les sols.

A l'instar de ce qui est observé pour le glyphosate, une dégradation de l'AMPA au cours des expérimentations en batch sur les sols et les solides fluvio-glaciaires ne peut par ailleurs pas être complètement exclue. Les mécanismes de dégradation de l'AMPA sont toutefois mal connus avec à notre connaissance une seule étude sur le sujet. La dégradation de l'AMPA a été démontrée par oxydation au contact de la birnessite ($MnO_2$) en milieux oxique et anoxique (Li et al. 2015). Ce mécanisme de dégradation conduit à la dégradation de l'AMPA comme du glyphosate en orthophosphate. Les taux de dégradation de l'AMPA sont beaucoup plus faibles que ceux du glyphosate (jusqu'à 4.5 fois inférieur). Toutefois, la présence d'oxyde de manganèse dans les sols et les échantillons fluvio-glaciaires n'ont pas été recherchée par les analyses agronomiques. Les analyses en DRX dans les solides fluvio-glaciaires ne révèlent pas leur présence, soit parce qu'ils sont absents ou soit parce que la technique n'est pas assez sensible pour quantifier de faibles teneurs. Par conséquent, il n'est pas possible de conclure sur l'existence de ce mécanisme ou d'une dégradation au sens large de l'AMPA dans nos expérimentations.

### 2.2. Cinétiques d'adsorption du SMOC et de ses métabolites MESA et MOXA

Sur le S-x et le Gcm,b [0,2]mm, le SMOC s'adsorbe très rapidement avec des quantités adsorbées quasi maximales dès les 2 premières heures de l'agitation (Figure 10.6). Le maximum d'adsorption est atteint dans les 8 premières heures de l'agitation pour des valeurs autour de 0.3 et 0.35 mg $kg^{-1}$ sur le S-x et le Gcm,b [0,2]mm respectivement. La dynamique d'adsorption du MESA sur des deux échantillons est relativement similaire à celle du SMOC. L'adsorption du MESA est quasi maximale dès les premières heures de l'agitation, avec un maximum atteint après 8h sur le S-x et 16h sur le Gcm,b [0,2]mm. Les quantités adsorbées sont moindres que pour le SMOC avec respectivement un maximum d'adsorption autour d'une valeur seuil de 0.1 mg $kg^{-1}$ sur le S-x et 0.2 mg $kg^{-1}$ sur le Gcm,b [0,2]mm. Ces dynamiques d'adsorption du SMOC et du MESA sur le S-x et le Gcm,b [0,2]mm sont relativement proches de celles observées sur le sol de surface Sa3, laissant penser que le mécanisme d'adsorption pourrait être similaire entre ces solides. L'adsorption du MOXA n'est quantifiable ni sur le S-x, ni sur le Gcm,b [0,2]mm et pour aucun des temps considérés.

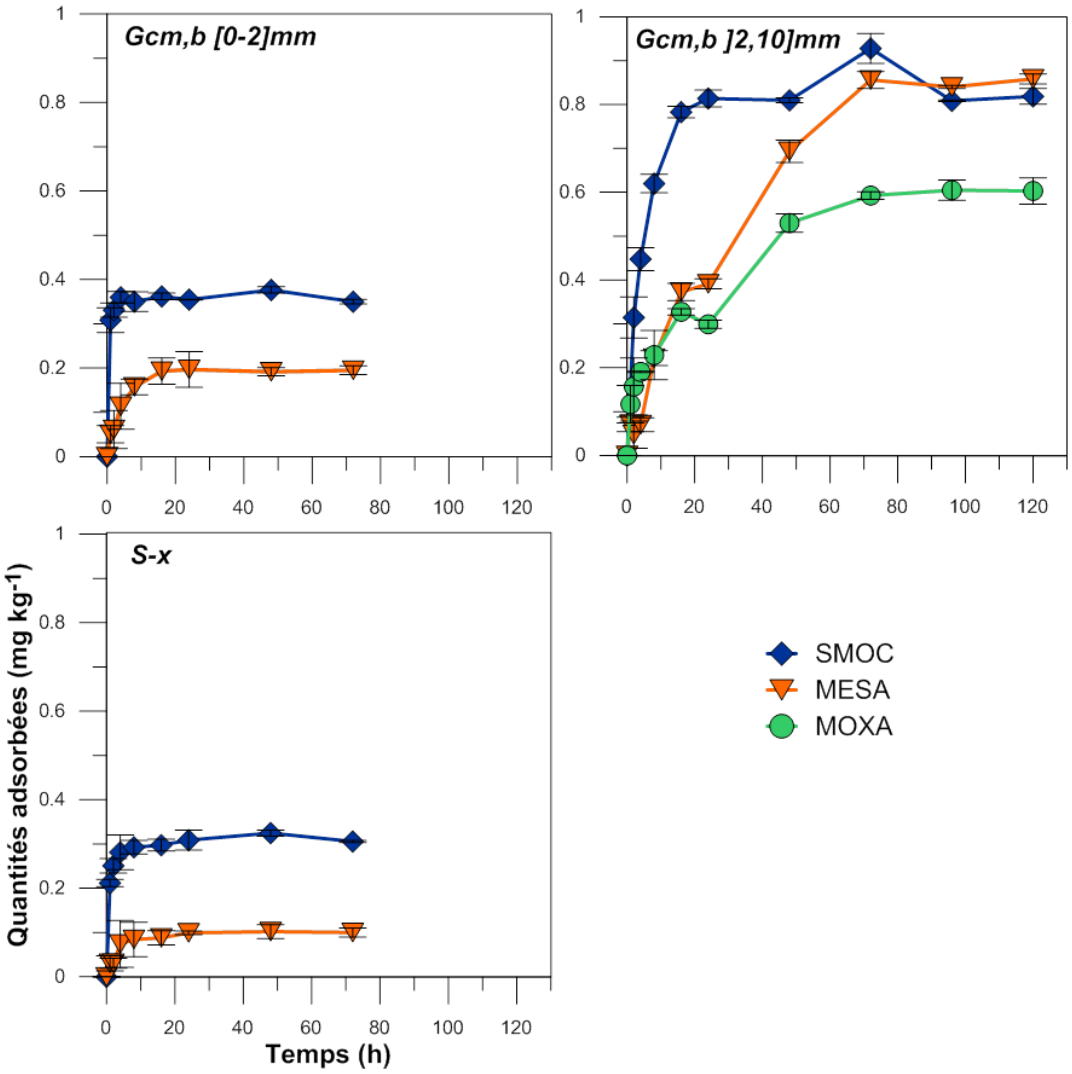



**Figure 10.6 Cinétiques d'adsorption du SMOC, du MESA et du MOXA sur le S-x, le Gcm,b [0,2]mm et le Gcm,b ]2,10]mm. Moyenne et écart-type (n=3).**

Sur le Gcm,b ]2,10]mm, l'adsorption du SMOC et du MESA est beaucoup moins rapide que sur le S-x et le Gcm,b [0,2]mm. Environ 40% de la quantité maximale de SMOC adsorbée à l'équilibre (environ 0.3 vs. 0.8 mg $kg^{-1}$) est adsorbée à t=2h alors que ce rapport s'élève à près de 90% sur le S-x et le Gcm,b [0,2]mm pour la même période. L'augmentation des quantités adsorbées est par conséquent plus progressive sur le Gcm,b ]2,10]mm que sur les deux autres solides pour le SMOC et l'est encore plus pour le MESA. Les quantités maximales de SMOC sont adsorbées sur une période de 24h d'agitation alors que celles du MESA le sont pour 64h. Notons par ailleurs que les quantités maximales sont relativement similaires pour les deux molécules, autour de 0.8 mg $kg^{-1}$, alors que les quantités maximales adsorbées étaient près de 2 fois supérieures pour le SMOC sur le S-x et le Gcm,b [0,2]mm. L'adsorption du MOXA est mesurée sur le Gcm,b ]2,10]mm avec une courbe cinétique comparable à celle du MESA. L'équilibre d'adsorption du MOXA est atteint dans les 64h de l'agitation pour une quantité maximale adsorbée d'environ 0.6 mg $kg^{-1}$, soit une quantité inférieure à celles du SMOC et du MESA.

La dégradation du SMOC, du MESA et du MOXA au cours des cinétiques d'adsorption est supposée faible voire inexistante. La dégradation des trois molécules est principalement due à l'activité microbienne (Krutz et al. 2006). Or, les solides étudiés ici sont des matériaux géologiques qui présentent une microfaune beaucoup plus limitée que celle dans les sols. Par conséquent, si la dégradation du SMOC devait exister, elle serait beaucoup plus limitée que dans les sols pour lesquels des $DT_{50}$ entre 56 et 72 jours ont été rapportées pour le SMOC (Vryzas et al. 2012). Les valeurs de $DT_{50}$ du MESA et du MOXA ne sont à notre connaissance par connue. Cependant, les durées d'expérimentation inférieures à 72h sur les sols et les solides fluvio-glaciaires limitent fortement l'éventualité d'une dégradation du MESA, du MOXA et du SMOC.

**Table 10.2 Paramètres des modèles cinétique de pseudo-premier et pseudo-second ordre ajustés sur les données expérimentales d'adsorption du SMOC, du MESA et du MOXA sur les solides fluvio-glaciaires. La qualité de l'ajustement cinétique est mesurée par le coefficient de détermination ($R^2$) et par la somme des carrés totaux des résidus (SCT). Moyenne et écart-type (n=3).**

| | SMOC | | | MESA | | | MOXA | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | S-x | Gcm,b [0,2] | Gcm,b ]2,10] | S-x | Gcm,b [0,2] | Gcm,b ]2,10] | S-x | Gcm, b [0,2] | Gcm,b ]2,10] |
| $Q_e$ (mg $kg^{-1}$) | 0.302 | 0.341 | 0.833 | 0.099 | 0.195 | 0.850 | *n.q.* | *n.q.* | 0.590 |
| **Pseudo-premier ordre** | | | | | | | | | |
| $k_1$ ($h^{-1}$) | 1.07 | 2.31 | 0.192 | 0.280 | 0.215 | 0.029 | *n.q.* | *n.q.* | 0.040 |
| $R^2$ | 0.983 | 0.990 | 0.982 | 0.966 | 0.994 | 0.989 | *n.q.* | *n.q.* | 0.949 |
| SCT | $1.5\ 10^{-4}$ | $2.8\ 10^{-4}$ | $1.4\ 10^{-3}$ | $4.5\ 10^{-5}$ | $3.2\ 10^{-5}$ | $2.5\ 10^{-3}$ | *n.q.* | *n.q.* | $4.2\ 10^{-3}$ |
| **Pseudo-second ordre** | | | | | | | | | |
| $k_2$ (kg $mg^{-1}$ $h^{-1}$) | 6.46 | 22.2 | 0.38 | 3.80 | 1.40 | 0.055 | *n.q.* | *n.q.* | 0.150 |
| $R^2$ | 0.996 | 0.993 | 0.980 | 0.965 | 0.983 | 0.983 | *n.q.* | *n.q.* | 0.921 |
| SCT | $1.6\ 10^{-4}$ | $3.8\ 10^{-4}$ | $3.2\ 10^{-3}$ | $7.8\ 10^{-5}$ | $3.5\ 10^{-4}$ | $9.1\ 10^{-3}$ | *n.q.* | *n.q.* | $3.7\ 10^{-3}$ |

Basé sur les valeurs du coefficient de distribution $R^2$ et du SCT, les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre ajustent correctement les résultats expérimentaux. Pour le SMOC, le modèle de pseudo-second ordre permet d'obtenir un ajustement meilleur sur le S-x alors que sur le Gcm,b [0,2]mm et le Gcm,b ]2,10]mm les deux modèles sont adaptés (valeurs de $R^2$ et de SCT similaires). Quant au MESA, aucune préférence ne peut être établie entre les deux modèles pour la cinétique d'adsorption sur le S-x alors que sur le Gcm,b [0,2]mm et le Gcm,b ]2,10]mm la cinétique d'adsorption est mieux décrite avec un modèle de pseudo-premier ordre (valeurs de SCT minimisées et valeurs de $R^2$ plus élevées de 0.994 vs 0.983 et de 0.989 vs 0.983 pour les fractions [0,2] et ]2,10]mm respectivement). Dans le cas du MOXA sur le Gcm,b ]2,10]mm, le modèle cinétique de pseudo-premier ordre donne les meilleurs résultats d'ajustement ($R^2$ de 0.949).

Globalement, le modèle cinétique de pseudo-premier ordre est suffisamment adapté pour décrire l'adsorption du SMOC, du MESA et du MOXA sur les solides fluvio-glaciaires. L'adsorption des trois molécules est gouvernée par une vitesse d'adsorption, et est limitée par la capacité d'adsorption des solides.

# 3. Constantes d'adsorption à l'équilibre

## 3.1. Isothermes d'adsorption

### 3.1.1. Glyphosate et AMPA

*Suite à l'étude cinétique, les isothermes d'adsorption du glyphosate et de l'AMPA ont été menés à l'équilibre, pour des temps de contact de 24h sur le S-x et le Gcm,b [0,2]mm et de 72h pour le Gcm,b ]2,10]mm.*

Les isothermes d'adsorption de Freundlich ajustent les données expérimentales d'adsorption de l'AMPA pour des valeurs de $R^2 > 0.97$ (Table 10.3). Dans le cas du glyphosate, l'ajustement des isothermes est beaucoup moins précis sur le S-x et sur le Gcm,b ]2,10]mm avec des valeurs de $R^2$ de 0.90 et 0.79 respectivement. Pour ces échantillons, les triplicats d'adsorption ne sont pas strictement répétables, en cause probablement la difficulté expérimentale liée à l'hétérogénéité des matériaux.

**Table 10.3 Paramètres d'adsorption de l'AMPA et du glyphosate à l'équilibre (temps de contact de 24h pour le S-x et le Gcm,b [0,2]mm et de 72h pour le Gcm,b ]2,10]mm) : coefficients de Freundlich $K_F$ [mg $kg^{-1}$(L $mg^{-1})^{-nf}$] et $1/n_F$ [-] et coefficient de distribution mesuré pour une concentration initiale de 1 mg $L^{-1}$, $K_{d\ 1\ mg\ L\text{-}1}$ [L $kg^{-1}$]. Moyenne et écart-type $K_{d\ 1\ mg\ L\text{-}1}$ (n=3)**

| | AMPA | | | | Glyphosate | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Freundlich | | | | Freundlich | | | |
| | $K_F$ | $1/n_F$ | $R^2$ | $K_{d\ 1\ mg\ L^{-1}}$ | $K_F$ | $1/n_F$ | $R^2$ | $K_{d\ 1\ mg\ L^{-1}}$ |
| **S-x [0-2]mm** | 4.8 | 0.61 | *0.98* | 7.9 ± 1.3 | 25.2 | 0.62 | *0.90* | 118 ± 8.4 |
| **Gcm,b [0-2]mm** | 14.3 | 0.65 | *0.97* | 23.5 ± 4.5 | 60.5 | 0.56 | *0.99* | 368 ± 42 |
| **Gcm,b [2-10[mm** | 16.7 | 0.72 | *0.98* | 32.7 ± 4.8 | 427.0 | 0.68 | *0.79* | 2466 ± 510.4 |

Les coefficients de Freundlich $K_F$ sont élevés pour l'AMPA (4.8 à 16.7 mg $kg^{-1}$(L $mg^{-1})^{-nf}$) et plus élevés pour le glyphosate (25.2 à 427.0 mg $kg^{-1}$(L $mg^{-1})^{-nf}$) traduisant des fortes adsorptions des deux molécules sur les solides fluvio-glaciaires. Les coefficients $1/n_F$ sont très inférieurs à 1 et varient entre 0.61 et 0.72 pour l'AMPA et 0.56 et 0.68 pour le glyphosate. L'adsorption du glyphosate et de l'AMPA sur les solides fluvio-glaciaires ne peut donc pas être simplifiée par un isotherme linéaire. Aussi, les valeurs de $K_F$ ne sont pas comparables d'un solide à l'autre (entre solides fluvio-glaciaires et entre sols/solides fluvio-glaciaires), et d'une molécule à l'autre ; la valeur de $K_F$ étant dépendante de la valeur du $1/n_F$. En effet, pour une même valeur de $K_F$, les isothermes d'adsorption peuvent être très différents d'un solide à l'autre si les $1/n_F$ ne sont pas identiques, comme préalablement démontré sur les sols de surface (§1.3.1). D'autre part, les valeurs absolues des coefficients $K_F$ et $1/n_F$ du glyphosate sur le S-x et le Gcm,b ]2,10]mm sont discutables, la qualité des ajustements étant critiquable pour l'adsorption du glyphosate sur le S-x et sur le Gcm,b ]2,10]mm.

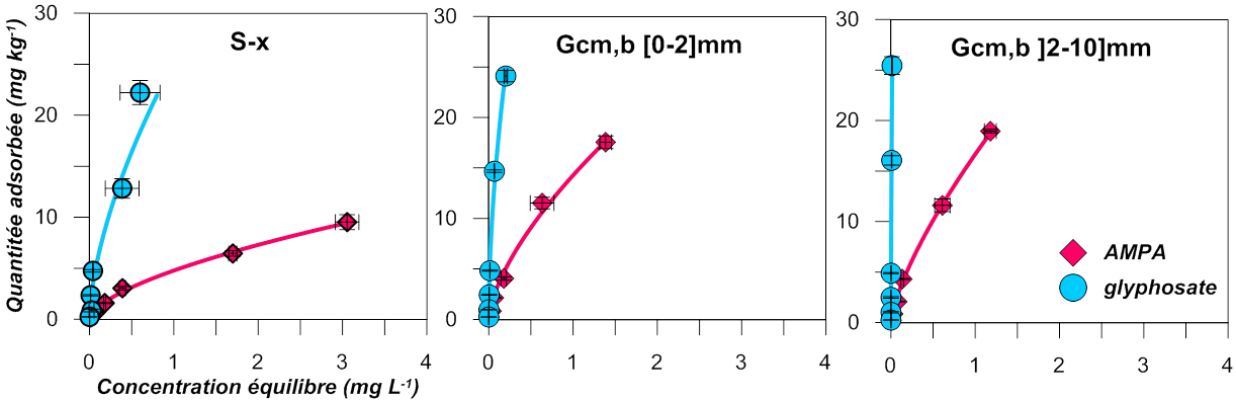



**Figure 10.7 Isothermes d'adsorption du glyphosate et de l'AMPA sur les solides fluvio-glaciaires (moyenne et écart-type, n=3)**

Il est néanmoins possible de comparer l'adsorption des deux molécules sur les solides à partir des valeurs d'adsorption mesurées sur l'isotherme pour la même concentration initiale. Les coefficients de distribution obtenus à partir d'une concentration initiale de 1 mg $L^{-1}$ ($K_{d\ 1mg\ L-1}$) sont présentés dans la Table 10.3 pour le glyphosate et l'AMPA. Des tests ANOVA ont aussi été réalisés et sont présentés dans le paragraphe suivant 3.2 avec les résultats obtenus pour le S-métolachlore, l'ESA-métolachlore et l'OXA-métolachlore. L'adsorption de l'AMPA est plus faible que celle du glyphosate sur les solides fluvio-glaciaires, avec des valeurs moyennes de $K_d$ inférieures à 40 L $kg^{-1}$ pour l'AMPA et supérieures à 100 L $kg^{-1}$ pour le glyphosate. L'AMPA et le glyphosate sont le moins adsorbé sur le S-x ($K_d$ moyen de 7.9 et 117.6 L $kg^{-1}$ en moyenne respectivement) par rapport au Gcm,b ]2,10]mm ($K_d$ moyen de 32.7 et 493.6 L $kg^{-1}$ respectivement). De fortes adsorptions du glyphosate sur des solides issus de dépôts glaciaires ont été reportées (Strange Hansen et al. 2004) avec des $K_d$ compris entre 62 et 165 L $kg^{-1}$ sur des graviers et un $K_d$ de 62.1 ± 9.6 L $kg^{-1}$ sur un sable. D'autres mesures sur un sable prélevé entre 1.80 m et 3.60 m dans la zone non saturée d'un aquifère au Danemark ont révélé des $K_d$ compris entre 70 et 110 L $kg^{-1}$ (Sorensen et al 2006) comparables à celui obtenu sur le S-x de 118 L $kg^{-1}$.

### *3.1.2. S-métolachlore, MESA et MOXA*

*Suite à l'étude cinétique, les isothermes d'adsorption du SMOC, du MESA et du MOXA ont été mesurés à l'équilibre, pour un temps de contact de 24h sur le S-x et le Gcm,b [0,2]mm et de 72h sur le Gcm,b ]2,10]mm.*

Les données expérimentales d'adsorption sont ajustées avec les isothermes d'adsorption de Freundlich (Figure 10.8) pour des valeurs de $R^2 > 0.97$ sur le S-x et le Gcm,b [0,2]mm (Table 10.3). Dans le cas du Gcm,b ]2,10]mm, l'ajustement des isothermes est beaucoup moins précis avec des $R^2$ de 0.94 et 0.87 pour le MESA et le SMOC respectivement. Pour ces échantillons, les triplicats d'adsorption ne

sont pas strictement répétables bien que dans les tests préliminaires, les prises d'essai de 10g utilisées aient été suffisantes pour générer des triplicats d'adsorption du SMOC répétables.

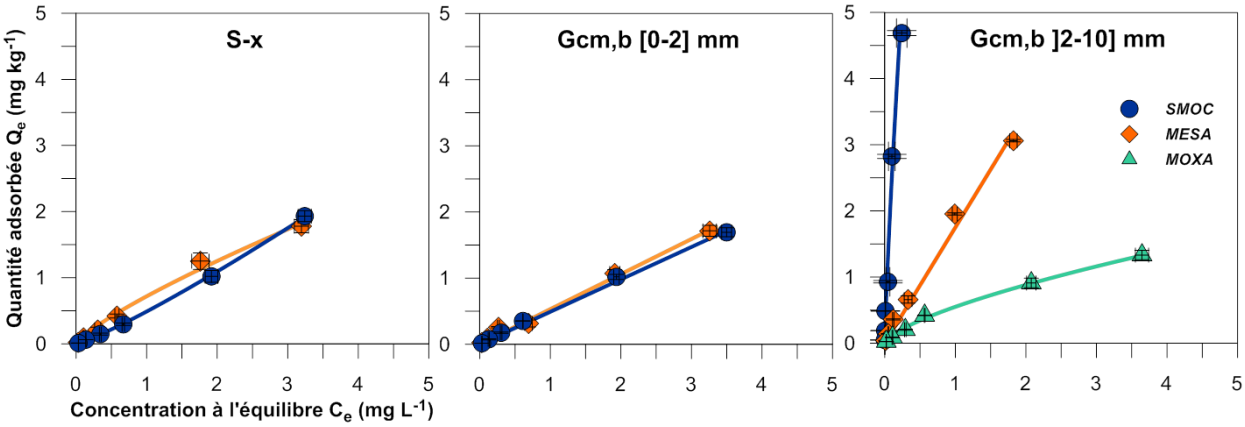



**Figure 10.8 Isothermes d'adsorption de Freundlich du S-métolachlore (SMOC), de l'ESA-métolachlore (MESA) et de l'OXA-métolachlore (MOXA) sur les solides fluvio-glaciaires (moyenne et écart-type, n=3)**

Les coefficients de Freundlich $K_f$ sont compris entre 0.49 et 10.2 mg $kg^{-1}(L\ mg^{-1})^{-nf}$) pour le SMOC et entre 0.58 et 1.74 mg $kg^{-1}(L\ mg^{-1})^{-nf}$) pour le MESA. Pour le MOXA, l'adsorption n'est quantifiable que sur le Gcm,b ]2,10]mm avec un $K_f$ de 0.55 mg $kg^{-1}(L\ mg^{-1})^{-nf}$) et un coefficient $1/n_f$ de 0.68. Les coefficients $1/n_f$ varient entre 0.3 et 1.16 pour le SMOC et entre 0.8 et 0.96 pour le MESA. L'adsorption ne peut être simplifiée par un isotherme linaire rigoureusement que pour les cas des adsorptions du MESA sur le Gcm,b [0,2]mm et Gcm,b ]2,10]mm qui présentent des coefficient $1/n_f$ proche de 1 ($1/n_f$ = 0.92 et 0.96 respectivement). Aussi, les valeurs de $K_f$ ne sont pas comparables d'un solide à l'autre, et d'une molécule à l'autre, la valeur de $K_f$ étant dépendante de la valeur du $1/n_f$. Notons que les valeurs absolues des coefficients $K_f$ et $1/n_f$ du SMOC sur le Gcm,b ]2,10]mm sont discutables, la qualité de l'ajustement étant critiquable ($R^2$ = 0.87).

Des isothermes non linéaires ont auparavant été décrits dans l'adsorption du métolachlore sur 33 sols présentant des faibles teneurs en matière organique (<2.59%) avec des $K_f$ qui s'échelonnent entre 0.07 et 2.00 mg $kg^{-1}(L\ mg^{-1})^{-nf}$) et des $1/n_f$ entre 0.63 et 1.63 (Crisanto et al. 1995). A l'inverse, une étude sur l'adsorption du S-métolachlore sur des solides géologiques prélevés dans la zone non saturée d'un aquifère révèle des isothermes d'adsorption quasi linéaire avec des $K_f$ entre 0.07 et 0.08 mg $kg^{-1}$ $(L\ mg^{-1})^{-nf}$) et des $1/n_f$ entre 0.92 et 0.98 (Baran et Gourcy 2013). Dans cette même étude, l'adsorption du MESA est mesurée sur seulement 2 des 3 échantillons géologiques avec des isothermes linéaires présentant des $K_f$ de 0.02 mg $kg^{-1}(L\ mg^{-1})^{-nf}$) et des $1/n_f$ de 1.04, alors qu'aucune adsorption du MOXA n'a pu être quantifiée.

**Table 10.4 Paramètres d'adsorption du S-métolachlore (SMOC), de l'ESA-métolachlore (MESA) et de l'OXA-métolachlore (MOXA) à l'équilibre (temps de contact de 24h pour le S-x et le Gcm,b [0,2]mm et de 72h pour le Gcm,b ]2,10]mm) : coefficients de Freundlich $K_F$ [mg $kg^{-1}$(L $mg^{-1})^{-nf}$] et $1/n_F$ [-] et coefficient de distribution mesuré pour une concentration initiale de 1 mg $L^{-1}$, $K_{d\ 1\ mg\ L-1}$ [L $kg^{-1}$]. Moyenne et écart-type $K_{d\ 1\ mg\ L-1}$ (n=3). n.q. non quantifiable.**

| | SMOC | | | | MESA | | | | MOXA | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Freundlich | | | | Freundlich | | | | Freundlich | | | |
| | $K_f$ | 1/ $n_f$ | $R^2$ | $K_{d-1\ mg/L}$ | $K_f$ | 1/ $n_f$ | $R^2$ | $K_{d-1\ mg/L}$ | $K_f$ | 1/ $n_f$ | $R^2$ | $K_{d-1\ mg/L}$ |
| S-x | **0.49** | 1.16 | *0.98* | 0.44 ± 0.05 | **0.72** | 0.80 | *0.97* | 0.73 ± 0.11 | *n.q.* | *n.q.* | *n.q.* | *n.q.* |
| Gcm,b [0,2]mm | **0.55** | 0.90 | *0.99* | 0.57 ± 0.003 | **0.58** | 0.92 | *0.98* | 0.46 ± 0.14 | *n.q.* | *n.q.* | *n.q.* | *n.q.* |
| Gcm,b ]2,10]mm | **10.2** | 0.30 | *0.87* | 28.8 ± 18 | **1.74** | 0.96 | *0.94* | 2.08 ± 0.59 | **0.55** | 0.68 | *0.98* | 0.74 ± 0.02 |

Les adsorptions du SMOC et de ses métabolites sur les solides fluvio-glaciaires sont comparées à l'aide des coefficients de distribution mesurés pour la même concentration initiale en solution de 1 mg $L^{-1}$, $K_{d\text{-}1mg/L}$ (Table 10.3). Les adsorptions sur le S-x et le Gcm,b [0,2]mm sont faibles et relativement proches avec respectivement des $K_{d\ 1mg/L}$ moyens de 0.44 et 0.57 L $kg^{-1}$ pour le SMOC et de 0.73 et 0.46 L $kg^{-1}$ pour le MESA. Ces valeurs sont proches de la valeur de $K_d$ publiée pour l'adsorption du SMOC sur du sable, de 0.3 L $kg^{-1}$ (Kodesova et al 2011). Les plus fortes adsorptions sont observées sur le Gcm,b ]2,10]mm avec des $K_{d\text{-}1mg/L}$ moyens de 28.8, 2.08 et 0.74 L $kg^{-1}$ pour le SMOC, le MESA et le MOXA respectivement. Le SMOC s'adsorbe donc plus que ses métabolites sur le Gcm,b ]2,10]mm.

Sur le S-x et le Gcm,b [0,2]mm, les valeurs de $K_{d\text{-}1\ mg/L}$ du SMOC sont plus faibles que celles sur les sols de surface (compris entre 2.3 et 6.3 L $kg^{-1}$). Quant au MESA, les valeurs de $K_{d\text{-}1\ mg/L}$ sur le S-x et le Gcm,b [0,2]mm sont dans la même gamme de valeurs que les $K_{d\text{-}1\ mg/L}$ sur les sols de surface (compris entre 0.03 et 0.74 L $kg^{-1}$). Les valeurs de $K_{d\text{-}1\ mg/L}$ sur le Gcm,b ]2,10]mm sont plus élevées que celles sur les sols pour le SMOC et le MESA. D'autre part, le MOXA s'adsorbe sur ce solide alors qu'aucune adsorption n'est mesurable ni sur les sols, ni sur le S-x et le Gcm,b [0,2]mm, révélant la grande réactivité du Gcm,b ]2,10]mm envers ces trois molécules.

### 3.2. Bilan statistique de l'adsorption des pesticides et métabolites sur les solides fluvio-glaciaires

Contrairement aux données obtenues sur les sols, le faible nombre d'échantillons (n=3) ne permet pas d'établir des corrélations statistiques entre l'adsorption de chacune des molécules et les propriétés physico-chimiques des solides fluvio-glaciaires, et de ce fait d'identifier des paramètres clés de l'adsorption sur ces matériaux.

Les différences d'adsorptions sur les solides fluvio-glaciaires sont comparées par molécule et à partir des coefficients de distribution mesurés pour une concentration initiale en solution de 1 mg $L^{-1}$ ($K_{d\ 1mg/L}$). Une analyse statistique a été employée pour déterminer si les coefficients de détermination à

l'équilibre des 5 molécules diffèrent significativement selon la nature des solides fluvioglaciaires. Pour ce faire, une analyse de variance (« analysis of variance », ANOVA) à 1 facteur et de type III (répétitions) a été réalisée pour chacune des molécules, excepté l'OXA-métolachlore puisqu'il ne s'adsorbe que sur la fraction ]2,10]mm du gravier bimodal (Table 10.6). Afin de pouvoir comparer les substrats fluvioglaciaires entre eux, un test post hoc a ensuite été réalisé. Parmi les différents tests post hoc utilisables, nous avons utilisé le test de Tukey HSD (Honestly Significantly Different) qui est le test le plus adapté pour les petits échantillons (Table 10.7).

**Table 10.5 Coefficients de distribution à l'équilibre des cinq molécules étudiées sur les solides fluvio-glaciaires (concentration initiale de 1 mg $L^{-1}$). Valeur moyenne et écart type des triplicats.**

| | $K_{d\ 1\ mg\ L\text{-}1}$ | | |
|---|---|---|---|
| | **S-x** | **Gcm,b [0,2]mm** | **Gcm,b ]2,10]mm** |
| **Glyphosate** | 118 ± 8.4 | 368 ± 42 | 2466 ± 510.4 |
| **AMPA** | 7.9 ± 1.3 | 23.5 ± 4.5 | 32.7 ± 4.8 |
| **S-métolachlore** | 0.44 ± 0.05 | 0.57 ± 0.003 | 28.8 ± 18 |
| **ESA-métolachlore** | 0.73 ± 0.11 | 0.46 ± 0.14 | 2.08 ± 0.59 |
| **OXA-métolachlore** | n.q. | n.q. | 0.74 ± 0.02 |

*n.q non quantifiable*

L'ANOVA indique que le coefficient d'adsorption du glyphosate, de l'AMPA, du S-métolachlore, et de l'ESA-métolachlore diffère pour une molécules donnée significativement selon le substrat fluvioglaciaire (Table 10.6).

**Table 10.6 Analyse de la variance**

| Variable quantitative | Pr > F |
|---|---|
| $K_d$ glyphosate | 0.000 |
| $K_d$ AMPA | 0.002 |
| $K_d$ MESA | 0.003 |
| $K_d$ SMOC | 0.024 |

Le test de Tuckey permet de montrer que le $K_{d\text{-}1\ mg/L}$ du glyphosate, l'ESA-métolachlore et le S-métolachlore est significativement plus élevé sur le substrat Gcm,b ]2,10]mm que pour les deux autres substrats. Pour ces trois molécules, les $K_{d\text{-}1\ mg/L}$ sont similaires entre le sable et le substrat Gcm,b [0,2]mm. Dans le cas de l'AMPA, le $K_{d\text{-}1\ mg/L}$ est significativement plus faible dans le substrat S-x que dans les deux autres substrats et que les valeurs des $K_{d\text{-}1\ mg/L}$ obtenues pour les substrats Gcm,b [0,2]mm et Gcm,b [2,10]mm sont identiques (Table 10.7).

**Table 10.7 Analyse de la différence entre les coefficients de détermination des molécules sur les solides fluvio-glaciaires par le test de Tukey HSD (intervalle de confiance 95%)**

| | Glyphosate | AMPA | SMOC | MESA |
|---|---|---|---|---|
| Contraste | Significatif | | | |
| **Gcm,b ]2,10] vs Gcm,b [0,2]** | Oui | Non | Oui | Oui |
| **Gcm,b ]2,10] vs S-x** | Oui | Oui | Oui | Oui |
| **S-x vs Gcm,b [0,2]** | Non | Oui | Non | Non |

**Table 10.8 Ordre d'adsorption du glyphosate, de l'AMPA, du S-métolachlore et de l'ESA-métolachlore sur le sable (S-x) et les deux fractions granulométriques [0,2] et ]2,10]mm du gravier bimodal (Gcm,b [0,2] et Gcm,b ]2,10]mm respectivement). Avec > adsorption significativement supérieure à, et ~ adsorption non significativement différente**

| | **Ordre décroissant d'adsorption** |
|---|---|
| **Glyphosate, S-métolachlore ESA-métolachlore** | Gcm,b ]2,10]mm > Gcm,b [0,2]mm ~ S-x |
| **AMPA** | Gcm,b ]2,10]mm ~ Gcm,b [0,2]mm > S-x |

Aussi, à l'équilibre, les plus fortes valeurs de $K_d$ sont observées sur la fraction ]2,10]mm du Gcm,b et sont significativement supérieures aux adsorptions sur le S-x, et sur la fraction [0,2]mm du Gcm,b pour le glyphosate, le SMOC, le MESA et le MOXA (Table 10.8).

# *Chapitre 11. Investigation des processus d'adsorption sur les solides fluvio-glaciaires*

Les dynamiques réactionnelles en batch du glyphosate, du SMOC et du MESA sur le S-x et le Gcm,b [0,2]mm sont presque identiques à celles observées sur le sol de surface (Figure 11.1). La comparaison pour l'AMPA et le MOXA n'est pas possible car pour la première, la cinétique sur le sol n'a pas été réalisée et pour la seconde, l'adsorption n'a pas pu être quantifiée sur le S-x, le Gcm,b [0,2]mm et sur les sols (car trop faible). Quelle que soit la molécule étudiée, la dynamique réactionnelle est rapide sur le sol, le S-x et le Gcm,b [0,2]mm avec des quantités adsorbées quasi maximales dès les premières heures de l'adsorption. Le maximum d'adsorption est atteint dans les 4 premières heures de l'agitation pour le glyphosate, le SMOC et le MESA, sur le sol, le S-x et le Gcm,b [0,2]mm. Par conséquent, les mêmes mécanismes d'adsorption seraient engagés sur ces trois substrats avec la présence des mêmes constituants réactifs.

En comparaison avec les adsorptions sur le sol, le S-x et le Gcm,b ]2,10]mm, l'évolution des quantités adsorbées en fonction du temps diffère sur le Gcm,b ]2,10]mm pour le SMOC, le MESA, l'AMPA et le MOXA qui ne s'adsorbe que sur ce substrat. La dynamique réactionnelle du glyphosate est similaire sur les 4 substrats avec des quantités adsorbées maximales dès les tous premiers temps de l'adsorption et des modèles cinétique de pseudo-premier ordre ajustés. Pour les 4 autres molécules, la dynamique d'adsorption, ajustée par des modèles cinétiques de pseudo premier-ordre ou pseudo second-ordre, est plus lente sur le Gcm,b ]2,10]mm que sur le sol, le S-x et le Gcm,b [0,2]mm : pour les temps courts de l'adsorption (< 8h), les quantités adsorbées sont similaires mais au-delà les quantités adsorbées sont supérieures sur le Gcm,b ]2,10]mm et les quantités maximales adsorbées sont atteintes après un temps plus long comparé aux 3 autres solides. Le maximum d'adsorption est en effet atteint après 24h pour le SMOC, et après 64 à 72h pour l'AMPA, le MESA et le MOXA. Ces résultats démontrent que des processus spécifiques semblent être engagés dans l'adsorption du SMOC, du MESA, du MOXA et de l'AMPA sur la fraction ]2,10]mm du gravier bimodal.

Dans la première partie de ce chapitre, les paramètres gouvernant l'adsorption des molécules sur les solides fluvio-glaciaires sont recherchés en lien avec les mécanismes physico-chimiques déjà identifiés pour les sols. Puis, le cas spécifique de la dynamique d'adsorption des molécules sur le Gcm,b ]2,10]mm sera investigué dans la seconde partie.

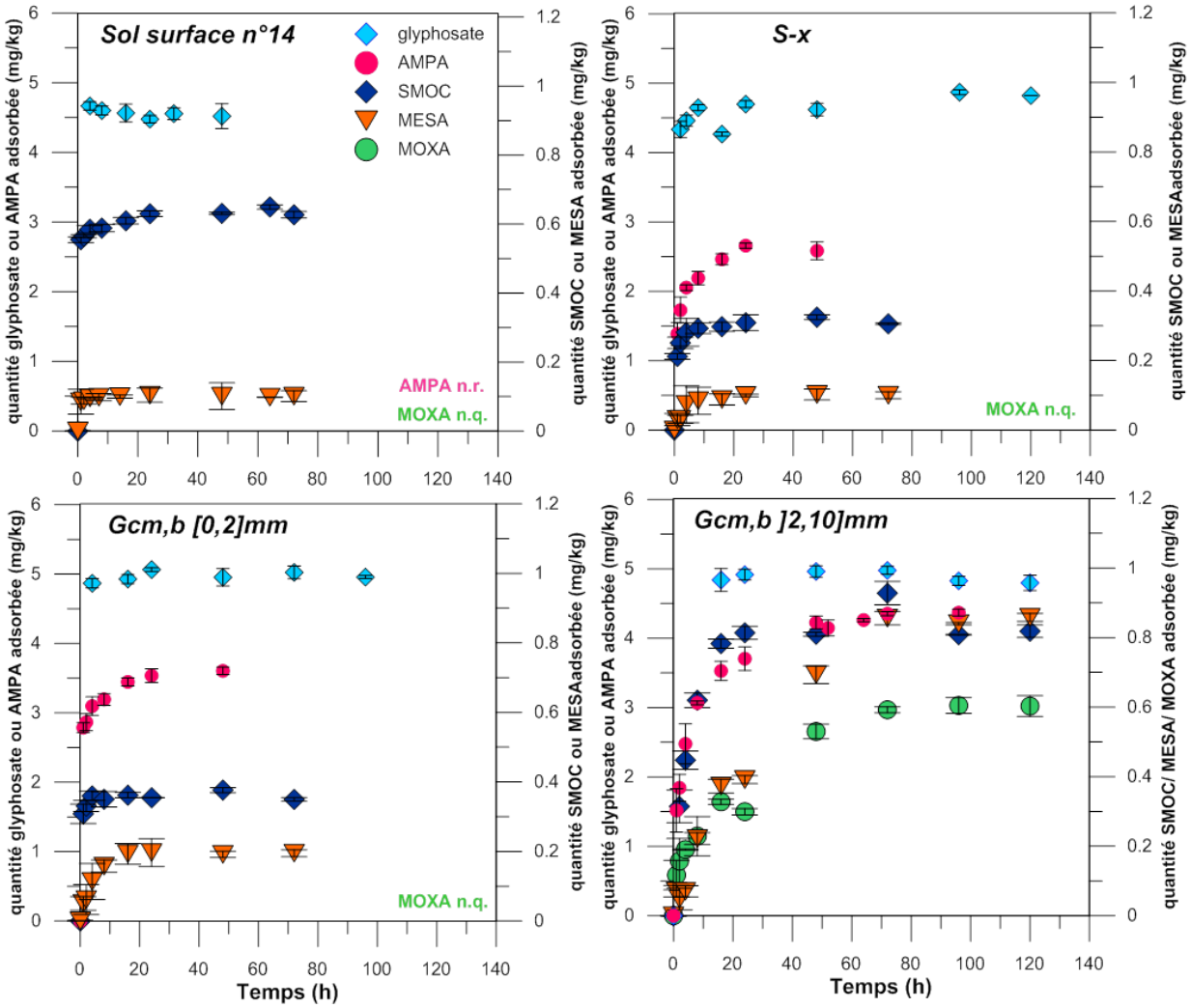



**Figure 11.1 Bilan des cinétiques d'adsorption du glyphosate, de l'AMPA, du S-métolachlore (SMOC), de l'ESA-métolachlore (MESA) et de l'OXA-métolachlore (MOXA) sur un sol de surface (n°14) et les solides fluvio-glaciaires : sable (S-x) et gravier bimodal (Gcm,b [0,2]mm et ]2,10]mm). n.r. non réalisé et n.q. non-quantifiable.**

## *1. Recherche des facteurs clés de l'adsorption sur les solides fluvio-glaciaires*

L'objectif est de rechercher les constituants des solides fluvio-glaciaires responsables de l'adsorption des cinq substances étudiées et de comparer/confronter les mécanismes d'adsorption spécifiques proposées pour chaque molécule. Les propriétés physico-chimiques des molécules sont étudiées au regard de leur capacité d'adsorption sur les solides fluvio-glaciaires de manière à fournir des éléments clés par groupe de molécules. L'identification du ou des groupement(s) chimique(s) de la molécule(s) impliqué(s) dans le processus d'adsorption permettra à terme d'étendre ces éléments clés à d'autres pesticides ou métabolites suivant leur structure chimique. Les hypothèses de mécanismes sont proposées à la faveur des connaissances disponibles dans la littérature et la mise en œuvre d'une approche expérimentale couplée à une analyse au MEB-EDS dans le cas du glyphosate.

### 1.1. Hypothèses sur le mécanisme d'adsorption du S-métolachlore, un herbicide neutre

L'adsorption du métolachlore dans les sols est corrélée aux teneurs en matière organique (Baran et Gourcy 2013 ; Kodesova et al. 2011 ; Si et al. 2009 ; Vryzas et al. 2007 ; Weber et al. 2003 ; Patakoutias et Albanis 2002), en argiles (Baran et Gourcy 2013 ; Si et al. 2009 ; Vryzas et al. 2007 ; Weber et al. 2003) et à la capacité d'échange cationique (CEC) (Baran et Gourcy 2013 ; Si et al. 2009 ; Patakioutas et al. 2002). Dans les sols du couloir de Meyzieu, l'adsorption du S-métolachlore est envisagée par le biais de formation de liaisons hydrogène avec la matière organique (Liu et al. 2000) et/ou les feuillets d'argile (Li et al. 2006 ; Liu et al. 2002 ; Liu et al. 2000) (cf Chapitre 9 § 2.3.1). Avec la profondeur, les teneurs en matière organique déclinent, passant de valeurs comprises entre 0.7 et 2.3% dans les horizons de surface des sols (Annexe, Table B.1) à des valeurs inférieures à 0.25% dans les solides fluvio-glaciaires (Table 4.2), ce qui modifie la composition et la réactivité du milieu. Les différences ne sont par ailleurs probablement pas que quantitatives mais concernent aussi la nature de la matière organique qui peut différer avec la profondeur dans la zone non saturée.

En ce qui concerne les argiles, les valeurs mesurées dans les horizons des sols et les solides fluvio-glaciaires par la méthode AFNOR X 31.107 (2003) (Partie B) se réfèrent plus à une quantification granulométrique plutôt qu'à une quantification minéralogique. Aussi, il est complexe d'expliquer les différences d'adsorption entre les sols et les solides fluvio-glaciaires sur la base de ces teneurs en argile. Les quantités de minéraux argileux dans la zone non saturée n'ont été déterminées que pour les solides fluvio-glaciaires (Table 11.1 pour mémoire). Par ailleurs, il est possible que la nature des minéraux argileux varie entre les horizons de surface des sols et les solides fluvio-glaciaires dans la zone non saturée. Par conséquent, les mécanismes d'adsorption du S-métolachlore peuvent varier entre les sols et les solides plus profonds.

Dans des solides appauvris en matière organique (<2%), l'importance des argiles dans l'adsorption de pesticide neutre a été démontré pour le métamitron (Coquet et al. 2004 ; Sanchez-Martin et al. 1995), l'atrazine et l'isoproturon (Coquet et al. 2004). Les faibles teneurs en matière organique dans les solides fluvio-glaciaires laissent supposer que leur implication dans l'adsorption du S-métolachlore est limitée, ou tout du moins non-exclusive. Aussi, les mécanismes d'adsorption dans les solides fluvio-glaciaires pourraient être essentiellement liés à la réactivité des minéraux argileux.

Les minéraux argileux des solides fluvio-glaciaires ont été quantifiés par DRX, et les résultats mettent en exergue notamment la présence de smectites (Table 11.1). Or, l'adsorption du métolachlore a été démontrée à la surface de la montmorillonite (El-Nahhal 2003 ; Liu et al. 2002, 2000 ; Torrents et Jayasundera 1997) qui fait partie des argiles smectitiques. Les analyses menées sur les solides fluvio-glaciaires ne permettent pas de caractériser précisément le type de smectites présente, mais basé sur de

précédentes analyses réalisées sur des matériaux fluvio-glaciaires dans la moyenne vallée du Rhône, la montmorillonite est probablement présente (Bornand 1978).

**Table 11.1 Composition minéralogique (teneur massique) des dépôts fluvio-glaciaires par analyse DRX du S-x, du Gcm,b [0,2]mm, du Gcm,b ]2,10]mm et des fines du Gcm,b ]2,10]mm. L'incertitude sur la quantification est précisée.**

| | Quartz (± 3%) | Calcite (± 3%) | plagioclase (albite) (± 3%) | Microcline (± 3%) | illite /micas (± 5%) | Chlorite (± 5%) | Smectite (± 5%) | Kaolinite (± 5%) | Antigorite (± 5%) | Halite (± 3%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **S-x** | 54 | 18 | 7 | 8 | 5 | 3 | 3 | 2 | - | - |
| **Gcm,b [0-2]mm** | 36 | 30 | 5 | 4 | 4 | 1 | 13 | 6 | en traces | 1 |
| **Gcm,b ]2-10]mm** | 32 | 34 | 4 | 5 | 8 | 2 | 7 | 8 | en traces | en traces |
| **Fines du Gcm,b ]2-10]mm** | 39 | 16 | 6 | 12 | 14 | 1 | 5 | - | 7 | - |

De manière similaire au mécanisme envisagé dans les sols, l'adsorption du SMOC dans les solides fluvio-glaciaires pourrait être réalisée à la surface des feuillets d'argile par la formation de liaison hydrogène. Les mécanismes d'adsorption du SMOC envisagés sur les solides fluvio-glaciaires sont représentés dans la Figure 11.2 pour le cas spécifique des argiles de type 2/1 (illite et smectite). Les smectites sont des argiles gonflantes et par conséquent l'adsorption du SMOC pourrait être réalisée à la surface des feuillets, ce qui comprend l'espace interfoliaire. Ce mécanisme a été reporté pour d'autres molécules organiques non-chargées, comme l'alprazolam et le diazepam qui sont des benzodiazepines (Carvalho et al. 2014) et l'alachlore (Li et al. 2006). Pour les minéraux illitiques (non-gonflants), l'adsorption du SMOC ne serait réalisée qu'à la surface des grains d'argile.

Ces hypothèses devront être consolidées par des analyses supplémentaires en caractérisant notamment le type de smectites présentes.

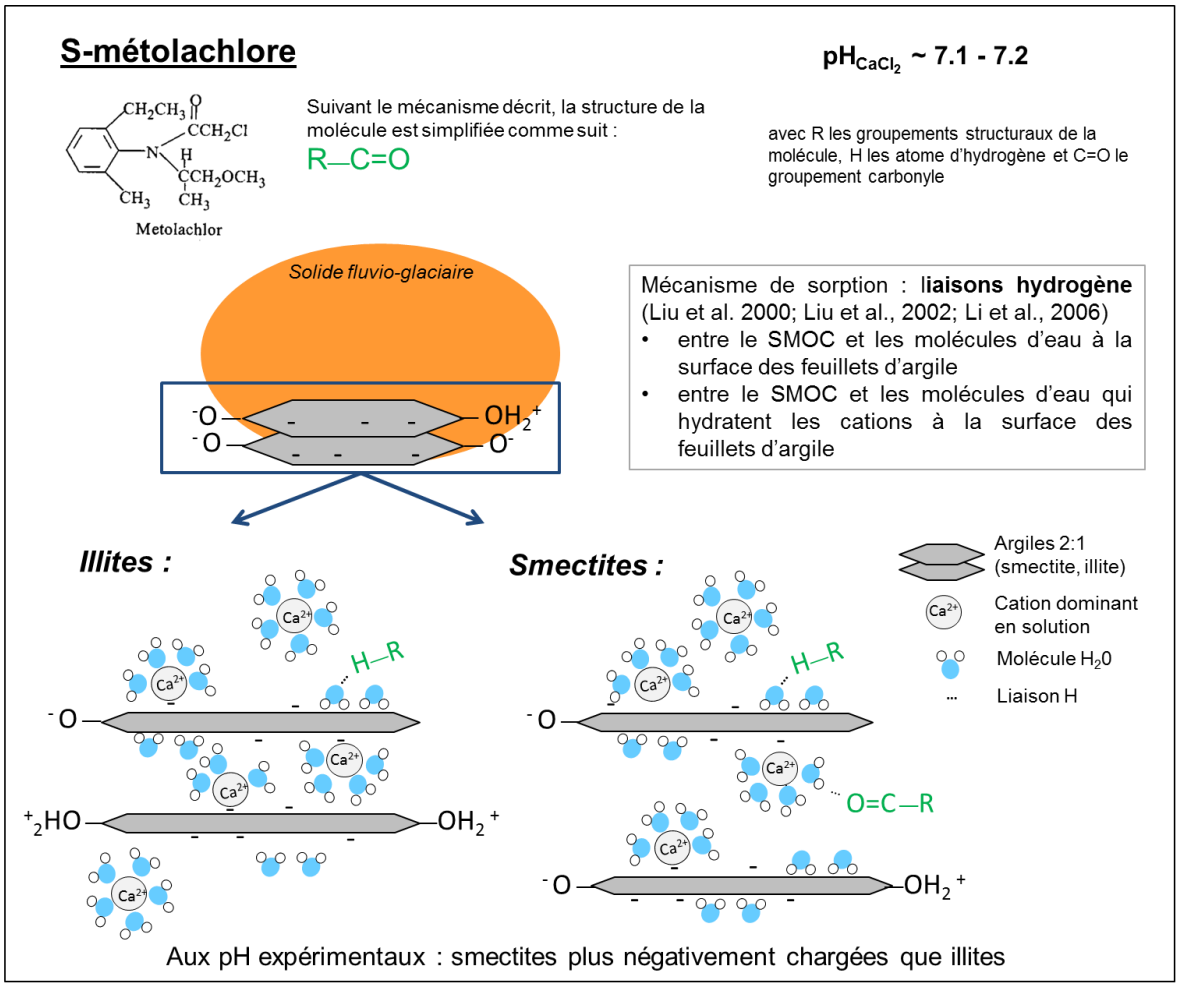



**Figure 11.2 Mécanismes d'adsorption du SMOC envisagés sur les solides fluvio-glaciaires pour le cas spécifique des argiles de type 2/1 (illite et smectite).**

### 1.2. Hypothèses sur les mécanismes d'adsorption du MESA et du MOXA, deux métabolites anioniques

L'adsorption des molécules chargées est principalement soumis à l'effet du pH, qui conditionne la spéciation de la molécule en solution et le nombre de charges positives ou négatives présentes à la surface des minéraux possédant des groupements hydroxyles (Mackay et al. 2012). Dans nos expérimentations en batch, le pH ($pH_{CaCl2}$) est identique pour les trois solides fluvio-glaciaires étudiés et est proche de la neutralité (7.1 pour le Gcm,b [0,2]mm et 7.2 pour le S-x et le Gcm,b ]2,10]mm). Les adsorptions du MESA et du MOXA étant réalisées pour des valeurs de pH comparables d'un solide fluvioglaciaire à l'autre. Le pH ne constitue donc pas un paramètre explicatif de la variabilité d'adsorption entre solides pour une molécule donnée. Les variations d'adsorption entre les 3 solides fluvio-glaciaires sont donc attribuables au nombre et à la disponibilité de sites réactifs à la surface des solides. Pour un solide donné, les variations d'adsorption entre molécules s'expliqueraient par des mécanismes d'adsorption différents.

Les analyses statistiques sur les sols de surface ont montré que la variabilité d'adsorption des molécules chargées négativement, glyphosate, AMPA et ESA-métolachlore est corrélée aux teneurs en oxydes de fer (Chapitre 9). Aucune étude ne décrit cependant le mécanisme d'adsorption du MESA sur les oxydes de fer à notre connaissance. Cependant, sa forme anionique est conférée par la présence d'un groupement sulfonate ($-SO_2^-$) qui pourrait être responsable de son adsorption sur les sites positifs des oxydes de fer car l'ion sulfate ($SO_4^{2-}$) est connu pour s'adsorber à la surface de la goethite (Geelhoed et al. 1997).

Ces mécanismes d'adsorption ont été proposés pour expliquer les adsorptions de ces molécules à la surface des sols (Chapitre 9) et pourraient être élargis au cas des solides fluvio-glaciaires (Figure 11.3) pour lequel des oxydes de fer ont été observés en surface des solides au MEB (Partie B, Figure 5.6).

Les mécanismes d'adsorption du MOXA ne sont pas non plus décrits dans la littérature. La nature anionique du MOXA est conférée par la présence d'un groupement carboxylique déprotoné. Or, des analyses spectroscopiques FTIR ont montré que l'adsorption d'acides carboxyliques sur les oxydes de fer et sur les argiles implique la formation de complexes de sphère interne et externe entre le groupement $-COO^-$ des molécules et les groupes hydroxyles présents à la surface des minéraux (Yeasmin et al. 2014). D'autres études (Hiemstra et al. 2010 ; Filius et al. 2000) montrent que les molécules possédant des groupes carboxyliques s'adsorbent à la surface des minéraux. En projetant ces mécanismes pour le cas du groupement fonctionnel carboxylique du MOXA, l'adsorption de la molécule pourrait avoir lieu à la surface des oxydes de fer ou sur les bords des feuillets d'argile par complexation de sphère interne et/ou externe (Figure 11.4).
L'absence d'adsorption du MOXA dans les sols malgré la présence d'oxydes de fer et d'argile pourrait provenir d'une compétition entre le MOXA et les autres molécules organiques naturelles ou anthropiques pour l'accès aux sites de surface avec une affinité de ces molécules plus élevée que celle du MOXA.

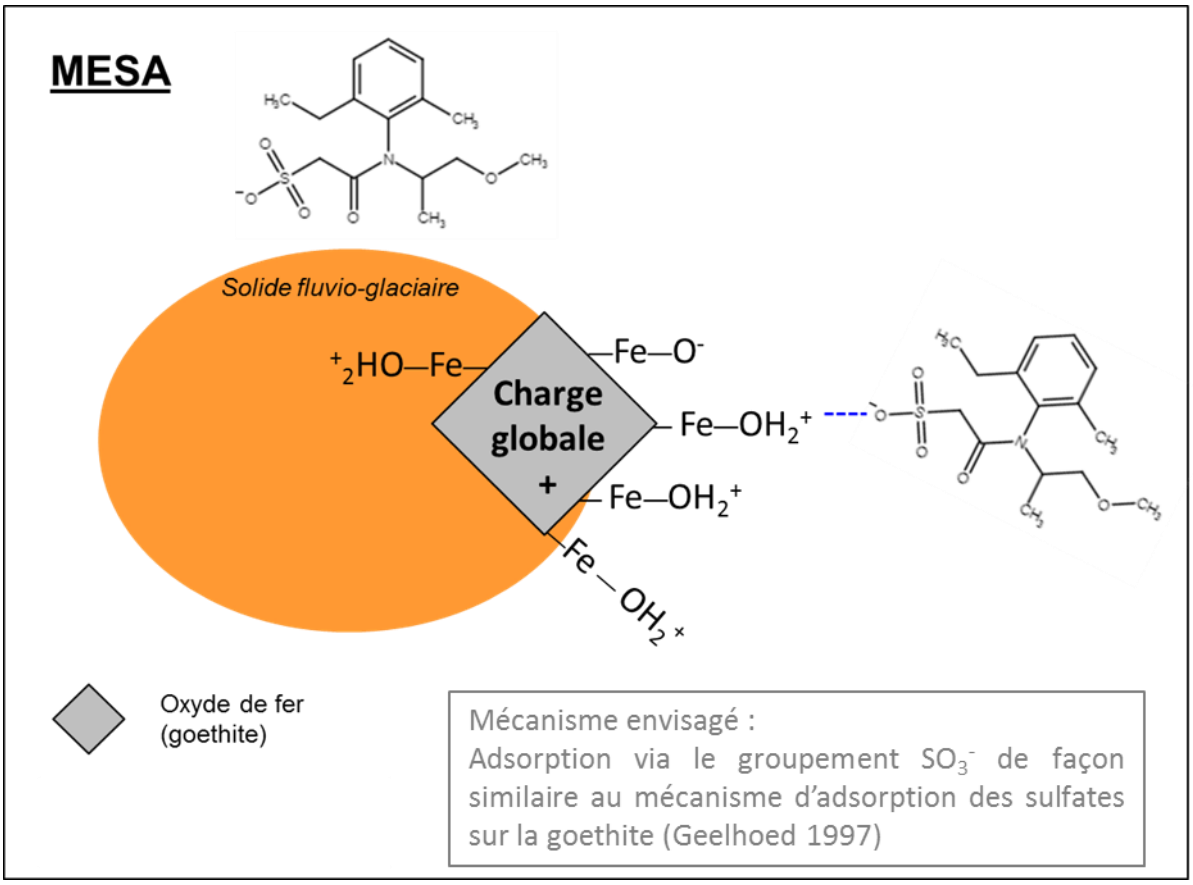



**Figure 11.3 Mécanisme d'adsorption de l'ESA-métolachlore (MESA) sur les solides fluvio-glaciaires envisagé**

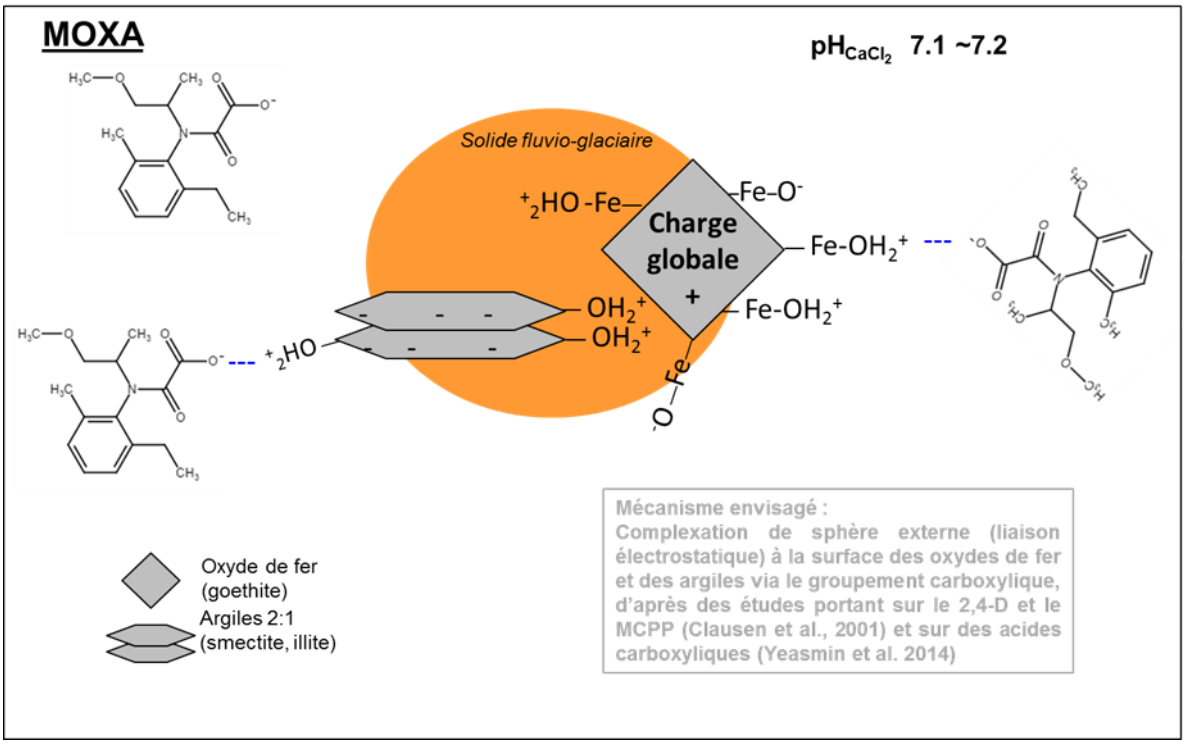



**Figure 11.4 Mécanismes d'adsorption de l'OXA-métolachlore (MOXA) sur les solides fluvio-glaciaires envisagés**

## 1.3. Recherche expérimentale des mécanismes d'adsorption du glyphosate et de l'AMPA

Le glyphosate et l'AMPA s'adsorbent très fortement sur les solides fluvioglaciaires. Les fortes adsorptions mesurées sur le Gcm,b ]2,10]mm constitue un résultat majeur de ces travaux de thèse, cette fraction granulométrique n'étant que rarement étudiée dans les études en batch.

L'adsorption du glyphosate sur des phases minérales pures est décrite dans la littérature sur des minéraux argileux (Pessagno et al. 2008 ; Damonte et al. 2007 ; Dion et al. 2001 ; Glass 1987 ; McConnell et Hossner 1985) et des oxydes de fer (Jonsson et al. 2008 ; Barja et dos Santos Afonso 2005 ; McConnell et Hossner 1985 ; Gimsing et al. 2004b ; Ramstedt et al. 2004 ; Sheals et al., 2002 ; Gimsing et Borgaard 2001) via son groupement phosphonate. Ce groupement fonctionnel est aussi impliqué dans l'adsorption de l'AMPA sur la goethite (Barja et dos Santos Afonso 2005 ; Sheals et al. 2002). Cette description bibliographique relativement fournie permet de conduire plus facilement des hypothèses d'adsorption sur les solides fluvio-glaciaires pour le glyphosate et l'AMPA que pour le S-métolachlore et ses métabolites pour lesquels les références sont rares.

Des expérimentations complémentaires aux batch d'adsorption décrits dans le Chapitre 10 ont été menées afin de mieux comprendre la réactivité des solides fluvio-glaciaires et d'identifier les phases réactives engagées dans l'adsorption du glyphosate. Un accent est porté sur l'étude du Gcm,b ]2,10]mm car cette granulométrie supérieure à 2mm est peu étudiée dans la littérature.

### *1.3.1. Adsorption en batch sur différents grains de la fraction grossière du gravier bimodal*

L'adsorption du glyphosate a été testée sur différents graviers du Gcm,b ]2,10]mm triés grossièrement à l'œil par famille de minéraux. Le tri est complexe car les fines qui recouvrent les graviers gênent l'identification. Seuls des grains de quartz, quartzites et de carbonates ont pu être identifiés et donc étudiés. Par comparaison, l'adsorption a été étudiée sur les fines du Gcm,b ]2,10]mm (<100µm) et sur la globalité des graviers du Gcm,b ]2,10]mm non-lavés.

L'adsorption du glyphosate (pour une concentration initiale en solution de 1 mg $L^{-1}$) est étudiée selon le protocole en batch utilisé précédemment (Chapitre 10) et en triplicat.

Les résultats montrent que les valeurs des $K_{d\text{-}1\ mg/L}$ sont très variables suivant le substrat étudié avec dans l'ordre croissant des valeurs moyennes de $K_d$ : quartz < carbonates < quartzites < fines < Gcm,b ]2,10]mm (Figure 11.5). De larges écart-types sont observés autour des valeurs moyennes de $K_d$ sur les quartzites et carbonates ($K_d$ entre 470 et 965 L $kg^{-1}$, et 113 et 860 L $kg^{-1}$, respectivement). Les réplicats d'adsorption sont donc peu répétables et les adsorptions sont quasiment confondues sur les quartzites et les carbonates. Ces valeurs élevées sont surprenantes aux premiers abords,

l'adsorption du glyphosate n'ayant jamais été reportée sur des quartz, quartzites ou carbonates. En réalité, l'adsorption du glyphosate sur ces graviers est probablement réalisée sur les fines qui les recouvrent plutôt que sur le quartz, les quartzites ou les carbonates eux-mêmes. En effet, l'adsorption du glyphosate sur les fines (isolées des graviers) présente des $K_d$ très élevés et répétables entre réplicats, entre 1400 et 1700 L $kg^{-1}$.

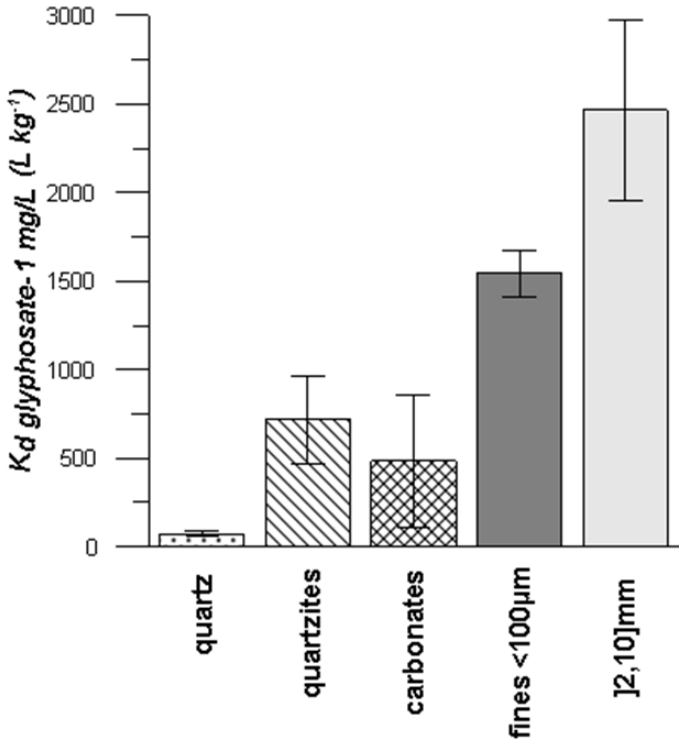



**Figure 11.5 Coefficients de distribution à l'équilibre ($K_d$) du glyphosate sur les graviers de quartz, quartzite, carbonate, sur les fines (<100µm) et sur l'ensemble des graviers du Gcm,b ]2,10]mm (moyenne et écart-type, n=3).**

Il semblerait ainsi que les très fortes adsorptions du glyphosate sur le Gcm,b ]2,10]mm soient expliquées par la forte réactivité des fines qui entourent les graviers. Néanmoins, les $K_d$ sur le Gcm,b ]2,10]mm sont supérieurs à ceux mesurés sur les fines, et donc, même si les fines contribuent fortement à la réactivité, une phase réactive à la surface des graviers est également mise en jeu. Lorsque ces graviers sont lavés à l'eau pour les débarrasser des fines, les observations à la loupe binoculaire montrent qu'un encroûtement persiste en surface des grains (Figure 11.6). Pour une partie des observations, la couleur rougeâtre de l'encroûtement suggère la présence de fer sous forme oxydée, suggérant la présence d'oxyde de fer. L'implication de cet encroûtement ferrugineux dans l'adsorption du glyphosate est très probable et expliquerait les plus fortes adsorptions du glyphosate sur le Gcm,b ]2,10]mm non-lavé que sur la pellicule fine seule.

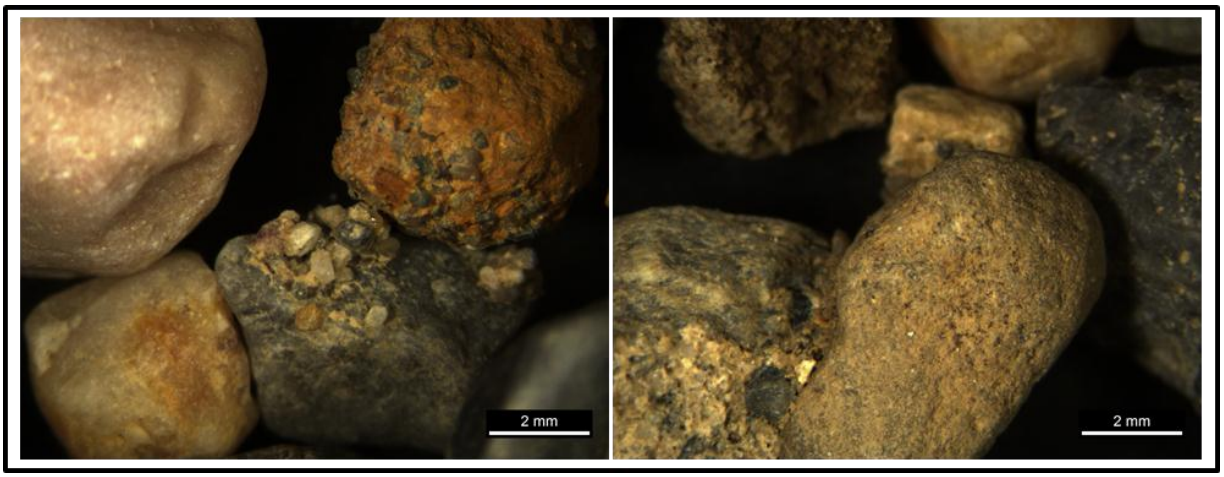



**Figure 11.6 Observation de l'encroûtement résiduel à la surface des graviers lavés du Gcm,b ]2,10]mm (lavage à l'eau) à la loupe binoculaire.**

*Des tâches rougeâtres (attribuables aux oxydes de fer) ont aussi été observées à la surface des grains de S-x et de Gcm,b [0,2]mm. Les photos prises à la loupe binoculaire sont présentées en Annexe-Figure D.3.*

### *1.3.2. Adsorption étudiée par un couplage batch et analyses au MEB-EDS sur les fines du Gcm,b ]2,10]mm*

Les précédents résultats expérimentaux ont démontré que les fines du Gcm,b ]2,10]mm contribuent de façon importante à la réactivité du solide envers le glyphosate et constitue l'interface privilégiée d'adsorption, ce qui justifie de focaliser l'étude des mécanismes d'adsorption du glyphosate sur les fines du Gcm,b ]2,10]mm.

Après adsorption du glyphosate à l'équilibre sur le Gcm,b ]2,10]mm (72h) dans les conditions expérimentales des batchs (Chapitre 10) et pour une concentration initiale en solution de 1 mg $L^{-1}$, la phase solide est récupérée puis séchée à l'air libre pendant 24h à 20°C. Un échantillon témoin est réalisé dans les mêmes conditions, sans dopage en glyphosate. Les échantillons sont analysés par microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un système de microanalyse EDS (Electron Dispersive X-ray Spectroscopy) (Chapitre 6 § 4.1. pour la méthodologie d'analyse).

Pour l'échantillon exposé au glyphosate, les analyses EDS révèlent un pic attribuable à l'atome de phosphore dans les spectres acquis à la surface de phases minérales identifiées comme des oxydes de fer. Un exemple de spectre est présenté dans la Figure 11.7. Ce pic n'est pas retrouvé dans l'ensemble des spectres acquis à la surface des oxydes ciblés dans l'échantillon.

L'analyse EDS de l'échantillon témoin non exposé au glyphosate ne révèle pas de phosphore ni à la surface des oxydes de fer analysés (Figure 11.9) ni dans l'échantillon. Même si cette observation n'est pas exhaustive et dépend du nombre d'analyses effectuées à la surface minérale, ce résultat tend à

montrer que le phosphore n'est initialement pas présent à la surface de l'échantillon. Par conséquent, la présence de phosphore serait uniquement due à l'ajout de glyphosate, permettant d'attribuer ce phosphore au groupement phosphonate du glyphosate et de démontrer ainsi la présence du glyphosate à la surface des oxydes de fer. On peut noter qu'un mécanisme similaire doit survenir au niveau des encroûtements ferrugineux présents à la surface des graviers du Gcm,b ]2,10]mm car ces encroûtements contiennent des oxydes de fer. Ce pic attribuable à l'atome de phosphore a par ailleurs été observé à la surface d'une phase minérale en feuillets, de type argile ou micas (Figure 11.8) ; l'analyse en EDS ne permet pas de déterminer plus précisément la nature de cette phase. L'orientation du minéral laisse supposer que le glyphosate serait présent sur les bords des feuillets. Cependant, l'analyse n'est pas assez précise (diamètre du faisceau d'électron) pour l'affirmer.

Cette technique d'analyse a permis de localiser le glyphosate à la surface d'oxydes de fer et de minéraux argileux dans les particules fines du Gcm,b ]2,10]mm. La transposition de ce résultat aux échantillons S-x et Gcm,b [0,2]mm est réaliste car ils contiennent également ces deux phases minérales dans l'échantillon brute. Cependant, une analyse similaire au MEB-EDS serait à réaliser sur ces solides pour vérifier l'implication des oxydes de fer et des argiles à l'adsorption du glyphosate dans ces deux échantillons. Par ailleurs, l'adsorption de l'AMPA pourrait aussi être étudiée de la sorte ; le glyphosate et l'AMPA présentant tous deux un groupement phosphonate.

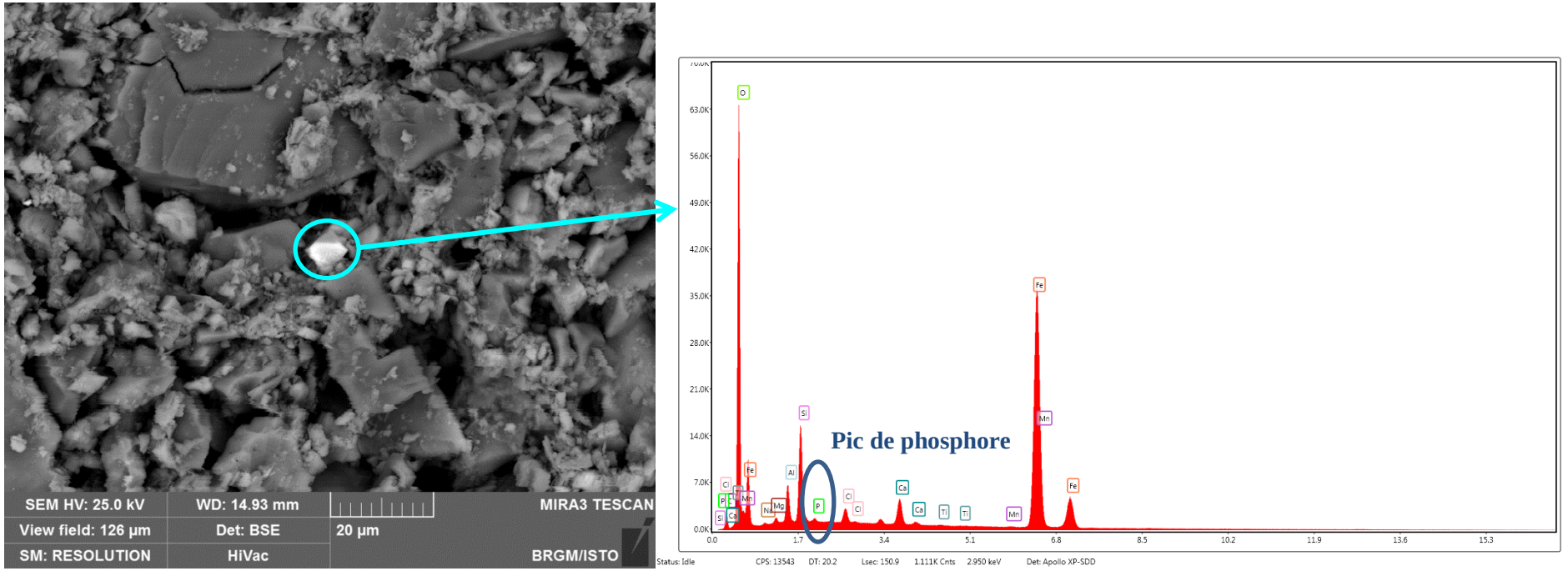



**Figure 11.7 Observation au microscope électronique à balayage (MEB) et spectre acquis en EDS d'un oxyde de fer dans les particules fines du Gcm,b ]2,10]mm après ajout de glyphosate et agitation en batch**

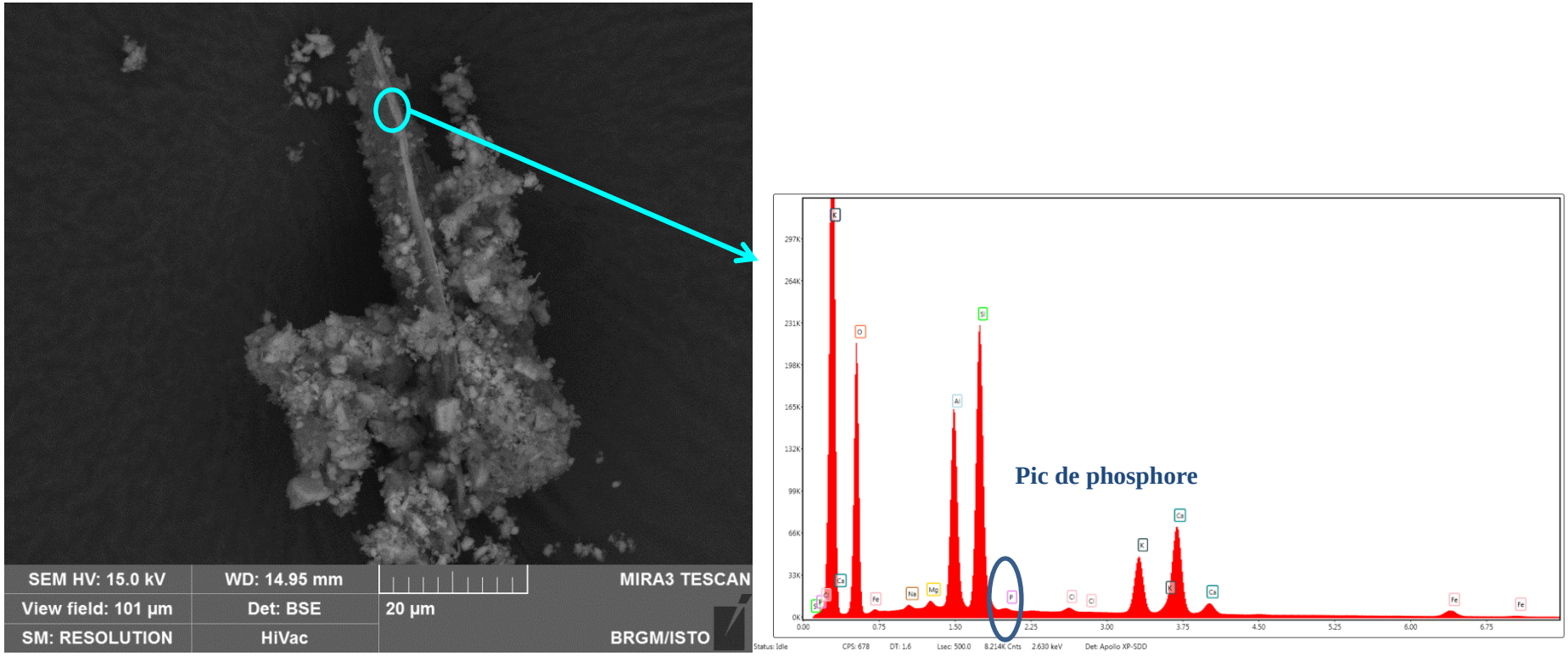



**Figure 11.8 Observation au microscope électronique à balayage (MEB) et spectre acquis en EDS d'un minéral en feuillet dans les particules fines du Gcm,b ]2,10]mm après ajout de glyphosate et agitation en batch**

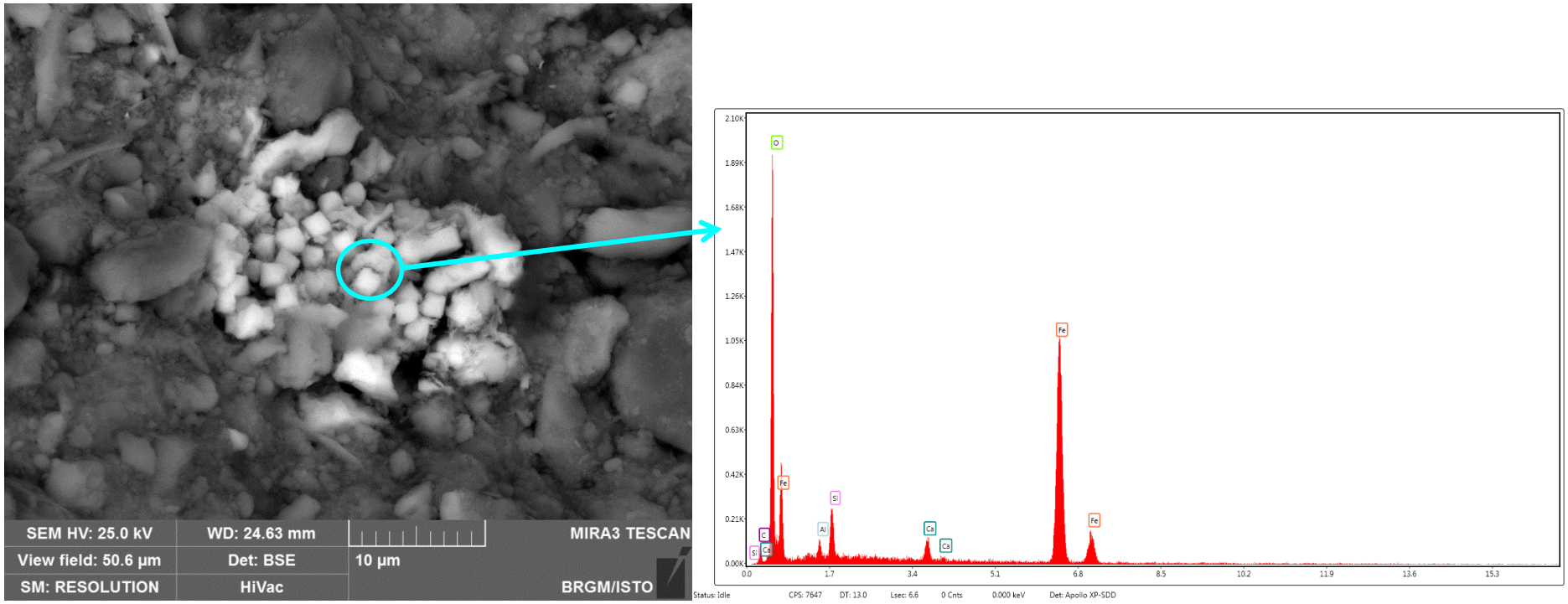



**Figure 11.9 Observation au microscope électronique à balayage (MEB) et spectre acquis en EDS d'un oxyde de fer dans les fines du Gcm,b ]2,10]mm sans ajout de glyphosate**

### *1.3.3. Calcul théorique de saturation des sites d'adsorption*

Les fortes quantités de glyphosate adsorbées sur les solides fluvio-glaciaires laissent supposer que les phases adsorbantes observées au MEB-EDS sur les fines du Gcm,b ]2,10]mm, en l'occurrence les oxydes de fer et certaines argiles observées, ne sont pas limitantes pour l'adsorption. Un calcul théorique de saturation des sites d'adsorption à la surface des phases adsorbantes permet de vérifier cette hypothèse. Il a été réalisé pour le processus d'adsorption du glyphosate à la surface des oxydes de fer dont les quantités dans les échantillons fluvio-glaciaires sont connues. Le calcul n'a pas été effectué pour l'adsorption du glyphosate sur les minéraux argileux à cause du manque d'informations sur la nature et sur les quantités des minéraux argileux impliqués.

La nature des oxydes de fer n'a pas été déterminée dans ces travaux de thèse. Aussi, le calcul de saturation des sites est effectué en faisant l'hypothèse que les oxydes de fer présents dans les solides fluvio-glaciaires ont une forme cristalline similaire à celle de la goethite (α-FeOOH), qui est un oxyde couramment retrouvé dans les sols des régions tempérées (Duchaufour, 1995). De plus, l'adsorption du glyphosate sur cette phase minérale a été largement été étudiée (Jonsson et al. 2008 ; Barja et dos Santos Afonso 2005 ; Gimsing et al. 2004b ; Ramstedt et al. 2004 ; Sheals et al. 2002 ; Gimsing et Borgaard 2001). Dans une moindre mesure, la sorption de l'AMPA sur la goethite a également été étudiée (Barja et dos Santos Afonso 2005 ; Sheals et al. 2002).

Les teneurs en fer cristallisé dans les solides fluvio-glaciaires, $Fe_{MJ}$, ont été converties en teneurs en goethite. Pour ce faire, les teneurs massiques en $Fe_{MJ}$ (g $100g^{-1}$) ont été rapportées à la masse de solide fluvio-glaciaire utilisée en batch (2g de dans le cas de l'adsorption sur le S-x et sur le Gcm,b [0,2]mm et 10g dans le cas de l'adsorption sur le Gcm,b ]2,10]mm) et au volume de solution utilisé en batch (10 mL dans les batchs d'adsorption du S-x et du Gcm,b [0,2]mm et 50 mL dans les batchs d'adsorption du Gcm,b ]2,10]mm). Puis les concentrations massiques de $Fe_{MJ}$ ont été rapportées en concentrations molaires de $Fe_{MJ}$ puis en concentrations molaires de goethite (1 mole de $Fe_{MJ}$ = 1 mole de goethite d'après l'hypothèse émise).

Le calcul est réalisé pour les cas des adsorptions du glyphosate ou de l'AMPA par des complexes de sphères internes monodentate ou bidentate préalablement décrits dans la littérature (Barja et dos Santos Afonso 2005 ; Sheals et al. 2002). Un complexe de sphère interne monodentate correspond à l'adsorption d'une molécule par site de surface alors que dans le cas d'un complexe de sphère interne bidentate, la molécule est adsorbée sur deux sites de surface. Les concentrations en glyphosate et en AMPA utilisées considérées dans les calculs sont de 1 mg $L^{-1}$ et correspondent à la concentration utilisée dans les batchs d'adsorption et lors de l'analyse MEB-EDS (§1.3.2.).

La surface spécifique de la goethite est estimée à 105 $m^2$ $g^{-1}$ et la densité de site à 6.15 sites $nm^{-2}$ (Hiemstra et van Riemsdijk 1996). Le degré de saturation des sites d'adsorption de la goethite est

calculé dans l'hypothèse où le glyphosate ou l'AMPA est entièrement adsorbé, ce qui est proche des résultats obtenus en batch qui montrent que la quasi-totalité de l'AMPA ou du glyphosate apporté, à 1 mg $L^{-1}$, est adsorbé.

**Table 11.2 Calcul théorique de saturation du glyphosate et de l'AMPA à la surface de la goethite par complexation de surface monodentate ou bidentate**

| | Complexe monodentate | | | Complexe bidentate | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | densité sites totale (mmole $L^{-1}$) | degré de saturation (%) | | densité sites totale (mmole $L^{-1}$) | degré de saturation (%) | |
| **Echantillons** | | glyphosate | AMPA | | glyphosate | AMPA |
| **Gcm,b [0,2]mm** | 1.3 | 0.46 | 0.69 | 0.65 | 0.91 | 1.39 |
| **S-x [0,2]mm** | 0.97 | 0.62 | 0.93 | 0.48 | 1.23 | 1.87 |
| **Gcm,b ]2,10]mm** | 4.9 | 0.12 | 0.18 | 2.5 | 0.24 | 0.36 |

Le calcul révèle que pour une concentration initiale de 1 mg $L^{-1}$, le degré de saturation des sites d'adsorption à la surface de la goethite est inférieur à 1.87% pour les deux molécules (Table 11.2). Dans le cas d'une adsorption du glyphosate par un complexe de sphère interne monodentate, le degré de saturation est proche de 0.6% dans le Gcm,b [0,2]mm et le S-x, et proche de 0.1% dans le Gcm,b ]2,10]mm. Dans le cas d'un complexe de sphère interne bidentate, ces degrés de saturation sont doublés. Le degré de saturation des sites d'adsorption de la goethite est légèrement supérieur pour l'AMPA, la concentration molaire en AMPA étant supérieure à celle du glyphosate (~9 µmol $L^{-1}$ vs. 6 µmol $L^{-1}$) pour la même concentration massique (1 mg $L^{-1}$). Ces valeurs de saturation sont très faibles prouvant que l'ensemble des molécules de glyphosate et d'AMPA pourrait être adsorbé uniquement à la surface de la goethite présente dans les solides fluvio-glaciaires. Les calculs détaillés sont présentés en Annexe Tables D.1 et D.2.

Il est important de préciser que ces résultats ne sont qu'indicatifs de la capacité d'adsorption des solides fluvio-glaciaires car i) les oxydes de fer considérés dans les calculs sont simplifiés pour le cas de la goethite uniquement, ii) les teneurs en goethite sont calculées pour la globalité des échantillons, sans distinction de leur localisation et de leur disponibilité pour l'adsorption du glyphosate et de l'AMPA, i.e. de leur localisation à l'interface d'adsorption ou dans le réseau cristallin des matériaux non-accessible à l'adsorption et iii) l'hypothèse faite ici est que l'ensemble des sites à la surface de la goethite sont disponibles pour l'adsorption alors que seuls les groupements hydroxyles protonés peuvent adsorber de l'AMPA ou du glyphosate. Toutefois, cette dernière hypothèse semble raisonnable car une large part des groupements hydroxyles sont protonés dans les conditions de pH étudiées. Ces résultats mettent en avant l'importante réactivité des solides fluvio-glaciaires pour l'adsorption du glyphosate et de l'AMPA en raison de la présence d'oxydes de fer, bien que les teneurs mesurées soient faibles et non quantifiables en DRX.

### *1.3.4. Mécanismes d'adsorption du glyphosate et de l'AMPA sur les solides fluvio-glaciaires*

L'analyse par le couplage MEB-EDS suggère la présence de glyphosate à la surface des oxydes de fer et des argiles dans les particules fines du Gcm,b ]2,10]mm. Ces deux phases présentent des groupements hydroxyles qui constituent les sites d'adsorption pour le glyphosate (Pessagno et al. 2008 ; Gimsing et Borggaard 2002). L'affinité du glyphosate est bien plus élevée pour les oxydes de fer (goethite) que pour la kaolinite, l'illite ou la montmorillonite à pH neutre (Pessagno et al. 2008 ; dos Santos Afonso et al. 2003 ; Gimsing et Borggaard 2002). Les oxydes adsorbent de plus grande quantité de glyphosate probablement parce qu'ils présentent un plus grand nombre de groupement hydroxyle à leur surface que sur les bords des feuillets d'argiles (Gimsing et Borggaard 2002). De plus, le $pH_{PZC}$ plus élevé des oxydes comparativement aux argiles (Figure 9.7) impliquent également que le champ électrostatique entourant ces minéraux favorise plus l'adsorption de composé chargé négativement. Les oxydes de fer et d'aluminium sont ainsi considérés comme les principales phases adsorbantes du glyphosate dans les sols (Gimsing et Borggaard, 2002 ; Borggaard et al. 1990 ; Piccolo et al. 1994).

L'adsorption du glyphosate à la surface des oxydes ou sur les bords des feuillets d'argile est réalisée par la formation d'une liaison covalente, mécanisme dans lequel un complexe de sphère interne se forme entre la molécule de glyphosate et le groupement hydroxyle présent à la surface de la goethite. Cette réaction de surface peut impliquer la présence d'un seul groupement hydroxyle, ce qui aboutit à la formation d'un complexe de sphère interne monodentate, ou de deux groupements hydroxyles conduisant à la création d'un complexe de sphère interne bidentate (Jonsson et al. 2008 ; Barja et dos Santos Afonso 2005 ; Sheals et al. 2002) (Figure 11.10).

Pour les argiles, un autre mécanisme d'adsorption du glyphosate a été suggéré, par la formation d'un pont cationique entre un cation échangeable multivalent présent à la surface des argiles et le glyphosate (Glass 1987). La formation de ce pont cationique impliquerait une première liaison électrostatique entre le site de surface de l'argile et le cation échangeable et une seconde liaison électrostatique entre le cation échangeable et le groupement phosphonate du glyphosate. Le cation multivalent, dans le cas de cette étude, le calcium, jouerait le rôle de pont cationique entre le site d'adsorption chargé négativement et la molécule de glyphosate. L'adsorption dépend de la nature du cation (Piccolo et al. 1994 ; Glass 1987 ; Mc Connell et Hossner 1985). Ce mécanisme n'a toutefois pas été validé par des études spectroscopiques et reste donc très hypothétique.

L'implication des argiles dans l'adsorption du glyphosate sur les solides fluvio-glaciaires a été démontré par les analyses au MED-EDS, bien que dans les sols du couloir de Meyzieu, aucun lien n'a pu être démontrée (Chapitre 9, §1.3.2). En effet, l'étude statistique menée dans les sols qui a conduit à l'élaboration de règles de pédotransfert ne démontre pas de corrélation entre l'adsorption du

glyphosate et les argiles. Toutefois, cette relation a été démontrée dans d'autres études (Baez et al. 2015 ; Paradelo et al. 2015 ; Vinther et al. 2008). Dans les sols du couloir de Meyzieu, l'absence de corrélation avec les teneurs en argile peut être le résultat de l'expression majoritaire des oxydes dans l'adsorption du glyphosate (Gimsing et Borggaard 2002). L'impact de la présence d'argile dans les sols sur l'adsorption du glyphosate peut être masqué par l'effet dominant des oxydes dans l'adsorption.

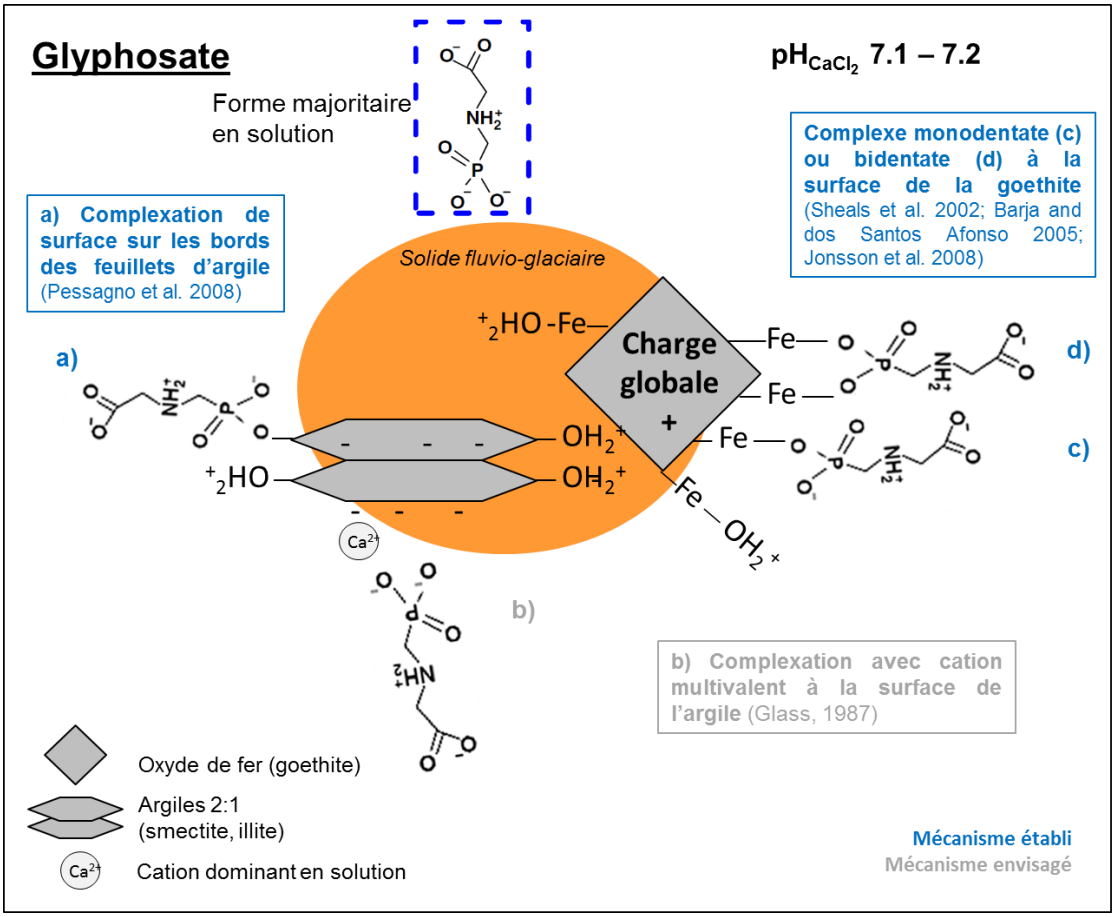



**Figure 11.10 Schéma conceptuel des mécanismes d'adsorption du glyphosate à la surface des oxydes de fer (goethite) et des argiles type 2 :1 (montmorillonite, illite). Les mécanismes dits « établis » ont été démontrés dans la littérature par des mesures spectroscopiques au contraire des mécanismes dits « envisagés ».**

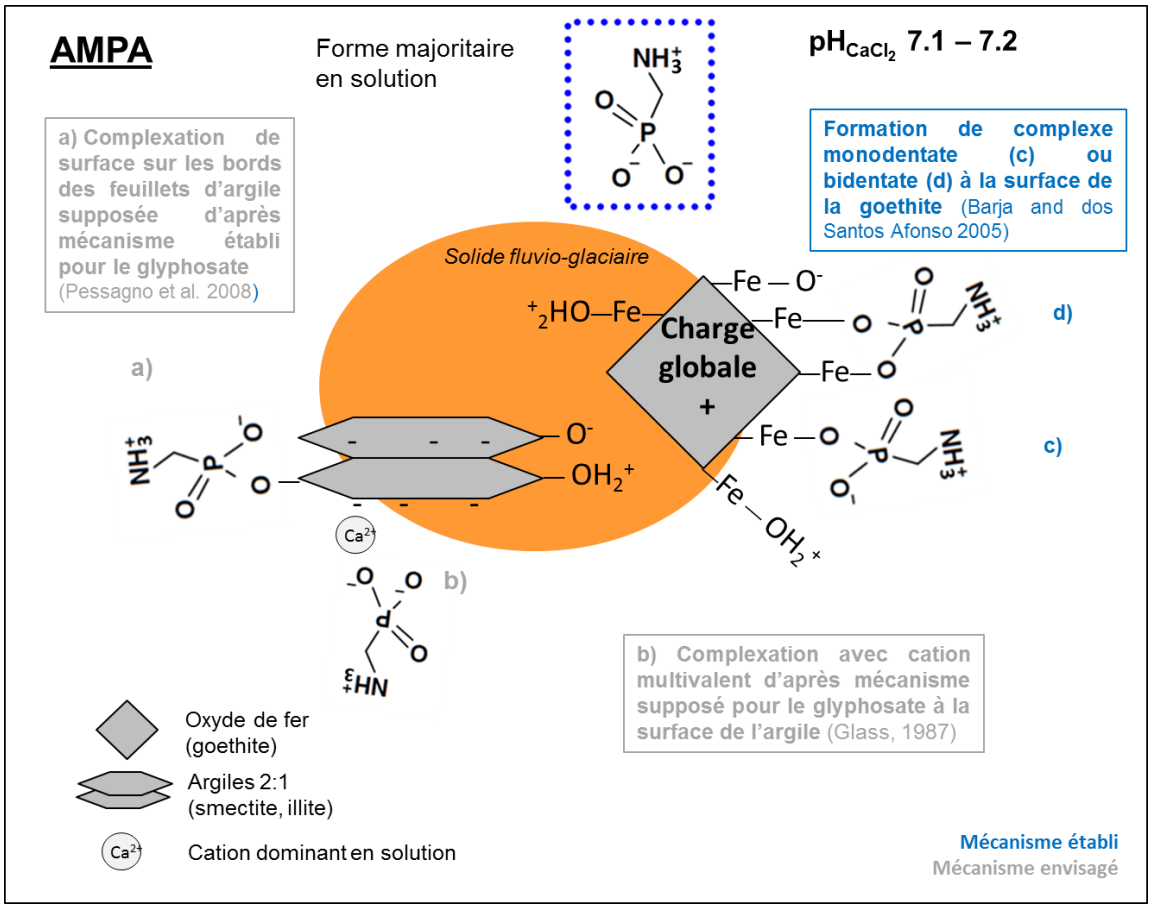



**Figure 11.11 Schéma conceptuel des mécanismes d'adsorption de l'AMPA à la surface des oxydes de fer (goethite) et des argiles type 2 :1 (montmorillonite, illite). Les mécanismes dits « établis » ont été démontrés dans la littérature par des mesures spectroscopiques au contraire des mécanismes dits « suggérés ».**

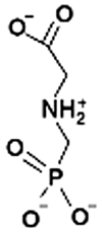
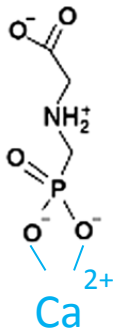
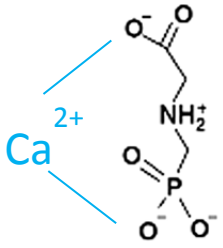
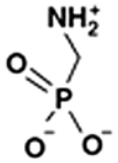
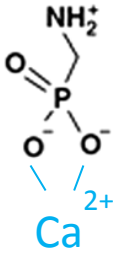
Les mécanismes envisagés dans l'adsorption du glyphosate et de l'AMPA sur les solides fluvio-glaciaires sont résumés respectivement dans la Figure 11.10 et la Figure 11.11. Le groupement phosphonate est responsable de l'adsorption du glyphosate et de l'AMPA. Pour autant, les constantes d'adsorption du glyphosate sont plus élevées que pour l'AMPA ($K_{d\text{-}1\ mg/L}$ < 40 L $kg^{-1}$ et > 118 L $kg^{-1}$ pour l'AMPA et le glyphosate respectivement, cf Table 10.3). Le glyphosate s'adsorbe donc plus fortement que l'AMPA sur les solides fluvio-glaciaires, mais aussi dans les sols de surface. De plus, les cinétiques d'adsorption sont différentes entre les deux molécules : les quantités de glyphosate adsorbées sont maximales dès les premières heures de l'adsorption quel que soit le solide fluvio-glaciaire étudié (< 4h sur le S-x et le Gcm,b [0,2]mm, et <16h sur le Gcm,b ]2,.10]mm, (Figure 11.1) alors que l'atteinte des quantités maximales d'AMPA adsorbées demande plus de temps (environ 24h sur le S-x et le Gcm,b [0,2]mm et 72h sur le Gcm,b ]2,10]mm, Figure 10.2) même si les quantités adsorbées aux premières heures de l'adsorption sont déjà élevées.

Dans sa formule chimique, le glyphosate présente un groupement chimique supplémentaire par rapport à son métabolite l'AMPA, le groupement carboxylique, qui pour les valeurs de pH expérimentaux ($pH_{CaCl2}$ entre 5.1 et 7 dans les sols et ~7 dans les solides fluvio-glaciaires) est déprotoné. Aussi, à

même valeur de pH supérieur à 5.5 (ce qui correspond au pH des solides fluvio-glaciaires et des sols exceptés les sols 2 et 13, cf Table 10.1.), la forme majoritaire du glyphosate présente une charge globale plus négative que la molécule d'AMPA (-2 vs -1) en solution (Table 11.3). Les interactions avec les surfaces chargées positivement sont donc favorisées pour le glyphosate par rapport à l'AMPA. Par ailleurs, les expérimentations ont été réalisées dans une solution électrolytique de $CaCl_2$ (0.01M). Le glyphosate peut former des complexes très stables en solution avec les cations bivalents comme le calcium via les oxygènes ($–O^-$) portés par les groupements phosphonate et carboxyliques déprotonés (Caetano et al. 2012). L'AMPA ne peut former des complexes avec les cations métalliques en solution uniquement par le groupement phosphonate.

La complexation de l'AMPA avec le calcium est susceptible d'empêcher son adsorption sur les groupements hydroxyles en neutralisant les deux oxygènes déprotonés, alors que le complexe formé entre les groupements carboxylique et/ou phosphonate laisse libre un oxygène déprotoné pour une possible adsorption du glyphosate (Table 11.3). Par conséquent, la présence du groupement carboxylique dans la molécule du glyphosate et sa spéciation en solution favorise l'adsorption du glyphosate sur les groupements hydroxyles même lorsque la molécule forme un complexe aqueux avec un ion calcium au contraire de l'AMPA. Notons que la réactivité du groupement carboxylique a été évoquée pour expliquer l'adsorption du MOXA sur les oxydes de fer alors que son implication dans l'adsorption du glyphosate est peu probable, l'adsorption du glyphosate étant réalisée majoritairement par le groupement phosphonate. Par conséquent, la réactivité du groupement carboxylique pourrait être masquée dans le cas où la molécule concernée comporte un autre groupement fonctionnel plus réactif.

**Table 11.3 Forme libre et complexée du glyphosate et de l'AMPA dans une solution aqueuse de $CaCl_2$ (0.01M) pour l'espèce dominante à pH ~7**

| | **Forme libre** | **Forme complexée** | |
|---|---|---|---|
| | | Sur le groupement phosphonate | Entre les groupements phosphonate et carboxylique (Caetano et al. 2012) |
| Glyphosate |  |  |  |
| AMPA |  |  | |

## 2. *Influence de la structure chimique des molécules sur les mécanismes d'adsorption : bilan*

La réactivité des solides fluvio-glaciaires varient suivant le pesticide ou le métabolite étudié. Pour toutes les molécules, les plus fortes adsorptions à l'équilibre ont été mesurées en batch sur le Gcm,b ]2,10]mm bien que cet échantillon ne présente pas de contraste marqué dans sa minéralogie par rapport aux deux autres solides étudiés (Table 11.1). Cependant, les fines entourant les graviers du Gcm,b ]2,10]mm, identifiée comme l'interface d'adsorption dans ces échantillons, est enrichie en illite (ou micas) par rapport à la fraction [0,2]mm du Gcm,b ou par rapport au sable (Table 11.1). Cette particularité pourrait en partie expliquer la plus forte adsorption sur ce solide de la molécule neutre étudiée ici, le S-métolachlore, qui s'adsorberait à la surface de l'illite en complément d'une adsorption dans l'espace inter-foliaire des smectites. Cependant, pour les composés ioniques (glyphosate, AMPA, MESA et MOXA), il n'est pas possible de relier les différences d'adsorption entre solides à des variations de composition minéralogique telle qu'elle a été définie ici. En effet, ces composés ioniques

s'adsorbent sur les oxydes de fer et d'aluminium en plus des argiles (Kah et Brown 2006). Or les teneurs en oxydes ont été mesurées dans les solides broyés. Aussi, les résultats d'analyses reflètent la composition globale de l'échantillon et non pas la composition de l'interface d'adsorption, ce qui impacte fortement l'interprétation de l'adsorption sur la fraction grossière du Gcm,b ]2,10]mm. D'autre part, une caractérisation précise des oxydes et des smectites présents est nécessaire pour affiner la description des mécanismes d'adsorption sur les solides et nécessiterait des préparations spécifiques des échantillons avant de les analyser en DRX.

Au travers des cinq molécules étudiées, différents mécanismes ont été avancés pour expliquer leur adsorption à la surface des solides, dépendant de la nature chargée ou non du composé et de la nature du groupement chargé (Table 11.4). Dans les mécanismes de sorption du S-métolachlore envisagés sur les argiles, il est probable que cette molécule s'adsorbe sur ces minéraux en formant des liaisons hydrogènes et/ou des liaisons de coordination. Dans la partie suivante du manuscrit (Partie E), d'autres expériences en batch ont été menées parallèlement aux essais en colonne et ont montré que le SMOC se désorbe peu, ce qui implique que les liaisons formées au cours de l'adsorption sont très peu réversibles. Ceci peut être lié au mécanisme de rétention par les liaisons hydrogènes dans l'espace inter-foliaire des smectites. La composition de la solution dans les batchs étant identique entre les phases d'adsorption et de désorption, il n'y a pas de modification des propriétés de surface des argiles entre ces deux phases de l'expérience. Ceci implique que la structuration des molécules en surface des feuillets d'argile n'est pas modifiée entre ces deux phases empêchant ainsi la libération du métolachlore retenu par les liaisons hydrogène formées avec les molécules d'eau.

Les mécanismes de sorption des composés anioniques sont liés à la présence de charges positives (groupements hydroxyles) à la surface des oxydes de fer et d'aluminium et sur les bords des feuillets d'argile (Table 11.4). Les métabolites ESA- et OXA-métolachlore s'adsorbent beaucoup moins que le glyphosate et l'AMPA sur les solides fluvio-glaciaires (voire pas du tout pour le MOXA sur le S-x et le Gcm,b [0,2]mm), bien que ces quatre molécules soient toutes chargées négativement aux pH expérimentaux et se fixent probablement sur les mêmes sites. La présence du groupement phosphonate dans les molécules de glyphosate et AMPA confère une grande stabilité au complexe formé avec les groupements hydroxyles (McBride et Kung 1989) ce qui explique les fortes adsorptions observées pour ces deux composés dans les solides fluvio-glaciaires. La plus forte adsorption du glyphosate par rapport à celle de l'AMPA peut être liée à la spéciation des molécules en solution. En effet, en présence d'un cation multivalent, la complexation de l'AMPA avec ce cation aboutit à la formation d'un complexe aqueux neutre qui est moins susceptible de s'adsorber à la surface des groupements hydroxyles chargés positivement que les molécules chargées négativement. A l'inverse, le complexe aqueux formé par le glyphosate et un cation multivalent possède toujours une charge négative, ce qui permet son adsorption sur les groupements hydroxyles protonés. Les plus faibles affinités entre les

solides et les métabolites MESA et MOXA sont liées la nature du groupement fonctionnel chargé mis en jeu dans les mécanismes d'adsorption. Les liaisons covalentes impliquées dans l'adsorption du MESA et du MOXA sont de plus faibles énergies que les liaisons covalentes formées dans le cas du glyphosate et de l'AMPA. A la surface de la goethite, la constante d'affinité du groupement carboxylique (logK = 1.26, Filius et al. 2000) est beaucoup plus faible que la constante d'affinité d'un sulfate (logK = 19.5), elle-même inférieure à celle du phosphate (log K= 30) (Geelhoed et al. 1997). L'ordre d'adsorption des composés ioniques sur les solides de la zone non saturée est cohérent avec ces constantes d'affinité, qui montre une affinité plus forte pour les composés avec un groupement phosphonate (glyphosate et AMPA) et une plus faible pour les composés avec un groupement sulfonate ou carboxylique.

**Table 11.4 Mécanismes de sorption applicables en fonction de la nature chargée ou non du composé et du groupement fonctionnel impliqué**

| Type de composé | Sites de sorption | Groupement fonctionnel clé | Mécanisme de sorption |
|---|---|---|---|
| Neutre | Charges négatives à la surface des feuillets d'argiles | - | Liaison hydrogène avec les molécules d'eau entourant les cations échangeables des argiles |
| | | - | Liaison hydrogène avec les molécules d'eau ordonnées présentes à la surface des argiles |
| Anionique | Hydroxyles à la surface des oxydes de fer et d'aluminium et sur les bords des feuillets des argiles 2/1 | Phosphonate | Liaison covalente de haute énergie |
| | | Sulfonate | Liaison covalente de faible énergie |
| | | Carboxylique | |

Classiquement, la caractérisation des interactions entre pesticides et phase solide est basée sur des techniques spectroscopiques type EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) ou FTIR (Fourier Transform InfraRed spectroscopy) qui permettent de caractériser les liaisons entre les molécules et les surfaces adsorbantes. Ici, une approche indirecte a été proposée par un couplage microscopie électronique à balayage et analyse élémentaire (MEB-EDS) qui permet de localiser les molécules comportant un atome de phosphore à la surface des phases minérales. Cette technique est relativement sensible puisque le pic de phosphore est détecté en EDS pour des faibles concentrations en glyphosate ($\leq$ 1 mg $L^{-1}$). Cette technique permet de localiser la présence de glyphosate à la surface d'une phase minérale et pourrait être applicable à d'autres pesticides qui contiendraient au moins un phosphore dans leur formule chimique. L'étude de l'adsorption de composés organiques sur des solides géologiques impliquent par ailleurs de connaître finement leur composition minérale. Le couplage MEB-EDS participe à cette description minéralogique approfondie puisqu'il permet de localiser des phases minérales très minoritaires quantitativement comme les oxydes de fer, non quantifiables par les classiques analyses en DRX. Ces oxydes de fer présentent pourtant une très grande réactivité envers les composés anioniques, et leur caractérisation est de ce fait primordiale pour comprendre les mécanismes d'adsorption impliqués dans les solides.

# *3. Spécificité des mécanismes d'adsorption des molécules sur le Gcm,b ]2,10]mm*

## 3.1. Impact de l'agitation mécanique sur la dynamique d'adsorption sur le Gcm,b ]2,10]mm

La dynamique réactionnelle des molécules dans les batchs d'adsorption est rapide sur les fractions [0,2]mm et plus longue sur la fraction grossière ]2,10]mm. L'effet cinétique est classiquement attribué au temps nécessaire à la molécule pour rejoindre les sites d'adsorption et qui comprend le temps mis par les molécules pour arriver au voisinage des surfaces adsorbantes (temps de transport) et le temps mis pour se lier à la surface adsorbante (adsorption) (Calvet et al. 2005). Dans des systèmes en batch agités mécaniquement, on peut admettre que les solutés se retrouvent rapidement au voisinage de la surface adsorbante. De plus, l'adsorption des pesticides et des métabolites a été étudiée sur des graviers non poreux (cf mesures de porosimétrie Partie B, Table 5.4) excluant de ce fait l'existence de processus de diffusion intra-particulaire qui impacterait la dynamique réactionnelle. Cependant, l'agitation maintenue constante dans les batchs pourrait impacter la dynamique réactionnelle des molécules en produisant de nouveaux sites d'adsorption par destruction de graviers friables comme les carbonates. L'agitation mécanique dans les batchs a parfois été citée comme un facteur affectant les cinétiques d'adsorption via l'exposition de nouvelles surfaces aux pesticides par friction des solides (Wauchope et al. 2002). Il est donc impératif de vérifier dans quelle mesure le mouvement mécanique peut modifier l'aire et les propriétés physico-chimiques de l'interface liquide/solide dans le cas du Gcm,b ]2,10]mm et potentiellement donc impacter les quantités de pesticides et métabolites adsorbées au cours du temps. Cet effet inhérent à la technique expérimentale a été étudié dans le but de fournir une interprétation la plus juste possible des valeurs d'adsorption issues des batch.

### *3.1.1. Constat expérimental dans les batchs d'adsorption*

Il est nécessaire de rappeler qu'une première phase d'agitation de 16h — phase de pré-équilibre — précède la phase d'adsorption des molécules. Cette phase de pré-équilibre est menée dans le but d'assurer une répartition homogène de l'eau au sein de la matrice solide et d'équilibrer les échanges chimiques pour les ions majeurs entre les solides et le surnageant. Le mouvement mécanique d'agitation contribue à cela. Aussi, lorsque dans les batchs d'adsorption, une substance a été agitée avec la matrice solide pendant une période définie, les solides ont en réalité subi une agitation de 16h supérieure.

A l'issue des batchs d'adsorption sur le Gcm,b ]2,10]mm, des particules fines sont observées dans les surnageants. Les fines en solution à l'issue des batchs d'adsorption correspondent en partie ou pour tout aux fines qui recouvrent les graviers initialement avant l'expérimentation, ces fines étant

considérées comme l'interface privilégiée de l'adsorption du glyphosate sur le Gcm,b ]2,10]mm (Figure 11.5) et donc potentiellement aussi celle de l'AMPA, du MESA, du MOXA et du SMOC. Il est possible que sous l'effet de l'agitation, de nouvelles fines soient également créées par friction des graviers entre eux.

Ces fines ont été récupérées après 40h d'agitation dans les batchs d'adsorption (triplicat, ratio L/S de 5), soit l'équivalent du cumul de la période de pré-équilibre (16h) avec celle d'une phase d'adsorption de 24h. Les fines inférieures à 2mm sont récupérées par lavage à l'eau (séparation en voie humide) et des tamisages successifs avec des mailles de diamètre décroissant ont permis de caractériser la granulométrie de ces fines comme inférieure à 100µm. Ces fines ont été pesées pour chaque réplicat récupéré (n=3).

Les fines qui recouvrent les graviers à l'état initial (avant l'expérimentation) ont, elles aussi, été récupérées par simple lavage à l'eau du Gcm,b ]2,10]mm, puis pesées pour 3 réplicats. L'étape de caractérisation des solides fluvio-glaciaires présentée dans la Partie B a montré que ces fines ont-elles aussi une granulométrie inférieure à 100µm.

Pour les mêmes masses de Gcm,b ]2,10]mm non-lavé (i.e. graviers + fines), les masses des fines dites « initiales » sont comparées aux masses de fines dites « après agitation » dans la Table 11.5. Pour une masse moyenne de Gcm,b ]2,10]mm non-lavé de 10.12g, 0.3g de « fines initiales » sont présentes avant agitation. Après 40h d'agitation, la masse de fines est plus importante avec une valeur moyenne de 1.07g. A titre comparatif pour le Gcm,b [0,2]mm, ces mêmes mesures ont été faites au cours des batchs d'adsorption sur la fraction avant et après agitation. Pour une masse moyenne de Gcm,b [0,2]mm de 2g, la masse de fines varie d'une valeur moyenne de 0.22g avant agitation jusqu'à 0.32 g après 40h d'agitation. Par conséquent, que ce soit sur la fraction [0,2]mm ou sur la fraction ]2,10]mm du Gcm,b, l'agitation mécanique libère des fines en solution. Rapportée à la masse initiale de solide, cette masse créé est sensiblement la même entre le Gcm,b [0,2]mm et le Gcm,b ]2,10]mm, respectivement 5 et 7.5% (0.1/2 et 0.77/ 10.12). Toutefois, en terme de quantités créées, la production de fines dans le Gcm,b ]2,10]mm impacte certainement plus la réactivité du milieu réactionnel avec un apport supérieur de nouvelles surfaces potentiellement réactives.

**Table 11.5 Evolution des quantités de particules fines <100µm présentes dans les fractions [0,2] et ]2,10]mm du Gcm,b avant et après agitation (40h) en batch. Valeur moyenne et écart-type (triplicats).**

| | masse totale de solide (g) | Masse moyenne de « fines initiales » (g) | Masse moyenne de fines « après agitation » (g) | Différence entre masse moyenne de fine après agitation et masse moyenne de « fines initiales » et (g) |
|---|---|---|---|---|
| **Gcm,b [0,2]mm** | 2.00 ± 0.03 | 0.22 ± 0.04 | 0.32 ± 0.01 | 0.1 |
| **Gcm,b ]2,10]mm** | 10.12 ± 0.19 | 0.30 ± 0.05 | 1.07 ± 0.01 | 0.77 |

Il est nécessaire de caractériser la nature de ces fines produites et d'apprécier dans quelle mesure leur libération en solution peut modifier l'aire et la composition de l'interface d'adsorption. La présence de certains minéraux à l'interface d'adsorption contrôle en effet l'adsorption des molécules. La présence de minéraux argileux semblerait contrôler l'adsorption d'un pesticide neutre comme le S-métolachlore (§1.1) sur les solides fluvio-glaciaires. Quant aux molécules chargées négativement que sont le glyphosate, l'AMPA, le MESA et le MOXA, les oxydes jouent un rôle prépondérant dans leur adsorption sur les solides fluvio-glaciaires (§1.2). Au pH expérimental (environ 7.1), ces minéraux possèdent une charge de surface, positive pour les oxydes et négative pour les argiles (Figure 9.7). Par conséquent, l'impact de la libération de fines au cours de l'agitation mécanique sur la réactivité de l'ensemble des fines du Gcm,b [0,2]mm ou du Gcm,b ]2,10]mm peut être suivie en mesurant l'évolution de la charge de surface des fines.

### *3.1.2. Suivi de la charge de surface des fines du Gcm,b [0,2] et du Gcm,b ]2,10]mm au cours de l'agitation en batch*

L'effet de la création de particules fines sur la réactivité de l'interface liquide/solide a été étudié par la mesure des charges de surface à différents temps d'agitation en batch. La charge de surface des solides est abordée en mesurant le potentiel zeta apparent. Le potentiel zeta apparent (nommé potentiel zeta par la suite) dépend de la charge de surface du solide mais également des propriétés de conductivité de la solution et des composés sorbés à la surface des solides. Par conséquent, il n'est pas une mesure directe de la charge de surface des solides.

Le potentiel zeta des particules fines du Gcm,b [0,2]mm et du Gcm,b ]2,10]mm est mesurée au DLS (dynamic light scattering) à trois temps différents d'agitation. Au sein du dispositif de mesure, un filtre à 80µm est disposé en entrée de la cellule de comptage, n'autorisant la mesure du potentiel zeta que pour des particules de granulométrie inférieure ou égale à 80µm. Le potentiel zeta des particules fines comprises entre 80 et 100µm n'est donc pas mesuré par cette approche.

Deux réplicats expérimentaux ont été réalisés avec un ratio L/S de 5. Les mesures de potentiels zeta sont répétées 3 fois pour chaque réplicat expérimental. Les solides sont agités suivant les mêmes conditions expérimentales que les batchs dans une solution de $CaCl_2$ 0.01M. Après agitation, les particules fines <80µm sont récupérées dans les 10 premiers cm du surnageant (quelques mL de solution) après décantation du solide pendant 8 sec. Cette sélection a pu être réalisée en calculant le temps de décantation, qui se base sur le calcul de la vitesse de sédimentation (v), laquelle est calculée à partir de la loi de Stokes :

$$v = \frac{2\, r^2\, g\, \Delta(\rho)}{9\, \eta} \qquad \text{(Eq. 37)}$$

avec $v$ la vitesse de chute (en m $s^{-1}$) ; $r$ le rayon de la sphère de la particule (en m) ; $g$ l'accélérateur de la pesanteur (en m $s^{-2}$) ; $\Delta(\rho)$, la différence de masse volumique entre la particule et le fluide ($\Delta(\rho) = \rho_p - \rho_f$ ; en kg $m^{-3}$) ; et $\eta$, la viscosité dynamique du fluide (en Pa $s^{-1}$). Les valeurs retenues pour ce calcul sont : r = 8 x $10^{-5}$ m ; g = 9.78 m $s^{-2}$ ; $\rho_p$ = 2,3 x $10^3$ kg $m^{-3}$ et $\rho_f$ ;= 9,98 x $10^2$ kg $m^{-3}$ ; $\eta$ = 1,002.

Les mesures sont effectuées à t=0 et après 16 et 48h d'agitation (Figure 12.12). Deux réplicats expérimentaux sont menés dans un ratio L/S de 5. Les mesures de potentiels zeta sont répétées 3 fois pour chaque réplicat expérimental. Tous les échantillons, une fois mesurés, ont été conservés sur la paillasse sans agitation pendant plusieurs heures et ensuite remesurés au DLS pour suivre la variation de potentiel zeta en absence d'agitation. Aucune variation de potentiel zeta n'est observé après repos des échantillons sur la paillasse, ce qui signifie que les variations mesurées au cours de l'agitation sont uniquement attribuables à des processus contrôlés par l'agitation.

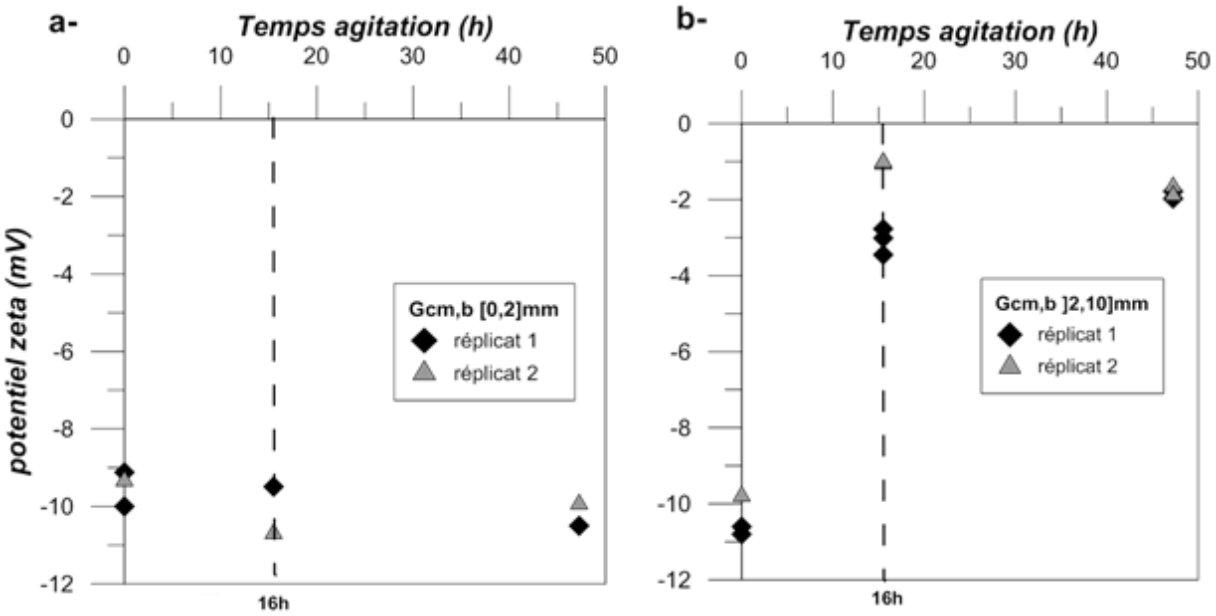



**Figure 11.12 Evolution du potentiel zeta des particules fines <80µm a) du Gcm,b [0,2]mm et b) du Gcm,b ]2,10]mm mesuré par DLS au cours du temps. Mesures effectuées sur 2 réplicats expérimentaux (1 et 2) en triplicat. Par rapport aux expérimentations en batch de l'adsorption des pesticides, le point à 16h correspond à la fin de la phase de pré-équilibre et au début de l'adsorption après dopage des suspensions, et le point à 48h correspond à 32h d'adsorption.**

Dans le cas du Gcm,b [0,2]mm, aucune variation des potentiels zeta n'est observé entre t=0 et 48h d'agitation avec des valeurs stables autour de -10 mV (Figure 11.12a). Par conséquent, la création de particules fines (quantifiée précédemment pour une agitation de 40h) n'impacte pas la charge de surface des fines en solution. Il semblerait donc que les fines créées au cours de l'agitation soit de même composition minéralogique que celles présentes avant agitation, tout du moins pour ce qui concerne les minéraux chargés. La production de fines dans le Gcm,b [0,2]mm est faible quantitativement, donc cette production ne doit que peu influencer la cinétique et le coefficient de sorption des pesticides.

Pour le Gcm,b ]2,10]mm, le potentiel zeta des particules fines augmente au cours du temps de -10 mV à t=0 à -2mV à t=48h (Figure 11.12b). Il se produit ainsi une diminution de la négativité des charges de surface des particules fines du Gcm,b ]2,10]mm au cours de l'agitation dû à un enrichissement en phases minérales moins négativement chargées que les fines présents en début d'expérimentation (avant agitation). Une stabilisation du potentiel zeta est amorcée entre t=16 et 48h.

La cinétique de création de fines du Gcm,b ]2,10]mm a été suivie à partir de graviers lavés afin d'estimer si la stabilisation du potentiel zeta peut être lié à un arrêt ou à un ralentissement de la production des fines. Avant l'expérimentation, les graviers ont été débarrassés des fines qui les recouvrent et ont été agités entre 2 et 72h pour les deux ratios L/S utilisés dans les expérimentations en batch (L/S de 1 et de 5). L'évolution des masses de fines produites suit une tendance comparable pour les deux ratios L/S testés (Figure 11.13). Elles évoluent entre 0.1g et 0.2g après 2h d'agitation jusqu'à 0.7 à 1.1g après 72h. Un ralentissement de la production de fines après 24h se dessine avec le ratio L/S 5 alors qu'il est plus complexe de l'affirmer pour le ratio L/S 1 car les deux réplicats ne sont pas répétables.

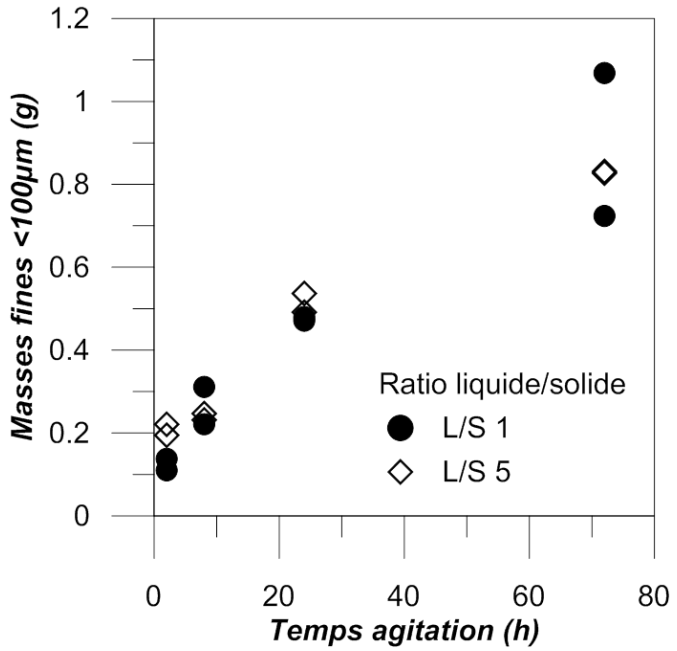



**Figure 11.13 Cinétique de création des particules fines (<100µm) à partir des graviers lavés du Gcm,b ]2,10]mm agités en batch. La masse initiale des graviers lavés est de 10.04 ± 0.07g pour les 2 cas et les deux ratios liquide/ solide testés sont de 1 et 5. Duplicats expérimentaux.**

Par conséquent, la stabilisation du potentiel zeta des particules fines du Gcm,b ]2,10]mm ne semble pas être liée à un arrêt de la production de fines entre les temps 16 et 48h. Cette stabilisation pourrait par exemple être liée à un arrêt de la libération de phases minérales moins négativement chargées que celles initialement présentes.

La composition minéralogique des fines du Gcm,b [0,2] et ]2,10]mm semble ainsi similaire avant l'agitation des solides avec des valeurs de potentiel zeta équivalentes. Cependant, en créant de nouvelles fines, l'agitation modifie la composition des fines du Gcm,b ]2,10]mm qui, au fur et à mesure de l'agitation, se distingue de celle des fines du Gcm,b [0,2] mm (qui semble rester invariante) par un enrichissement en phases minérales moins négativement chargées que les fines initialement présentes.

L'augmentation du potentiel zeta des particules fines du Gcm,b ]2,10]mm implique clairement une modification de leur capacité d'adsorption vis-à-vis des molécules chargées négativement que sont le glyphosate, l'AMPA, le MESA et le MOXA. La surface des particules fines devenant de moins en moins négative au cours des 48h d'agitation, la répulsion électrostatique entre ces 4 molécules anioniques et les particules fines du Gcm,b ]2,10]mm diminue. Ces phases minérales libérées peuvent être des minéraux argileux possédant un $pH_{PZC}$ plus élevé que celui des minéraux argileux initialement présents dans les fines ou des oxydes de fer ou d'aluminium qui sont chargés positivement au pH expérimental (7.2 environ).

Des analyses DRX sont menées afin i) de caractériser l'évolution minéralogique des particules fines du Gcm,b ]2,10]mm et ii) de vérifier que la minéralogie des fines du Gcm,b [0,2]mm est invariante au cours de l'agitation.

### *3.1.3. Minéralogie des fines du Gcm,b ]2,10]mm et du Gcm,b [0,2]mm au cours de l'agitation*

L'évolution minéralogique des fines du Gcm,b ]2,10]mm enrichies par la création de nouvelles fines est étudiée après une agitation de 40h. A l'issue de ces 40h d'agitation, les particules fines (<100µm) sont récupérées par tamisage en voie humide, puis séchées (pendant 48h à 37°C) et analysées en DRX. L'expérience est également menée pour le Gcm,b [0,2]mm afin de vérifier que la composition minéralogique est constante au cours de l'agitation, comme suggérée par les valeurs stables de potentiel zeta (§3.1.2).

**Table 11.6 Evolution minéralogique des particules fines (< 100µm) du Gcm,b [0,2]mm et du Gcm,b ]2,10]mm à l'état initial (avant agitation) et après 40h d'agitation en batch. Les teneurs massiques sont exprimées en pourcentages ± l'erreur analytique associée.**

| Minéralogie des fines <100µm | Quartz (± 3%) | Calcite (± 3%) | plagioclase (albite) (± 3%) | Microcline (± 3%) | illite /micas (± 5%) | Chlorite (± 5%) | Smectite (± 5%) | Kaolinite (± 5%) | Antigorite (± 5%) | Halite (± 3%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Gcm,b [0,2]mm** | | | | | | | | | | |
| **Initial** | 36 | 30 | 5 | 4 | 4 | 1 | 13 | 6 | traces | 1 |
| **Après 40h d'agitation** | 32 | 26 | 5 | 4 | 13 | 3 | 12 | 2 | 2 | 1 |
| **Gcm,b ]2,10]mm** | | | | | | | | | | |
| **Initial** | 32 | 34 | 4 | 5 | 8 | 2 | 7 | 8 | traces | traces |
| **Après 40h d'agitation** | 29 | 38 | 4 | 3 | 9 | 2 | 6 | 4 | 5 | - |

Les résultats des analyses DRX montrent que la minéralogie des particules fines <100µm n'évolue guère avant et après agitation, et ce pour les deux fractions [0,2] et ]2,10]mm du Gcm,b (Table 11.6). La minéralogie des particules fines dans ces deux fractions est sensiblement la même entre l'état initial et après 40h d'agitation avec majoritairement de la calcite et du quartz, de l'albite, du microcline, des micas et/ou illites et d'autres argiles qui sont la chlorite, la smectite et la kaolinite.

Ces analyses DRX confirment donc qu'aucune différence minéralogique significative n'est observée dans la composition des particules fines du Gcm,b [0,2]mm au cours de l'agitation. Par conséquent, la formation de particules fines ne modifie pas l'affinité des pesticides vis-à-vis des minéraux présents dans l'interface d'adsorption du Gcm,b [0,2]mm tandis que ce phénomène implique une augmentation de l'aire de l'interface d'adsorption par apport de nouvelles quantités au cours de l'agitation. Ce phénomène ne peut pas être non plus écarté dans les batchs d'adsorption sur le S-x et les sols mais peut être minimisé sur la base des résultats du Gcm,b [0,2]. La production de fine dans le Gcm,b [0,2]mm est faible et la composition minéralogique de ces fines ne semble pas changer comparativement aux fines initialement présentes, ce qui implique que l'aire de l'interface solide/liquide évolue peu.

Quant aux particules fines du Gcm,b ]2,10]mm, leur stabilité minéralogique au cours de l'agitation peut paraître surprenante aux premiers abords, une variation de potentiel zeta ayant été démontré. Cependant, les analyses DRX ne permettent pas de quantifier les oxydes en trop faibles quantités dans les solides fluvio-glaciaires, et ne fournissent donc pas une minéralogie exhaustive des fines. Comme précédemment évoqué, la diminution de la négativité des charges de surface des particules fines du Gcm,b ]2,10]mm pourrait être liée à la libération d'oxydes dans le milieu. Cette hypothèse est renforcée par le fait qu'à la surface des graviers, des encroûtements ferrugineux ont été observés (Figure 11.6). Ceux-ci ne sont pas décollés lorsque les graviers sont simplement mis dans une solution. Mais l'agitation mécanique dans les batchs pourrait libérer ces amas ferrugineux (oxyde de fer) en solution, ce qui expliquerait l'augmentation du potentiel zeta des fines au cours de l'agitation.

La phase de pré-équilibre qui précède l'expérience d'adsorption à proprement parlé apparaît donc indispensable à garantir une stabilité de la charge globale des particules fines, qui, alors que constante pour les particules fines du Gcm,b [0,2]mm, se stabilise après 16h d'agitation à la surface des particules fines du Gcm,b ]2,10]mm. Une libération de minéraux chargés positivement comme la goethite expliquerait la variation de potentiel zeta des particules fines du Gcm,b ]2,10]mm entre le début et la fin de l'agitation. Ces oxydes peuvent sorber des molécules anioniques. Ainsi la libération de ces particules fines, même s'il survient avant l'ajout des molécules dans le batch, influence le processus d'adsorption de ces molécules anioniques dans les expériences batch. Ce mécanisme pourrait en partie expliquer les dynamiques réactionnelles plus longues pour le SMOC, le MESA, le MOXA et l'AMPA sur le Gcm,b ]2,10]mm pour lesquelles l'adsorption serait réalisée au fur-et-à-

mesure de la création de fines jusqu'à l'atteinte d'un maximum d'adsorption. Par ailleurs, l'adsorption du MOXA qui n'est observé que sur le Gcm,b ]2,10]mm peut aussi être liée à l'apport de ces nouvelles fines en solution dans lesquelles des oxydes de fer ont été observés au MEB (cf Figure 11.7 et Figure 11.9) sur lesquels la molécule est présumée s'adsorber.

# *Bilan sur la rétention des pesticides dans la zone non saturée*

## *Constantes d'adsorption*

L'étude expérimentale de l'adsorption en batch du S-métolachlore, du glyphosate, et de leurs métabolites respectifs ESA-métolachlore, OXA-métolachlore et AMPA sur les sols et les matériaux de la zone non saturée met en avant des taux d'adsorption très variables : de très faibles pour les métabolites ESA et OXA-métolachlore à très élevés pour le glyphosate et l'AMPA. Les isothermes d'adsorption non-linéaires dans les solides fluvio-glaciaires montrent que les coefficients de distribution ne sont pas constants suivant les concentrations étudiées ($1/n_f$ différents de 1) (**Table 11.7**). Aussi, la comparaison de l'adsorption des molécules sur les matériaux géologiques et plus globalement sur les solides de la zone non saturée (sols compris) est réalisée à partir du coefficient de distribution des molécules obtenu pour la même concentration initiale de 1 mg $L^{-1}$ dans tous les batchs ($K_{d\ 1\ mg\ L\text{-}1}$) (**Figure 11.14 et Table 11.7**).

L'ordre d'adsorption des cinq molécules est le même sur les sols et les solides fluvio-glaciaires, avec, depuis les plus faibles adsorptions jusqu'aux plus fortes : OXA-métolachlore < ESA-métolachlore << S-métolachlore << AMPA < glyphosate. Les métabolites du S-métolachlore semblent être plus mobiles que leur molécule mère de par les plus faibles coefficients d'adsorption. Il n'en demeure pas moins qu'après passage dans les sols, ces molécules peuvent être adsorbées dans les solides fluvio-glaciaires limitant potentiellement leur transfert vers les eaux souterraines. Quant à la comparaison entre le glyphosate et l'AMPA, les forts coefficients d'adsorption associés aux deux molécules laissent supposer dans les deux cas des faibles mobilités, sous forme dissoute, vers les eaux souterraines.

Dans les sols de surface (n=17), les constantes d'adsorptions sont élevées pour le glyphosate et l'AMPA ($K_d$ > 100 L $kg^{-1}$ et $K_d$ > 58 L $kg^{-1}$ respectivement), plus faibles pour le S-métolachlore ($K_d \leq$ 6.3 L $kg^{-1}$) et très faibles pour l'ESA-métolachlore ($K_d$ < 0.8 L $kg^{-1}$). L'OXA-métolachlore ne s'adsorbe pas significativement sur les sols testés. Ces 5 molécules s'adsorbent dans les différents dépôts fluvio-glaciaires avec globalement des coefficients de distribution plus élevés sur le Gcm,b ]2,10]mm que sur le Gcm,b [0,2]mm ou sur le S-x (sauf pour l'AMPA). L'OXA-métolachlore n'est adsorbé que sur cette fraction grossière.

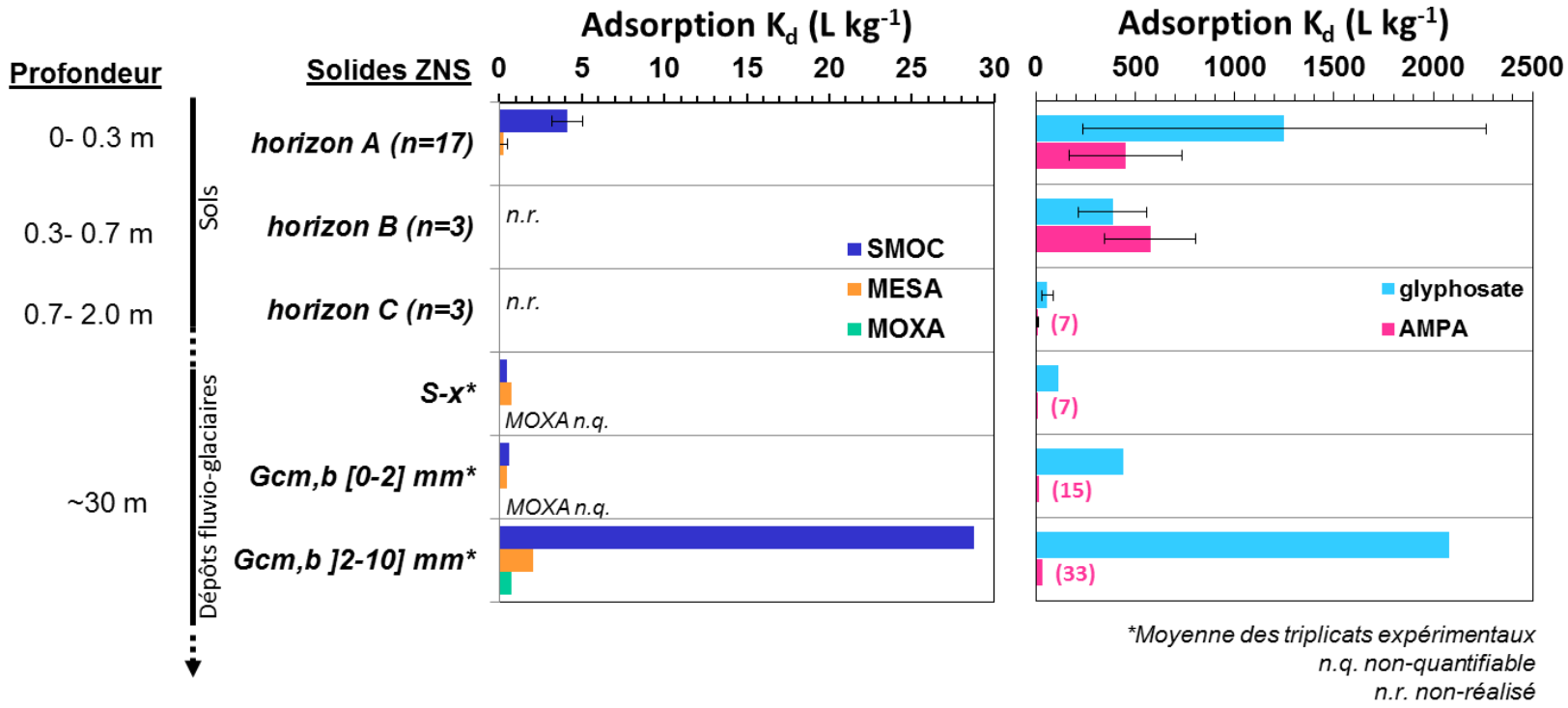



**Figure 11.14 Profil de rétention des herbicides S-métolachlore et glyphosate et de leurs métabolites respectifs, ESA-métolachlore, OXA-métolachlore et AMPA dans la zone non saturée. Le coefficient de distribution $K_d$ correspond à l'adsorption à l'équilibre des molécules à partir d'une concentration initiale en solution de 1 mg $L^{-1}$. Pour les horizons de sols, les $K_d$ ont été mesurés sur 17 échantillons dans l'horizon de surface A (n=17) et sur 3 échantillons dans chacun des horizons B et C : la valeur moyenne et écart-type est représentée pour chaque horizon. Pour chaque solide fluvio-glaciaire (S-x, Gcm,b [0,2]mm et Gcm,b ]2,10]mm), le $K_d$ moyen obtenu pour des triplicats expérimentaux est représenté. (les valeurs basses des $K_d$ de l'AMPA sont notées sur la Figure)**

Sur ces solides fluvio-glaciaires et en comparaison avec les résultats obtenus sur les sols de surface, les coefficients de distribution sont plus faibles sur le S-x et sur le Gcm,b [0,2]mm pour le S-métolachlore ($K_d$ environ 0.5 L $kg^{-1}$) et l'AMPA ($K_d$ environ 7 et 15 L $kg^{-1}$ respectivement) alors que similaires pour l'ESA-métolachlore ($K_d$ environ 0.6 L $kg^{-1}$, compris dans la gamme 0.03 et 0.74 L $kg^{-1}$ sur les sols de surface). Le $K_d$ du glyphosate sur le S-x correspond à la valeur minimale mesurée sur les sols de surface (environ 110 L $kg^{-1}$) et celui sur le Gcm,b [0,2]mm est dans la gamme de valeurs des sols ($K_d$ de 436 L $kg^{-1}$ compris entre 109.8 et 4611 L $kg^{-1}$). La fraction grossière Gcm,b ]2,10]mm montre clairement une réactivité pour l'adsorption des molécules avec des capacités de rétention très importantes pour le S-métolachlore, le glyphosate et l'AMPA ($K_d$ moyens supérieurs à 15 L $kg^{-1}$). Ces coefficients correspondent à des taux d'adsorption sur les solides supérieurs à 90% de la concentration initiale. Aussi, alors que les fractions grossières sont généralement exclues des études (les adsorptions en batch ne sont généralement menées que sur les fractions fines), leur rôle pourrait être majeur dans la dynamique du transfert des contaminants.

Pour les cas du glyphosate et de l'AMPA, des $K_d$ intermédiaires entre les sols de surface et les solides fluvio-glaciaires ont été mesurés dans les horizons B (pour des profondeurs entre –30 et -70cm) et C (pour des profondeurs entre –70 et -200cm) des sols prélevés dans 3 fosses pédologiques. Pour les deux molécules, les $K_d$ dans les horizons B sont dans la même gamme de valeurs que celles des horizons A de surface, alors que les $K_d$ des horizons C sont similaires à ceux mesurés sur le S-x (**Figure 11.14**).

## *Identification des facteurs clés et mécanismes supposés*

La variation d'adsorption du glyphosate et de l'AMPA dans les sols de surface a été caractérisée par l'établissement de règles de pédo-transfert qui mettent en avant le rôle du $pH_{CaCl2}$ des sols (pH expérimental), des teneurs en oxydes de fer et aluminium amorphes, et des teneurs en phosphates. Le $pH_{CaCl2}$ contrôle le nombre de charges négatives portées par les deux molécules et l'état de protonation des sites de surface des oxydes de fer et d'aluminium (Wauchope et al. 2002). L'adsorption du glyphosate et de l'AMPA sur les oxydes de fer se réalisant à travers leur groupement phosphonate, les phosphates dans les sols entrent en compétition avec le glyphosate et l'AMPA pour les sites d'adsorption (de Jonge et al. 2001 ; Gimsing et Borggaard 2007, 2002 ; Gimsing et al. 2004b). Les minéraux argileux peuvent aussi être impliqués dans l'adsorption du glyphosate et de l'AMPA car ils possèdent des groupements hydroxyles sur les bords des feuillets (Pessagno et al. 2008 ; Damonte et al. 2007 ; Dion et al. 2001), bien qu'aucune corrélation n'ait été démontrée entre l'adsorption de ces molécules et les argiles dans le cas des sols du couloir de Meyzieu. L'absence de corrélation entre les argiles et les constantes d'adsorption du glyphosate et de l'AMPA serait due aux effets prédominants des oxydes de fer qui masqueraient l'influence des argiles. L'ESA-métolachlore, qui est aussi chargé

négativement, semblerait aussi pouvoir s'adsorber à la surface de ces oxydes de fer via son groupement sulfonate car ce mécanisme a été démontré pour les ions sulfates (Geelhoed et al. 1997). L'adsorption de la molécule neutre de S-métolachlore est quant à elle fortement corrélée aux teneurs en carbone organique et à la capacité d'échange cationique des sols. La capacité d'échange cationique résultant en partie de la présence d'argiles dans les sols, la corrélation entre les $K_d$ du S-métolachlore et la capacité d'échange cationique illustre indirectement l'influence des argiles bien qu'aucune corrélation entre les $K_d$ et les argiles ne soit démontrée. L'adsorption du S-métolachlore dans les sols s'effectue par le biais de liaisons hydrogène à la surface de la matière organique et/ou des feuillets d'argile (Li et al. 2006 ; Liu et al. 2002 ; Liu et al. 2000).

Sur les solides géologiques de la zone non saturée, les mêmes mécanismes d'adsorption sont avancés pour les 5 molécules étudiées. Cependant, la diminution des teneurs en matière organique avec la profondeur laisse penser que l'adsorption du S-métolachlore serait principalement effectuée au contact des minéraux argileux. Les différences d'adsorption le long du profil de la zone non saturée seraient liées à des variations de teneurs en minéraux argileux et en oxydes pour les molécules anioniques (glyphosate, AMPA, MESA et MOXA), et à des variations de teneurs en minéraux argileux et en matière organique pour les molécules neutres (S-métolachlore), entre les différents sols et solides, mais aussi à des variations de la réactivité de ces composants. Cette réactivité est sous influence du pH et de l'arrangement des phases minérales et organiques entre elles qui gouvernent l'accessibilité aux sites d'adsorption. Des informations sur la nature des argiles dans les sols et la nature des oxydes de fer et d'aluminium dans l'ensemble des solides de la zone non saturée manquent pour expliquer plus clairement ces variations d'adsorption.

## *Rôle de la pellicule fine sur la réactivité du Gcm,b ]2,10]mm*

La forte réactivité du Gcm,b ]2,10]mm envers les pesticides et les métabolites est liée essentiellement à la présence de particules fines (<100µm) et d'encroûtement ferrugineux à la surface des graviers. Les particules fines sont décollées lorsque le Gcm,b ]2,10]mm est mis en solution. L'encroûtement ferrugineux lui persiste à la surface des solides si les graviers ne sont pas agités. Des mesures de potentiel zeta ont en effet démontré que sous l'effet de l'agitation, les particules fines dans les batchs deviennent de moins en moins négativement chargées. Cette augmentation des charges de surface est attribuée à la libération des oxydes de fer contenus dans les encroûtements ferrugineux sous l'effet de l'agitation dans les batchs. Les particules fines mises en solution au cours de l'agitation constituent, sans doute, l'interface privilégiée d'adsorption des pesticides dans le Gcm,b ]2,10]mm. Cela a été démontré pour le glyphosate pour lequel l'adsorption sur les particules fines du Gcm,b ]2,10]mm a été observée au MEB-EDS en surface des oxydes de fer majoritairement mais aussi au contact de minéraux argileux. Des expérimentations complémentaires pourraient être menées pour vérifier que

ces deux phases minérales sont bien responsables de l'adsorption du glyphosate sur le S-x et le Gcm,b [0,2]mm. Les plus faibles adsorption du glyphosate sur ces deux solides indiquent que les oxydes et les argiles sont soit plus présents ou plus réactifs dans les fines du Gcm,b ]2,10]mm que dans l'interface d'adsorption dans le Gcm,b [0,2]mm ou le S-x.

## *Importance de la cinétique d'adsorption*

Les cinétiques d'adsorption montrent clairement que le temps de contact entre les solides et les molécules impacte l'adsorption. L'équilibre d'adsorption est très rapidementatteint sur les sols (≤ 4h) et sur le S-x et le Gcm,b [0,2]mm (< 24h) alors qu'il peut être plus long à atteindre sur le Gcm,b ]2,10]mm. L'agitation mécanique en batch du Gcm,b ]2,10]mm libérant les encroûtements ferrugineux présents initialement en surface des graviers augmente de ce fait l'interface d'adsorption au cours du temps, ce qui diffère l'équilibre d'adsorption. Les encroûtements ferrugineux pourraient contenir des argiles liés aux oxydes de fer, et leur libération en solution pourrait de ce fait affecter la dynamique d'adsorption des molécules anioniques et du SMOC en créant de nouveaux sites d'adsorption au cours de l'agitation.

Pour appréhender correctement la mobilité des pesticides dans la ZNS, il est nécessaire de connaître la réactivité mais également les mécanismes de transport de ces molécules. Les propriétés de transport étant contrôlées par l'hydrodynamique du système, il est nécessaire de réaliser des expériences en colonne. Le temps de résidence étant gouverné par les conditions d'écoulement et les propriétés hydrodispersives des solides, l'hydrodynamisme pourrait jouer un rôle majeur sur le transport des pesticides et métabolites dans les solides de la zone non saturée en régissant les temps de contact disponibles. Les conditions d'accès aux sites d'adsorption pourraient en être impactées.

Différents auteurs ont ainsi montré que la mobilité des pesticides vers les eaux souterraines estimée sur la base des valeurs d'adsorption en batch était biaisée par rapport à une estimation faite en conditions d'écoulement à l'échelle de la colonne expérimentale ou de la parcelle (Vereecken et al. 2011). Une étude comparative de l'adsorption du glyphosate en batch à l'équilibre et en colonne sous condition de saturation révèle une mobilité plus élevée de la molécule lorsqu'elle est estimée à partir du coefficient d'adsorption sous condition d'écoulement (Beltran et al. 1998). Il est alors important de comprendre dans quelle mesure l'écoulement peut impacter sur l'adsorption des pesticides et en particulier dans la zone non saturée.

**Table 11.7 Récapitulatif des coefficients d'adsorptions sur les sols et les solides fluvio-glaciaires, ainsi que sur les temps de contact nécessaires à l'équilibre et sur les paramètres clés régissant l'adsorption.**

| *Sols surface (n=17)* | Cinétique | Adsorption à l'équilibre* | | | Paramètres clés |
|---|---|---|---|---|---|
| | Temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption | Isothermes de Freundlich | | Coefficient distribution | |
| | | $K_f$ | $1/n_f$ | $K_{d\ 1\ mg\ L\text{-}1}$ | |
| **Glyphosate** | ≤ 4h | 32- 540 | 0.83- 1.09 | 109.8- 4611 | $pH_{CaCl2}$, Olsen P, oxydes Al et Fe |
| **AMPA** | n.r. | 33- 392 | 0.72- 0.82 | 58.6- 1182.7 | $pH_{CaCl2}$, Olsen P, oxydes Al et Fe |
| **S-métolachlore** | ≤ 4h | n.r. | n.r. | 2.3- 6.3 | matière organique, argiles |
| **ESA-métolachlore** | ≤ 4h | n.r. | n.r. | 0.03- 0.74 | oxydes Al et Fe, argiles |
| **OXA-métolachlore** | n.q. | n.r. | n.r. | n.q. | n.q. |

| *Solides fluvio-glaciaires* | Temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption | | | Adsorption à l'équilibre* | | | | | | Paramètres clés |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | S-x | Gcm,b [0,2]mm | Gcm,b ]2,10]mm * | S-x | | | Gcm,b [0,2]mm | | | Gcm,b ]2,10]mm | | | |
| | | | | $K_f$ | $1/n_f$ | $K_{d\ 1\ mg\ L\text{-}1}$ | $K_f$ | $1/n_f$ | $K_{d\ 1\ mg\ L\text{-}1}$ | $K_f$ | $1/n_f$ | $K_{d\ 1\ mg\ L\text{-}1}$ | |
| **Glyphosate** | 2 à 4h | | ≤ 16h | 25.2 | 0.62 | 118 | 60.5 | 0.56 | 368 | 427 | 0.68 | 2466 | oxydes Al et Fe, argiles |
| **AMPA** | 16 à 24h | | 48 à 72h | 4.8 | 0.61 | 7.9 | 14.3 | 0.65 | 23.5 | 16.7 | 0.72 | 32.7 | oxydes Al et Fe, argiles |
| **S-métolachlore** | 4 à 8h | | 16 à 24h | 0.49 | 1.16 | 0.44 | 0.55 | 0.90 | 0.57 | 10.2 | 0.30 | 28.8 | argiles, (matière organique ?) |
| **ESA-métolachlore** | 2 à 4h | 8 à 16h | 48 à 64h | 0.72 | 0.80 | 0.73 | 0.58 | 0.92 | 0.46 | 1.74 | 0.96 | 2.08 | oxydes de Fe |
| **OXA-métolachlore** | n.q. | n.q. | 48 à 64h | n.q. | n.q. | n.q. | n.q. | n.q. | n.q. | 0.55 | 0.68 | 0.74 | oxydes de Fe, argiles |

*** adsorption à l'équilibre mesurée à 24h sur les sols, le S-x et le Gcm,b [0,2]mm et 72h sur le Gcm,b ]2,10]mm**

**n.r. mesure non réalisée, n.q. mesure non quantifiable**

# *Partie E- IDENTIFICATION DES PROCESSUS INTERVENANT DANS LE TRANSPORT REACTIF DES PESTICIDES ET DES METABOLITES DANS LA ZONE NON SATUREE*

L'étude de l'adsorption en batch a révélé que les solides de la zone non saturée présentent des capacités de rétention variables en fonction du pesticide ou du métabolite considéré. De plus, le gravier bimodal et le sable ne possèdent pas la même réactivité envers les molécules. La fraction]2,10]mm apparaît beaucoup plus réactive que la fraction [0,2]mm du gravier bimodal ou que le S-x. La forte réactivité de cette fraction grossière est expliquée par la présence de particules fines très réactives qui recouvrent les graviers. Le temps de contact impacte également l'intensité de l'adsorption.

Aussi, face à ces résultats acquis dans des conditions expérimentales favorables à l'adsorption, c'est-à-dire dans des milieux fermés et sur-saturés en eau où les échanges liquide/ solide sont optimisés, se pose la question de l'hydrodynamique sur l'adsorption des molécules. Dans des conditions de non-saturation en eau et au cours d'un écoulement en colonne, les interactions entre les pesticides et/ou métabolites avec les solides fluvio-glaciaires ne peuvent probablement qu'être différents par rapport aux essais batchs. L'objectif de cette partie est de mettre en avant l'impact de l'écoulement et des processus de sorption sur le transport réactif des pesticides et métabolites dans les colonnes de solides fluvio-glaciaires.

Le **Chapitre 12** présente la caractérisation hydrodispersive des matériaux Gcm,b [0,10]mm et S-x en colonne établie à partir des courbes d'élution des bromures. Les résultats obtenus sur les réplicats expérimentaux sont comparés afin d'évaluer la reproductibilité des essais et d'évaluer dans quelle mesure le transport réactif d'une molécule peut être interpolé d'un réplicat de colonne à l'autre. Dans le **Chapitre 13**, le transport réactif du S-métolachlore et de ses métabolites en colonne est décrit et interprété. Les résultats font l'objet d'un article accepté dans *Journal of Contaminant Hydrology* (Sidoli et al. 2016b). Le **Chapitre 14** est consacré au transport réactif du glyphosate et de l'AMPA. Un bilan conclut cette partie sur les résultats obtenus pour les cinq molécules.

# *Chapitre 12. Caractérisation hydrodispersive des colonnes*

Le transfert des pesticides et métabolites en colonne est étudié par famille de composés et en couplant l'élution de la molécule mère avec les métabolites (S-métolachlore/ ESA-métolachlore / OXA-métolachlore et glyphosate/ AMPA). Des colonnes indépendantes sont donc réalisées par groupe de molécules étudiées et cela pour chaque solide. Afin de dissocier dans le transfert de pesticides, les mécanismes chimiques des mécanismes hydrodynamiques, le transfert d'un traceur inerte ($Br^-$) avec celui du pesticide est comparé dans les mêmes conditions. Il est donc essentiel de connaître au préalable les mécanismes de transfert du traceur inerte. Pour le même solide traversé (S-x ou Gcm,b [0,10]mm), la comparaison des processus chimiques impliqués dans le transport des différents pesticides et métabolites requière une reproductibilité de l'hydrodynamisme d'une colonne à l'autre. Celle-ci a été vérifiée et analysée d'un point de vue des caractéristiques physiques des colonnes et d'un point de vue du traçage hydrodynamique.

## 1. Rappel méthodologique de l'étude en colonne

Les colonnes (10 cm de diamètre et 30 cm de haut) ont été remplies soit avec le S-x, soit avec le Gcm,b [0,10]mm. Différentes séries de colonnes ont été construites pour caractériser les paramètres hydrodispersifs ($Br^-$) et les paramètres de transport du SMOC, du MESA, du MOXA, du glyphosate et de l'AMPA. Les expérimentations de traçage au $Br^-$ ont été menées sur 4 colonnes de Gcm,b et 3 colonnes de S-x pour caractériser l'écoulement et quantifier les paramètres hydrodispersifs. Au début de l'expérimentation, la solution neutre ($CaCl_2$ 0.01M) est injectée en sommet de colonne jusqu'à l'obtention du régime permanent. Celui-ci est atteint lorsque les débits d'alimentation et de sortie sont constants et par conséquent le volume d'eau dans la colonne aussi. Une percolation de la solution neutre pendant $1V_0$ suffit à l'atteindre, soit environ 2h pour les colonnes bimodales et 4h pour les colonnes de sable. Le créneau de soluté qui contient le traceur bromure et les pesticides/ métabolites est ensuite injecté pour un volume d'environ 2/3 $V_0$. Puis la colonne est alimentée avec la solution neutre jusqu'à obtention d'une concentration de soluté nulle en sortie de colonne.

Les expériences ont été menées à l'obscurité et à une température constante de 15°C dans une enceinte thermostatée afin de mimer les conditions du terrain. La vitesse de Darcy de 0.025 cm $min^{-1}$ a été utilisée pour obtenir des conditions de non-saturation en eau dans les colonnes de S-x et de Gcm,b [0,10]mm. Pour plus de détails méthodologiques, il est possible de se référer au Chapitre 8.

## 2. Caractéristiques physiques des colonnes

### 2.1. Masse volumique sèche apparente et porosité

Après construction des colonnes, la masse volumique sèche apparente du Gcm,b est supérieure à la valeur observée in-situ (de l'ordre de 1.75 g $cm^{-3}$) avec une valeur moyenne de 1.84 ± 0.02 g $cm^{-3}$ (Table 12.1), ce milieu bimodal étant très favorable à la compaction. Le sable (S-x) présente une masse volumique sèche apparente plus faible avec une moyenne de 1.43 ± 0.01 g $cm^{-3}$ (Table 12.2). La porosité du milieu sableux est donc supérieure à celle du milieu bimodal, avec une valeur moyenne de 0.46 et 0.31 $cm^3$ $cm^{-3}$ respectivement (Table 12.2 et Table 12.1). Les faibles écarts types encadrant les valeurs moyennes de masse volumique sèche apparente (< 0.02) et de porosité (< 0.019) attestent de la répétabilité de construction des colonnes pour chaque milieu.

**Table 12.1 Caractéristiques physiques des colonnes de gravier bimodal : masse volumique sèche apparente ($\rho_d$), longueur du milieu solide (L éq), porosité ($\varepsilon$), vitesse de Darcy (q), volume d'eau dans les pores (V0), teneur volumique en eau (θ) et degré de saturation.**

| | Gcm,b [0,10]mm | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *Gcm,b 1* | *Gcm,b 2* | *Gcm,b 3* | *Gcm,b 4* | ***moyenne*** | ***ecart type*** |
| $\rho_d$ (g cm$^{-3}$) | 1.86 | 1.83 | 1.81 | 1.87 | **1.84** | **0.02** |
| L éq (cm) | 25.4 | 25.4 | 25.9 | 28.3 | **26.3** | **1.2** |
| $\varepsilon$ (cm$^3$ cm$^{-3}$) | 0.30 | 0.31 | 0.32 | 0.29 | **0.31** | **0.01** |
| q (cm min$^{-1}$) | 0.0249 | 0.0249 | 0.0254 | 0.0251 | **0.0251** | **0.0002** |
| V0 (cm$^3$) | 404.2 | 404.4 | 392.0 | 433.7 | **408.6** | **15.4** |
| θ (cm$^3$ cm$^{-3}$) | 0.211 | 0.211 | 0.227 | 0.217 | **0.217** | **0.007** |
| Degré saturation (cm$^3$ cm$^{-3}$) | 0.71 | 0.68 | 0.70 | 0.74 | **0.71** | **0.02** |

**Table 12.2 Caractéristiques physiques des colonnes de sable : masse volumique sèche apparente ($\rho_d$), longueur du milieu solide (L éq), porosité ($\varepsilon$), vitesse de Darcy (q), volume d'eau dans les pores (V0), teneur volumique en eau (θ) et degré de saturation.**

| | S-x [0,2]mm | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | *S-x 1* | *S-x 2* | *S-x 3* | ***moyenne*** | ***ecart type*** |
| $\rho_d$ (g cm$^{-3}$) | 1.43 | 1.44 | 1.41 | **1.43** | **0.01** |
| L éq (cm) | 25.9 | 26.4 | 25.7 | **26.0** | **0.3** |
| $\varepsilon$ (cm$^3$ cm$^{-3}$) | 0.46 | 0.46 | 0.47 | **0.46** | **0.005** |
| q (cm min$^{-1}$) | 0.0255 | 0.0249 | 0.0251 | **0.0252** | **0.0002** |
| V0 (cm$^3$) | 558.7 | 562.1 | 631.6 | **584.1** | **33.6** |
| θ (cm$^3$ cm$^{-3}$) | 0.286 | 0.282 | 0.325 | **0.298** | **0.019** |
| Degré saturation (cm$^3$ cm$^{-3}$) | 0.62 | 0.62 | 0.70 | **0.65** | **0.04** |

## 2.2. Teneur volumique en eau et degré de saturation

A même vitesse d'infiltration (vitesse de Darcy d'environ 0.025 cm min$^{-1}$), la teneur volumique en eau moyenne est de 0.217 cm$^3$ cm$^{-3}$ ± 0.007 cm$^3$ cm$^{-3}$ dans les colonnes de gravier bimodal et de 0.298 cm$^3$ cm$^{-3}$ ± 0.019 cm$^3$ cm$^{-3}$ (Table 12.1 et Table 12.2). Ainsi, pour chaque milieu, la reproductibilité des colonnes du point de vue de la teneur volumique en eau est plutôt correcte bien que les valeurs ne soient pas complètement identiques. La teneur en eau dans le milieu est conditionnée par le degré de connexion des pores à l'intérieur de chacune des colonnes, qui est lui-même dépendant de la texture du milieu et des conditions de compactage de la colonne. Même si d'un point de vue macroscopique, la phase de remplissage des colonnes est répétable d'un réplica à l'autre, il semblerait que l'agencement des pores dans le réseau poral le soit moins et donc la teneur en eau légèrement différente d'un réplica à l'autre. Cependant, la valeur moyenne du degré de saturation est de 0.71 ± 0.02 cm$^3$ cm$^{-3}$ et 0.65 ± 0.04 cm$^3$ cm$^{-3}$ dans le gravier bimodal et le sable respectivement (Table 12.1 et Table 12.2). Aussi, pour le même matériau, le degré de saturation est relativement

homogène d'une colonne à l'autre et les essais peuvent être raisonnablement considérés comme répétables.

La plus forte teneur en eau dans les colonnes de sable par rapport à celle dans le gravier bimodal est probablement due à la différence de granulométrie. Le mélange bimodal entre sable et gravier dans le Gcm,b introduit une diminution du volume poral et une distribution porosimétrique différente par rapport au sable (S-x). Pour environ le même volume de solide compacté en colonne entre les deux milieux (~2000 $cm^3$), le volume d'eau (V0) est plus restreint dans la colonne de gravier bimodal (408.6 ± 15.4 $cm^3$ *vs*. 584.1 ± 33.6 $cm^3$ respectivement pour le Gcm,b et le S-x), et donc la teneur en eau aussi (0.217 ± 0.007 *vs.* 0.298 ± 0.019 $cm^3$ $cm^{-3}$ respectivement pour le Gcm,b et le S-x).

## *3. Reproductibilité du traçage bromure*

### 3.1. Description des courbes d'élution

Le traçage hydrodispersif des solides a été étudié dans 4 colonnes pour le Gcm,b et 3 colonnes pour le S-x. Les courbes d'élution des bromures sont représentées pour des concentrations relatives (C/C0) en fonction du volume percolé en sortie relatif au volume d'eau dans la colonne (V/V0). Cette adimensionalisation des valeurs permet de comparer les courbes entre elles en s'affranchissant des différences présentées en volume d'eau (V0) et en concentrations injectées dans les colonnes. L'allure des courbes d'élution des bromures en sortie de colonne est similaire pour un solide donné (Figure 12.1a). Dans le milieu bimodal, les courbes sont asymétriques et les premières concentrations en bromure sont dosées à partir de 0.2 V/V0. La partie ascendante des courbes est superposée pour les quatre réplicas (Gcm,b 1-2-3-4) avec un pic situé entre 0.7 et 0.9 V/V0. La partie descendante du pic comporte une pente forte environ entre 0.7 et 1.5 V/V0 puis plus faible jusqu'à 4 V/V0. La courbe Gcm,b 4 présente un pic plus resserré que les trois autres courbes qui s'explique par un volume de créneau d'injection réduit (Figure 12.2). La détermination du volume du créneau de solutés (2/3 V0) est dépendante de l'estimation du volume d'eau V0 dans la colonne réalisée en début d'expérimentation. La valeur réelle de V0 est seulement accessible en fin d'expérimentation. Elle est calculée comme la différence de masse du dispositif (colonne PVC, lithofacies, billes et filtres) avant et après percolation à laquelle est ajoutée la valeur du volume d'eau initialement apporté pour la construction de la colonne.

Les courbes d'élution dans le milieu sableux (S-x 1-2-3) présentent une symétrie axiale plus marquée que les courbes dans le milieu bimodal (Figure 12.1b). La partie ascendante des trois courbes débutent autour de 0.5 V/V0, soit pour des volumes d'eau relatifs plus grands que dans le milieu bimodal (0.2 V/V0). Le pic est situé après 1.2 V/V0 pour les trois réplicas. Le pic de bromure dans la colonne Sx-3 est obtenu à une concentration plus élevée que dans les deux autres colonnes (C/C0 de 0.9

contre 0.7) concomitant à une largeur de pic plus étroite et à une symétrie plus marquée. L'étroitesse du pic est révélatrice du plus faible volume d'injection du créneau de solutés dans cette colonne par rapport aux deux autres (Figure 12.2). Il n'en demeure pas moins que dans les trois colonnes la partie descendante des courbes présente une forte pente, comparable à celle de la partie ascendante. La fin d'élution des bromures intervient après 2 et 3 V/V0 pour les colonnes S-x 3 et S-x 1 et 2, respectivement.

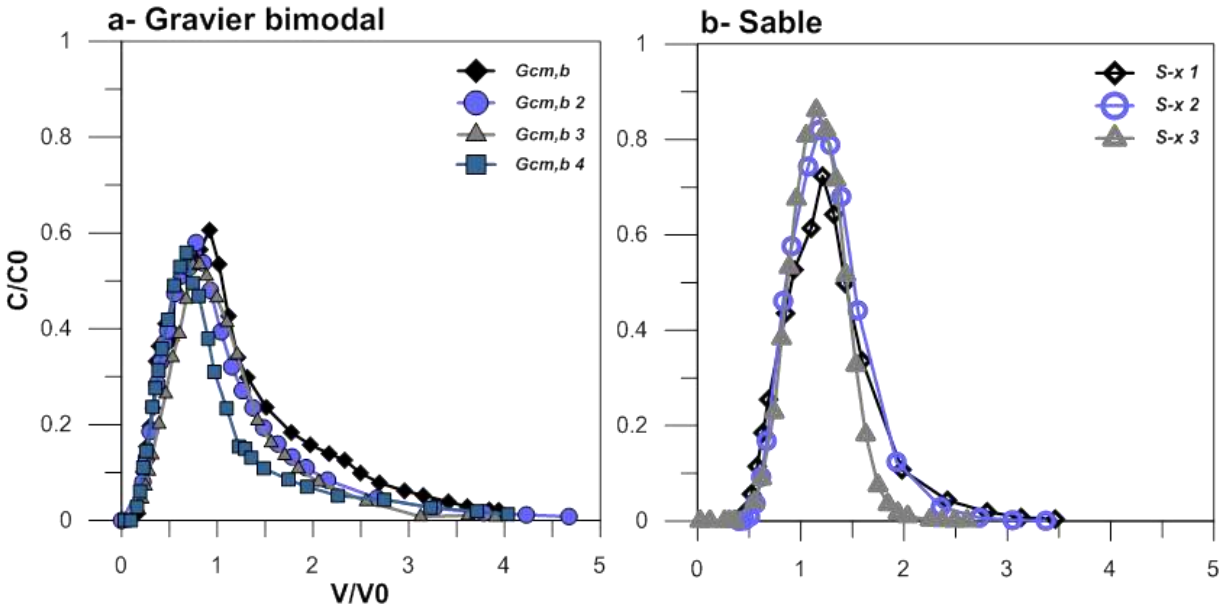



**Figure 12.1 Courbes d'élution du traceur bromure dans les colonnes non-saturées de gravier bimodal (Gcm,b) et de sable (S-x)**

Pour un même solide (Gcm,b ou S-x), les courbes du traceur bromure apparaissent répétables d'un réplica à l'autre. La déformation des courbes distincte d'un solide à l'autre révèle l'existence de processus d'écoulement différents entre Gcm,b et le S-x. La symétrie des courbes d'élution dans le S-x laisse supposer que les phénomènes de convection et dispersion joue un rôle prépondérant dans l'écoulement alors que l'asymétrie des courbes d'élution dans le milieu bimodal témoigne de l'existence de phénomènes de diffusion (Sardin et al., 1991).

## 3.2. Bilan de masse et retard

Les bilans de masse du bromure sont compris entre 92 et 100% dans les colonnes de Gcm,b et entre 91 et 93% dans les colonnes de S-x. Ces valeurs légèrement inférieures à 100% mettent en cause un déficit en masse en sortie de colonne. Celui-ci est plus attribuable au cumul des incertitudes lors de l'analyse des bromures (incertitudes sur le facteur de dilution et sur la valeur brute mesurée) et au manque de points de mesure en fin de courbe d'élution pour le Gcm,b qu'à une rétention dans les colonnes.

Les facteurs de retard sont inférieurs à 1 et compris entre 0.83 et 0.90 dans les colonnes de Gcm,b et 0.86 et 0.95 dans les colonnes de S-x. Ces valeurs indiquent que la sortie du bromure de la colonne est plus rapide que celle de l'eau. Ce phénomène est attribué ici à la présence d'un volume d'eau isolé qui n'est pas visité par le soluté (Lassabatere et al. 2007, 2004). La fraction d'eau isolée est déduite du facteur de retard à partir de l'équation proposée par Lassabatere et al. (2007) :

$$f_{is} = 1 - R \qquad \text{(Eq. 38)}$$

La fraction d'eau isolée représente entre 10 et 17% de la teneur en eau dans les colonnes de gravier bimodal et entre 5 et 14% dans les colonnes de sable (Table 12.3).

**Table 12.3 Bilans de masse et facteurs de retard associés aux courbes d'élution du traceur bromure**

| | Gravier bimodal | | | | Sable | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ***Gcm,b 1*** | ***Gcm,b 2*** | ***Gcm,b 3*** | ***Gcm,b 4*** | ***S-x 1*** | ***S-x 2*** | ***S-x 3*** |
| Bilan de masse (%) | 96 | 100 | 92 | 92 | 91 | 91 | 93 |
| Facteur de retard | 0.89 | 0.90 | 0.83 | 0.85 | 0.95 | 0.93 | 0.86 |

## *4. Modélisation de l'écoulement dans les colonnes*

La teneur en eau utilisée dans la modélisation sous Hydrus 1D correspond à l'eau visitée par les solutés, c'est-à-dire la teneur en eau totale corrigée de la teneur en eau isolée ($\theta - \theta_{is}$). Le code Hydrus 1D a été utilisé car il permet de modéliser des écoulements à saturation variable en eau à partir de modèles conceptuels d'écoulement variés parmi lesquels le modèle d'écoulement uniforme, les modèles de double porosité ou MIM (mobile- immobile), et les modèles de double perméabilité (Simunek et van Genuchten 2008).

### 4.1. Colonnes de gravier bimodal

L'ajustement des données expérimentales d'élution du bromure dans les colonnes de gravier bimodal avec le modèle de convection-dispersion CDE conduit à un ajustement approximatif ($0.958 < R^2 < 0.987$) (Figure 12.2 et Table 12.4). La dispersivité calculée est comprise entre 9.8 et 41.1 cm (Table 12.4).

**Table 12.4 Paramètres hydrodispersifs des colonnes de gravier bimodal (Gcm,b 1-2-3-4) et de sable (S-x 1-2-3) estimés à partir de l'ajustement du modèle CDE sur les courbes d'élution du traceur bromure (dispersivité λ et teneur volumique en eau θ)**

| | Gravier bimodal | | | | Sable | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ***Gcm,b 1*** | ***Gcm,b 2*** | ***Gcm,b 3*** | ***Gcm,b 4*** | ***S-x 1*** | ***S-x 2*** | ***S-x 3*** |
| ***Paramètres hydrodispersifs*** | | | | | | | |
| λ (cm) | 41.1 | 24.7 | 9.8 | 26.2 | 2.4 | 1.4 | 0.7 |
| θ ($cm^3$ $cm^{-3}$) | 0.211 | 0.211 | 0.227 | 0.217 | 0.286 | 0.282 | 0.325 |
| ***Qualité de l'ajustement*** | | | | | | | |
| RMSE | 0.026 | 0.028 | 0.027 | 0.042 | 0.034 | 0.020 | 0.023 |
| $R^2$ | 0.969 | 0.986 | 0.987 | 0.962 | 0.991 | 0.994 | 0.991 |

Le modèle MIM permet d'ajuster les données expérimentales avec une plus grande précision que le modèle CDE avec une valeur de $R^2 > 0.989$ (Table 12.5 vs Table 12.4) et rend compte de valeurs de dispersivité comprises entre 1.4 et 3. Ces valeurs sont proches des valeurs de dispersivité inférieures à 3 cm obtenues pour un milieu bimodal identique ou comparable en conditions de non-saturation (Prédélus et al. 2014 ; Bien 2013 ; Lamy et al. 2013 ; Lassabatere et al. 2007 ; Février 2001). La dispersivité dépend directement du milieu poreux étudié. Elle est déterminée par la structure et la texture du milieu poreux et par son degré de saturation. La dispersivité est d'autant plus élevée que la texture du milieu est grossière ou que le milieu est composé d'agrégats grossiers (Padilla et al. 1999 ; Ma et Selim 1995). Elle est généralement plus faible en condition saturée qu'en condition non saturée (Padilla et al. 1999 ; Fesch et al. 1998 ; Matsubayashi et al. 1997).

Dans le Gcm,b ]2,10]mm, la fraction d'eau mobile ($f_m$) varie entre 31 et 40% de la teneur en eau totale ($\theta$) ce qui implique un fractionnement important de l'écoulement en zones d'eau mobile et immobile. Le coefficient cinétique d'échange de soluté entre ces zones d'eau mobile et immobile ($\alpha$) présente des valeurs d'un ordre de grandeur de $10^{-3}$ $min^{-1}$. Le temps caractéristique d'échange entre l'eau mobile et l'eau immobile ($t_\alpha$) est supérieur au temps convectif moyen ($t_m$) dans les colonnes Gcm,b 1, 2 et 4 (Table 12.5) impliquant des échanges par diffusion entre zones d'eau mobile et immobile très limités. Dans la colonne Gcm,b 3, le temps caractéristique d'échange est inférieur au temps convectif moyen (84 min) mais demeure important (48 min). Par conséquent, les échanges entre eau mobile et eau immobile sont aussi limités et la majorité de l'écoulement est réalisé par convection dans la fraction d'eau mobile.

**Figure 12.2 Ajustement des modèles mobile-immobile (MIM) et convection-dispersion (CDE) aux données expérimentales d'élution du traceur bromure dans les colonnes de gravier bimodal (Gcm,b 1-2-3-4) et de sable (S-x 1-2-3)**

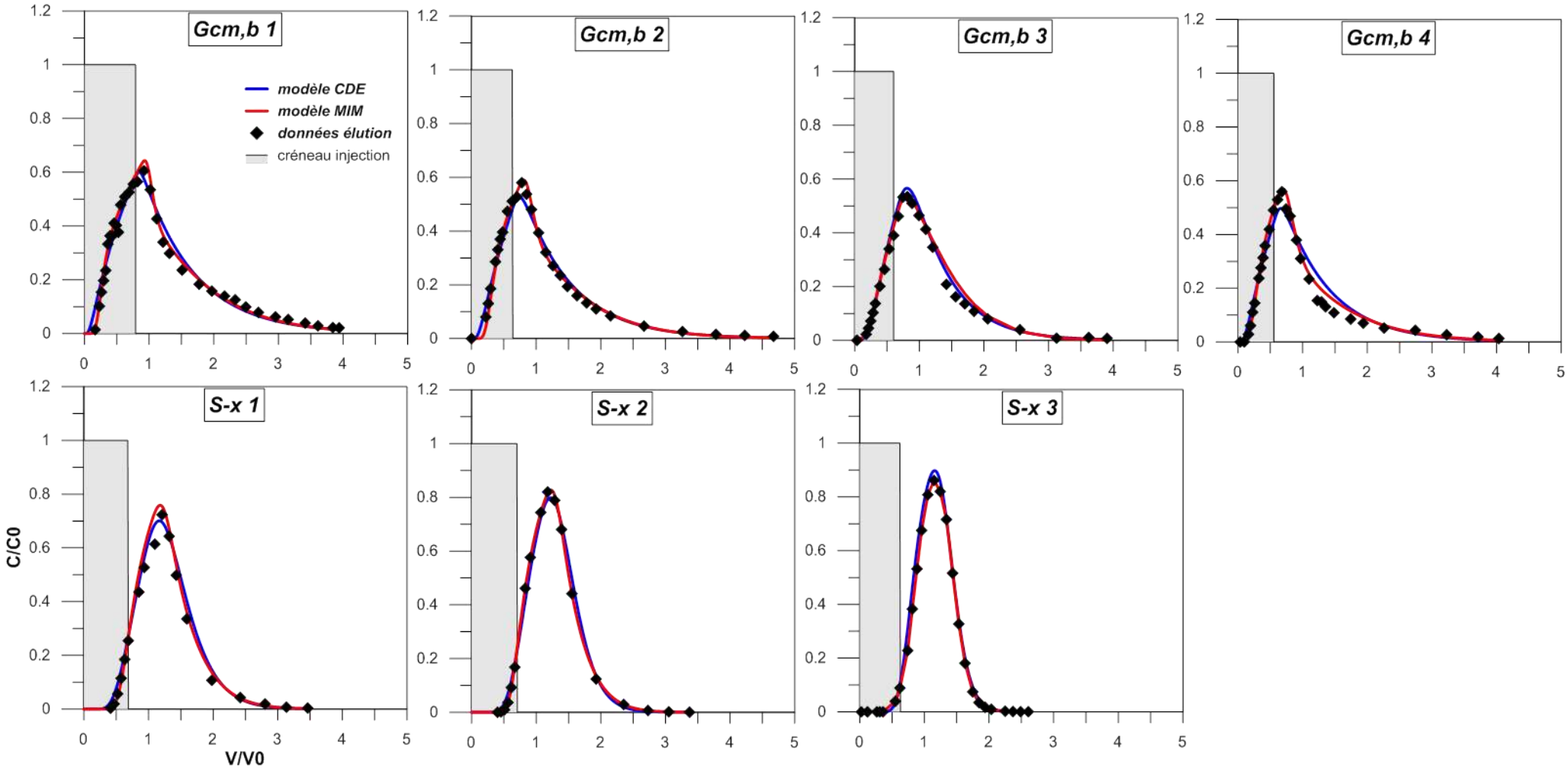


**Table 12.5 Paramètres de transport du traceur bromure dans les colonnes de gravier bimodal (Gcm,b 1-2-3-4) et de sable (S-x 1-2-3) avec le modèle d'écoulement MIM: paramètres hydrodispersifs (dispersivité λ, teneur en eau θ, fractions d'eau isolée $f_{is}$ , d'eau mobile $f_m$ , d'eau immobile $f_{im}$ , coefficient d'échange de soluté entre eau mobile et immobile α) et temps caractéristiques de l'écoulement (temps de résidence théorique $\tau_s$, temps de convection $t_m$ et temps d'échange de soluté $t_\alpha$).**

| | Gravier bimodal | | | | Sable | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ***Gcm,b 1*** | ***Gcm,b 2*** | ***Gcm,b 3*** | ***Gcm,b 4*** | ***S-x 1*** | ***S-x 2*** | ***S-x 3*** |
| ***Paramètres hydrodispersifs*** | | | | | | | |
| λ (cm) | 1.4 | 1.5 | 2.0 | 3.0 | 0.5 | 0.3 | 0.7 |
| θ ($cm^3$ $cm^{-3}$) | 0.211 | 0.211 | 0.227 | 0.217 | 0.286 | 0.282 | 0.325 |
| $f_{is}$ (%) | 11 | 10 | 17 | 14 | 5 | 7 | 14 |
| $f_m$ (%) | 31 | 38 | 36 | 40 | 69 | 70 | 52 |
| $f_{im}$ (%) | 58 | 52 | 47 | 46 | 26 | 23 | 34 |
| α ($min^{-1}$) | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.097 |
| ***Temps caractéristiques*** | | | | | | | |
| $\tau_s$ (min) | 191 | 194 | 192 | 209 | 277 | 280 | 287 |
| $t_m$ (min) | 66 | 81 | 84 | 91 | 201 | 211 | 174 |
| $t_\alpha$ (min) | 99 | 95 | 48 | 117 | 63 | 49 | 1 |
| ***Qualité de l'ajustement*** | | | | | | | |
| RMSE | 0.016 | 0.020 | 0.027 | 0.026 | 0.041 | 0.005 | 0.023 |
| $R^2$ | 0.992 | 0.991 | 0.991 | 0.989 | 0.994 | 0.997 | 0.994 |

## 4.2. Colonne de sable

Pour les courbes d'élution du bromure quasi-symétriques dans le sable, le modèle CDE rend compte d'un bon ajustement ($R^2$ > 0.99) (Figure 12.2 et Table 12.4). La dispersivité calculée est inférieure à 2.4 cm dans les colonnes S-x 2 et 3. La modélisation par le modèle MIM permet cependant d'améliorer l'ajustement ($R^2$ > 0.994) en conservant une valeur de dispersivité faible (inférieure ou égale à 0.7 cm) (Table 12.5). Des valeurs similaires de dispersivité ont été reportées dans de précédentes études en colonne sur un sable non-saturé (Prédélus et al. 2014 ; Bien 2013 ; Lamy et al. 2013). Le dépôt fluvio-glaciaire sableux est donc un milieu peu dispersif dans ces conditions de non-saturation en eau.

La fraction d'eau mobile est relativement élevée dans les colonnes S-x 1 et 2 (environ 70%) et plus faible dans la colonne S-x 3 (52%) (Table 12.5). L'écoulement est donc plus homogène (fractionnement de l'eau en zones mobile et immobiles) dans le sable que dans le gravier bimodal ($f_m$ entre 30 et 40%). La valeur du coefficient d'échange $\alpha$ pour les colonnes S-x 1 et 2 est du même ordre de grandeur (0.001 $min^{-1}$) que dans les colonnes de gravier bimodal. Pour ces deux colonnes, le temps caractéristique d'échange ($t_\alpha$) de 49 et 63 min (S-x 1 et 2 respectivement) est ainsi largement inférieur au temps de séjour et au temps convectif moyen autour de 280 et 200 min respectivement. Cela signifie que les échanges entre l'eau mobile et l'eau immobile sont suffisamment rapides pour éviter une situation de non-équilibre physique entre ces deux zones. Dans la colonne S-x 3, le temps

caractéristique d'échange est beaucoup plus faible (1min) ce qui traduit un échange quasi instantané des solutés entre les régions d'eau mobile et immobile. En effet, le coefficient d'échange $\alpha$ est plus élevé dans la colonne S-x 3 que dans les colonnes S-x 1 et 2 (0.097 vs. 0.001 $min^{-1}$). Cette différence peut être liée à la plus forte teneur en eau dans la colonne S-x 3 que dans les deux autres (0.326 $cm^3$ $cm^{-3}$ vs 0.286 et 0.282) comme cela a été reporté pour des milieux non-saturés (Padilla et al. 1999). Néanmoins, dans les trois réplicas le temps caractéristique d'échange est négligeable devant le temps convectif moyen. De ce fait, les échanges entre l'eau mobile et l'eau immobile ne sont pas limités physiquement. Le modèle MIM se rapproche du modèle CDE, ce qui explique que ce dernier parvienne également à modéliser les courbes d'élution du bromure.

Ce fonctionnement hydrodispersif des colonnes de S-x a été reporté dans une précédente étude sur ce même solide (Ben Slimene et al. 2015 ; Lamy et al. 2013). Cependant, une récente étude sur un sable analogue à celui-ci étudié en colonne a montré une fraction d'eau mobile élevée mais avec des échanges très limités entre eau mobile et immobile (Prédélus et al. 2014). La vitesse de Darcy supérieure pourrait expliquer cette différence (0.13 cm $min^{-1}$ contre 0.025 cm $min^{-1}$ dans notre étude), le coefficient d'échange $\alpha$ étant dépendant de la vitesse de pore (Février 2001 ; Griffioen et al. 1998).

## *5. Conclusions sur la reproductibilité des essais colonne*

Les quatre réplicats des colonnes de Gcm,b présentent des fonctionnements hydrodynamiques comparables entre eux et avec de précédentes études en colonne sur ce même milieu fluvio-glaciaire bimodal (Lamy et al. 2013 ; Lassabatere et al. 2007) ou sur un milieu bimodal analogue (Prédélus et al. 2014). Les trois colonnes de sable présentent un fonctionnement hydrodynamique comparable entre-elles, caractérisé par une fraction d'eau mobile majoritaire (52 à 70%) et des échanges de solutés très rapides entre zones d'eau mobile et immobile. Le fonctionnement hydrodynamique se rapproche ainsi d'un modèle CDE. Le pourcentage d'eau mobile est plus faible dans les colonnes de Gcm,b (31 à 40%) à la faveur d'une fraction d'eau immobile plus élevée (46 à 58%). Les échanges entre les zones d'eau mobile et immobile sont très limités et la majorité de l'écoulement est donc réalisé par convection dans la zone d'eau mobile.

Aussi, pour chaque matériau étudié, les colonnes réalisées sont reproductibles tant du point de vue de leurs caractéristiques physiques (masse volumique sèche apparente et degré de saturation) et de leur fonctionnement hydrodynamique (essais de traçage). Les résultats relatifs au transport réactif de pesticides et métabolites peuvent donc être comparés entre colonnes pour un solide donné.

# *Chapitre 13. Transports réactifs du S-métolachlore et de ses métabolites ESA et OXA-métolachlore dans les colonnes non-saturées de matériaux fluvio-glaciaires*

Ce chapitre présente les résultats du transport en colonne non-saturée du S-métolachlore et de ses métabolites ESA et OXA-métolachlore dans les deux solides de la zone non saturée, le gravier bimodal et le sable. L'analyse des courbes d'élution révèle un contraste de mobilité important entre la molécule mère et ses métabolites, engendré par l'implication de mécanismes distincts au cours de leur transport. Dans les 2 matériaux, des processus de sorption affectent le transport du S-métolachlore en colonne en retardant sa sortie par rapport à l'eau et en engendrant un bilan de masse déficitaire alors que les métabolites présentent un comportement similaire au traceur conservatif bromure. Ces résultats font l'objet d'un article publié dans *Journal of Contaminant Hydrology*.

## *1. Stratégies de modélisation du transport réactif*

Pour chaque colonne, la modélisation du transport réactif du SMOC, du MESA et du MOXA avec Hydrus 1D est réalisée à partir des paramètres hydrodispersifs obtenus par ajustement du modèle MIM sur les données d'élution du bromure. Chacune des options suivantes a été testée pour ajuster un modèle de transport réactif sur les courbes d'élution du SMOC, du MESA et du MOXA :

i) non-équilibre physique et chimique traduisant le fait que les sites de sorption sont situés au contact de l'eau mobile et de l'eau immobile et que les sites au contact de l'eau mobile sont limités par une cinétique (Figure 8.7d)

ii) non-équilibre physique et équilibre chimique traduisant le fait que les sites de sorption sont situés au contact de l'eau mobile et de l'eau immobile et que l'adsorption est instantanée (Figure 8.7d avec $S_{mo}^{k} = 0$).

L'option de l'équilibre physique (Figure 8.7a et b) n'a pas été testée puisque l'analyse des courbes d'élution du bromure révèlent une fraction de l'eau en deux zone d'eau mobile et immobile. D'autre part, les courbes d'élutions du bromure et des solutés ne présentant qu'un seul pic, indiquant une seule zone d'écoulement par convection dans les matériaux. Par conséquent, le modèle de double perméabilité (Figure 8.7e) n'a pas été testé (cf. §3).

La fraction de sites en contact avec l'eau mobile a été initialement fixée par défaut comme égale à la fraction d'eau mobile. Dans certains cas, ce paramètre a été optimisé dans un second temps afin d'obtenir de meilleurs ajustements (Table 13.8 et Table 13.9).

Etant donné que les isothermes d'adsorption du SMOC, du MESA et du MOXA mesurés en batch (Chapitre 8) sont linéaires pour les concentrations comprises entre 0.05 et 1 mg $L^{-1}$, l'adsorption de ces molécules en colonne (concentration injectée de 0.005 mg $L^{-1}$ pour le SMOC et le MOXA et de 0.01 mg $L^{-1}$ pour le MESA) est supposée être linéaire. Par conséquent, les paramètres $\beta$ et $\eta$ dans l'équation 30 (rappelée ci-dessous), sont fixés à 1 et 0 respectivement.

$$S^e = f_e K_d \frac{C^\beta}{1+\eta C^\beta} \quad \text{(Eq. 30)}$$

## *2. Le métabolite-ESA, un traceur de l'écoulement ?*

L'ESA-métolachlore est très souvent quantifié dans les eaux souterraines du couloir de Meyzieu sans que la molécule mère ou le métabolite MOXA n'y soient associées (Gourcy et al. 2014). Il y a donc un intérêt particulier à étudier le comportement de ce métabolite lorsqu'il est transporté seul vers les eaux souterraines. Ce sous-chapitre compile les résultats obtenus sur le transport de l'ESA-métolachlore dans le gravier bimodal et le sable par les expérimentations en colonne non-saturées et la modélisation (Hydrus 1D). Il décrit les résultats d'élution du MESA étudié seul (Gcm,b 1 et 2, S-x 1 et 2) ou en en co-élution avec le S-métolachlore et l'OXA-métolachlore (Gcm,b 3 et S-x 3) en colonne. L'objectif ici est de comparer son transport en colonne lorsqu'il est percolé seul ou en co-élution avec le S-métolachlore et l'OXA-métolachlore.

### 2.1. Comparaison des courbes d'élution

Les courbes d'élution de l'ESA-métolachlore sont représentées dans la Figure 13.1 dans le cas où la molécule est étudiée seule (Gcm,b 1 et 2, et S-x 1 et 2) ou dans le cas d'une co-élution avec le S-métolachlore et l'OXA-métolachlore (Gcm,b 3 et S-x 3) dans les colonnes. Les courbes d'élution de l'ESA-métolachlore et du traceur bromure se superposent sauf dans la colonne Gcm,b 1 pour laquelle la courbe de l'ESA-métolachlore présente une hauteur de pic plus faible et une disymétrie plus marquée dans la partie descendante par rapport à la courbe du bromure. Néanmoins, l'allure générale des courbes des deux composés est similaire.

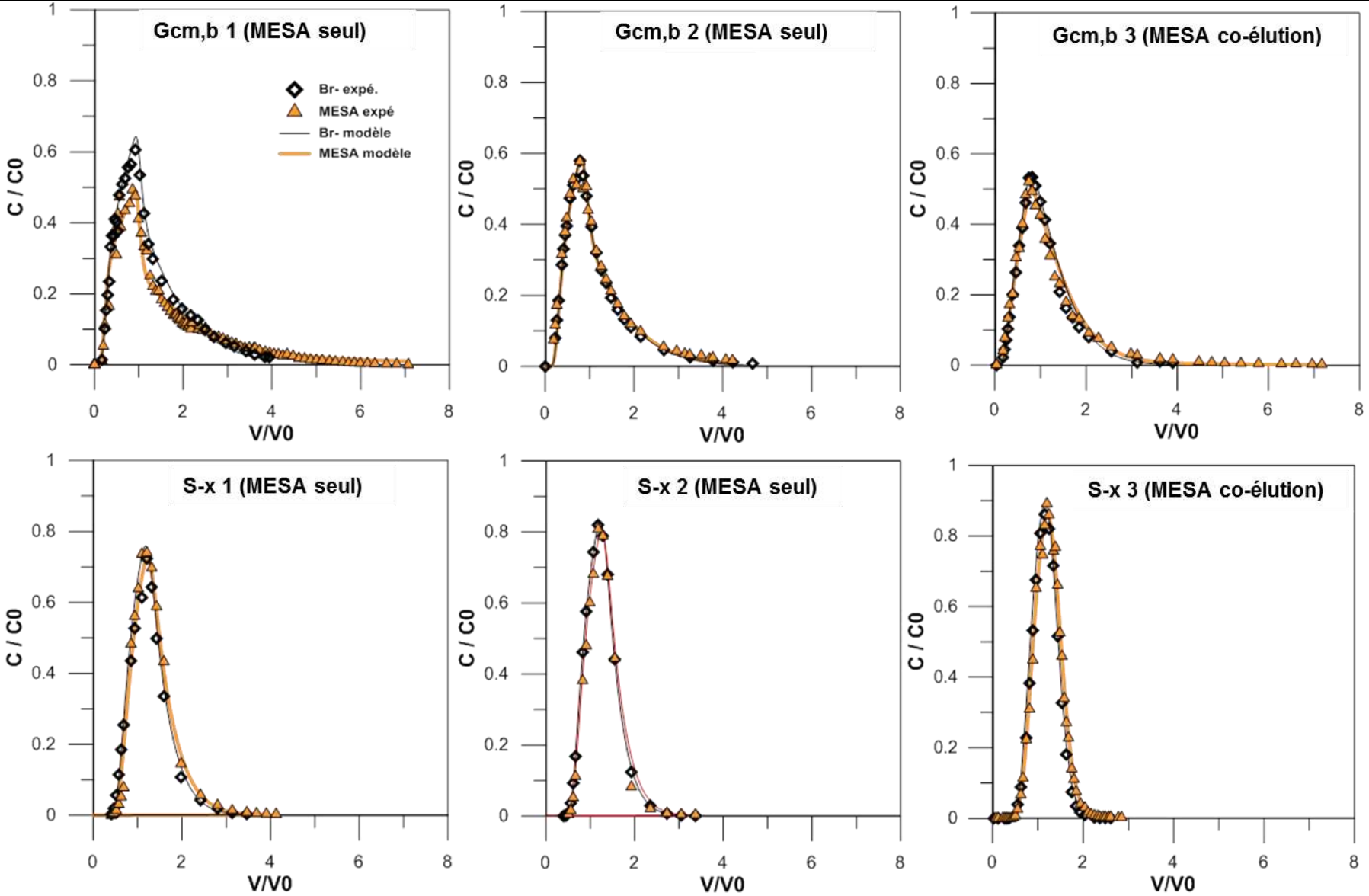



**Figure 13.1 Ajustement par le modèle MIM des courbes d'élution du traceur bromure et de l'ESA-métolachlore dans les colonnes de gravier bimodal (Gcm,b 1-2-3) et de sable (S-x 1-2-3)**

Le calcul des bilans de masse et facteurs de retard est effectué pour la valeur de teneur en eau totale corrigée de la teneur en eau isolée ($\theta - \theta_{is}$). De ce fait, le transport de l'ESA-métolachlore est étudié au regard de la teneur en eau qui participe à l'écoulement. Dans ces conditions, le temps de séjour du bromure est égal au temps de séjour de l'eau et son facteur de retard vaut donc 1.

Les bilans de masse des colonnes de gravier bimodal et de sable 1 et 2 sont proches de 100% et sont donc en accord avec ceux calculés dans les colonnes 3 du gravier bimodal et du sable (Table 13.1). Le plus faible bilan de masse de l'ESA-métolachlore dans la colonne S-x 2 (90%) par rapport aux deux autres (101 et 99 %, pour S-x 1 et 3 respectivement) est probablement dû au plus faible nombre de points sur la courbe d'élution qui entraîne une plus grande incertitude sur le calcul de l'aire sous la courbe et donc du bilan de masse (Figure 13.1). Ces résultats témoignent du caractère conservatif de l'ESA-métolachlore lors de son transport dans les colonnes de gravier bimodal et de sable, et ce, qu'il soit élué seul ou en co-élution avec le S-métolachlore et l'OXA-métolachlore. Les facteurs de retard sont compris entre 1.10 et 1.27 dans le gravier bimodal et 0.99 et 1.10 dans le sable (Table 13.1). Ces valeurs proches de 1 traduisent des sorties des colonnes quasi-simultanées de l'ESA-métolachlore et du bromure.

**Table 13.1 Bilans de masse et facteur retard associés au transport de l'ESA-métolachlore seul (colonnes 1 et 2) ou en co-élution avec le S-métolachlore et l'OXA-métolachlore (colonnes 3) dans les colonnes de gravier bimodal (Gcm,b) et de sable (S-x)**

| | Gravier bimodal | | | Sable | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *Gcm,b 1* | *Gcm,b 2* | *Gcm,b 3* | *S-x 1* | *S-x 2* | *S-x 3* |
| **Bilan masse (%)** | 92 | 107 | 106 | 101 | 90 | 99 |
| **Retard** | 1.21 | 1.10 | 1.27 | 1.10 | 0.99 | 1.07 |

## 2.2. Modélisation du transport de l'ESA-métolachlore

Les paramètres hydro-dispersifs des six colonnes étudiés ont été discutés dans le Chapitre 12 § 0 et ne seront donc pas commentés dans cette partie.

### *2.2.1. Transport dans les colonnes de gravier bimodal*

Dans les colonnes de gravier bimodal, l'implémentation d'une cinétique chimique n'améliore pas la qualité d'ajustement du modèle aux données expérimentales par rapport à une condition d'équilibre chimique ($R^2$ identiques et RMSE identiques ou très proches), voire la dégrade dans le cas de la colonne Gcm,b 3 (diminution du $R^2$ de 0.986 à 0.981, Table 13.2). Le transport de l'ESA-métolachlore seul ou en co-élution peut ainsi être modélisé avec le cas le plus simple de l'équilibre chimique d'adsorption. L'adsorption de l'ESA-métolachlore en colonne est définie par des isothermes linéaires ($\beta$=1 et $\eta$=0) pour lesquels les valeurs de $K_d$ sont très faibles ($9.2\ 10^{-2}$ ; $3.5\ 10^{-3}$ et $2.6\ 10^{-4}$ L $kg^{-1}$ dans les colonnes Gcm,b 1 ; 2 et 3 respectivement). Ces valeurs de $K_d$ correspondent à des adsorptions très

faibles qui, dans les essais en batch, ne pourraient pas être mesurées. En effet, dans les conditions expérimentales des batchs (L/S 1), ces valeurs de $K_d$ équivalent à des adsorptions de 8.5%, 0.35% et 0.03% respectivement. Ces deux derniers pourcentages d'adsorption sont beaucoup trop faibles pour être mesurables en batch. Une variation de 8.5% entre la concentration initiale et la concentration finale dans les batchs est aussi très difficilement mesurable à cause de l'incertitude analytique de dosage de l'ESA-métolachlore, qui même réduite au maximum, avoisine les 10%.

**Table 13.2 Paramètres optimisés du transport de l'ESA-métolachlore dans les colonnes non-saturées de gravier bimodal étudié seul (Gcm,b 1 et 2) ou en co-élution avec le S-métolachlore et l'OXA-métolachlore (Gcm,b 3). Lorsque l'équilibre chimique est considéré dans l'ajustement, les cases non-appropriées sont barrées.**

| | ***Gcm,b 1*** ***(MESA seul)*** | | ***Gcm,b 2*** ***(MESA seul)*** | | ***Gcm,b 3*** ***(MESA co-élution)*** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Modèle | Non-équilibre physique | Non-équilibre physique et chimique | Non-équilibre physique | Non-équilibre physique et chimique | Non-équilibre physique | Non-équilibre physique et chimique |
| ***Paramètres hydrodispersifs*** | | | | | | |
| $\theta$ | 0.211 | 0.211 | 0.211 | 0.211 | 0.227 | 0.227 |
| $\theta_{is}$ | 0.023 | 0.023 | 0.021 | 0.021 | 0.039 | 0.039 |
| $\theta_{hydrus}$ | 0.188 | 0.188 | 0.190 | 0.190 | 0.188 | 0.188 |
| $\theta_m$ | 0.064 | 0.064 | 0.080 | 0.080 | 0.082 | 0.082 |
| $\theta_{im}$ | 0.123 | 0.123 | 0.110 | 0.110 | 0.106 | 0.106 |
| $f_{is}$ (%) | **11** | **11** | **10** | **10** | **17** | **17** |
| $f_m$ (%) | **31** | **31** | **38** | **38** | **36** | **36** |
| $f_{im}$ (%) | **58** | **58** | **52** | **52** | **47** | **47** |
| $\alpha$ ($min^{-1}$) | **0.001** | **0.001** | **0.001** | **0.001** | **0.002** | **0.002** |
| $\lambda$ (cm) | **1.4** | **1.4** | **1.5** | **1.5** | **2.0** | **2.0** |
| ***Distribution des sites*** | | | | | | |
| $f_s$ (%) | 7.5 | 80 | 0.3 | 0.1 | 43.7 | 70.0 |
| $f_e$ (%) | – | 0 | – | 0 | – | 0 |
| ***Isothermes*** | | | | | | |
| **$K_d$ (L $kg^{-1}$)** | **$9.2\ 10^{-2}$** | **$1.9\ 10^{-1}$** | **$3.5\ 10^{-3}$** | **$3.7\ 10^{-3}$** | **$2.6\ 10^{-4}$** | **$2.0\ 10^{-2}$** |
| $\beta$ (-) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $\eta$ (-) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ***Cinétique chimique*** | | | | | | |
| $\omega$ ($min^{-1}$) | – | $6.8\ 10^{-4}$ | – | $7.8\ 10^{-3}$ | – | $2.0\ 10^{-3}$ |
| $k_{1/2}$ (min) | – | 1027 | – | 89 | – | 347 |
| ***Qualité de l'ajustement*** | | | | | | |
| RMSE | 0.022 | 0.020 | 0.032 | 0.032 | 0.024 | 0.024 |
| $R^2$ | 0.972 | 0.972 | 0.979 | 0.979 | 0.986 | 0.981 |

Par conséquent, bien que les valeurs de fraction de sites au contact de l'eau mobile ($f_s$) soient très différentes d'une colonne à l'autre et entre les cas d'équilibre et de non-équilibre chimique (de 0.1 à 80%), aucune adsorption de l'ESA-métolachlore ne peut être mise en évidence lors de son transport en colonne, qu'il soit élué seul ou en co-élution avec le S-métolachlore et l'OXA-métolachlore. Les faibles coefficients de distribution modélisés n'ont pas de réalité expérimentale, ceux-ci étant largement inférieurs aux valeurs les plus faibles qu'il est possible de mesurer dans les protocoles

standardisés des expérimentations batchs. Par conséquent, l'ESA-métolachlore présente un comportement similaire au bromure, traceur de l'écoulement de l'eau dans nos conditions expérimentales.

### *2.2.2. Transport dans les colonnes de sable*

Dans les colonnes de sable, l'implémentation d'une cinétique chimique au modèle MIM ne permet pas d'améliorer la qualité de l'ajustement ($R^2$ identiques ou supérieurs dans le modèle d'équilibre en comparaison au modèle de non-équilibre chimique). De la même façon que dans les colonnes de gravier bimodal, les données expérimentales sont ajustées pour le cas d'une adsorption linéaire. L'adsorption est très faible avec des valeurs de $K_d$ de 1.5 $10^{-2}$ L $kg^{-1}$ dans les colonnes S-x 1 et 3, et de 9.5 $10^{-3}$ L $kg^{-1}$ dans la colonne S-x 2 (Table 13.3) attestant d'une très faible rétention de l'ESA-métolachlore dans les colonnes, et réversible puisque les bilans de masses sont presque égaux à 1 (Table 13.1). Ces faibles valeurs correspondent à des adsorptions de 1.5% et 0.95% dans les conditions expérimentales des batchs. Par conséquent, l'interprétation des résultats de modélisation du transport de l'ESA-métolachlore dans les colonnes de sable revêt les mêmes limites que dans les colonnes de gravier bimodal. Les coefficients de distribution $K_d$ apportés par la modélisation sont si faibles qu'ils rendent compte d'une adsorption qui n'est pas mesurable dans les expérimentations en batch. L'ESA-métolachlore n'est donc pas retenu dans les colonnes.

**Table 13.3 Paramètres optimisés du transport de l'ESA-métolachlore dans les colonnes non-saturées de sable étudié seul (S-x 1 et 2) ou en co-élution avec le S-métolachlore et l'OXA-métolachlore (S-x 3). Lorsque l'équilibre chimique est considéré dans l'ajustement, les cases non-appropriées sont barrées.**

| | ***S-x 1 (MESA seul)*** | | ***S-x 2 (MESA seul)*** | | ***S-x 3 (MESA co-élution)*** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Modèle | Non-équilibre physique | Non-équilibre physique et chimique | Non-équilibre physique | Non-équilibre physique et chimique | Non-équilibre physique | Non-équilibre physique et chimique |
| ***Paramètres hydrodispersifs*** | | | | | | |
| $\theta$ | 0.286 | 0.286 | 0.282 | 0.282 | 0.325 | 0.325 |
| $\theta_{is}$ | 0.014 | 0.014 | 0.018 | 0.018 | 0.045 | 0.045 |
| $\theta_{hydrus}$ | 0.272 | 0.272 | 0.264 | 0.264 | 0.264 | 0.264 |
| $\theta_m$ | 0.197 | 0.197 | 0.199 | 0.199 | 0.1697 | 0.1697 |
| $\theta_{im}$ | 0.075 | 0.075 | 0.065 | 0.065 | 0.110 | 0.110 |
| $f_{is}$ (%) | **5** | **5** | **6** | **6** | **14** | **14** |
| $f_m$ (%) | **69** | **69** | **71** | **71** | **52** | **52** |
| $f_{im}$ (%) | **26** | **26** | **23** | **23** | **34** | **34** |
| $\alpha$ ($min^{-1}$) | **0.001** | **0.001** | **0.001** | **0.001** | **0.097** | **0.097** |
| $\lambda$ (cm) | **0.5** | **0.5** | **0.3** | **0.3** | **0.7** | **0.7** |
| ***Distribution des sites*** | | | | | | |
| $f_s$ (%) | 65 | 65 | 60 | 60 | 61 | 61 |
| $f_e$ (%) | – | 0 | – | 0 | – | 0 |
| ***Isothermes*** | | | | | | |
| **$K_d$ (L $kg^{-1}$)** | **$1.5\ 10^{-2}$** | **$1.6\ 10^{-2}$** | **$9.5\ 10^{-3}$** | **$9.7\ 10^{-3}$** | **$1.5\ 10^{-2}$** | **$3.7\ 10^{-2}$** |
| $\beta$ (-) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $\eta$ (-) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ***Cinétique chimique*** | | | | | | |
| $\omega$ ($min^{-1}$) | – | $4.7\ 10^{-1}$ | – | $1.2\ 10^{-6}$ | – | $1.3\ 10^{-6}$ |
| $k_{1/2}$ (min) | – | 0 | – | $6.0\ 10^{5}$ | – | $5.3\ 10^{3}$ |
| ***Qualité de l'ajustement*** | | | | | | |
| RMSE | 0.027 | 0.027 | 0.024 | 0.072 | 0.011 | 0.011 |
| $R^2$ | 0.987 | 0.987 | 0.994 | 0.939 | 0.995 | 0.995 |

## 2.3. Conclusions sur la mobilité de l'ESA-métolachlore

Dans les colonnes non-saturées de gravier bimodal et de sable, l'ESA-métolachlore est complètement élué et sa sortie n'est que très peu ou pas retardée par rapport au bromure. Des coefficients de distribution ($K_d$) très faibles sont ajustés par la modélisation sous Hydrus avec des valeurs inférieures à 0.092 et 0.016 L $kg^{-1}$ dans le gravier bimodal et dans le sable respectivement qui ne sont pas mesurables expérimentalement. Une adsorption négligeable de l'ESA-métolachlore lors de son transport en colonne est donc conclue de ces résultats. En batch, le MESA s'adsorbe sur les solides fluvio-glaciaires mais faiblement ($K_d$ <0.72 L $kg^{-1}$ sur le S-x et le Gcm,b [0,2]mm et $K_d$ de 2.08 L $kg^{-1}$ sur le Gcm,b ]2,10]mm). Par conséquent, les $K_d$ du MESA non mesurables en colonne sont cohérents avec la faible réactivité des solides montrée en batch. L'absence d'interactions physico-chimiques avec la matrice solide confère à ce métabolite un comportement similaire au bromure, traceur de l'eau, qu'il soit étudié seul en colonne ou en co-élution avec le S-métolachlore et l'OXA-métolachlore. Le

comportement du S-métolachlore et de l'OXA-métolachlore lors de leur transport avec l'ESA-métolachlore en colonne est étudié dans le sous-chapitre suivant.

## *3. Expérimentation en colonnes et modélisation des transports contrastés du S-métolachlore et de ses métabolites dans la zone non saturée d'un aquifère fluvio-glaciaire*

*The transport of pesticides to groundwater is assumed to be impacted by flow processes and geochemical interactions occurring in the vadose zone. In this study, the transport of S-metolachlor (SMOC) and its two metabolites ESA-metolachlor (MESA) and OXA-metolachlor (MOXA) in vadose zone materials of a glaciofluvial aquifer is studied at laboratory scale. Column experiments are used to study the leaching of a conservative tracer (bromide) and SMOC, MESA and MOXA under unsaturated conditions in two lithofacies, a bimodal gravel (Gcm,b) and a sand (S-x). Tracer experiments showed water fractionation into mobile and immobile compartments more pronounced in bimodal gravel columns. In both lithofacies columns, SMOC outflow is delayed (retardation factor >2) and mass balance reveals depletion (mass balance of 0.59 and 0.77 in bimodal gravel and sand, respectively). However, complete mass elution associated with retardation factors close to unity shows that there is no adsorption of MESA and MOXA in either lithofacies. SMOC transport is characterized by non-equilibrium sorption and sink term in both bimodal gravel and sand columns. Batch experiments carried out using agitation times consistent with column water residence times confirmed a time-dependence of SMOC sorption and high adsorption rates (>80%) of applied concentrations. Desorption experiments confirm the irreversibility of a major part of the SMOC adsorption onto particles, corresponding to the sink term in columns. In the bimodal gravel column, SMOC adsorption occurs mainly on reactive particles in contact with mobile water because of flow regionalization whereas in the sand column, there is pesticide diffusion to the immobile water. Such results clearly show that sorption mechanisms in the vadose zone solids below the soil are both solute and contact-time-dependent and are impacted by hydrodynamic conditions. The more rapid transport of MESA and MOXA to the aquifer would be controlled mainly by water flow through the unsaturated zone whereas SMOC transport is retarded by sorption processes within the vadose zone.*

Journal of Contaminant Hydrology 190 (2016) 1–14

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Contaminant Hydrology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jconhyd



Experimental and modeling of the unsaturated transports of S-metolachlor and its metabolites in glaciofluvial vadose zone solids

Pauline Sidoli [a,b], Laurent Lassabatere [b], Rafael Angulo-Jaramillo [b], Nicole Baran [a,*]

[a] BRGM, 3 Avenue Claude Guillemin, BP 36009, 45060 Orléans Cedex 2, France
[b] Université de Lyon, UMR5023 Ecologie des Hydrosystèmes Naturels et Anthropisés, CNRS, ENTPE, Université Lyon 1, 3 rue Maurice Audin, 69518 Vaulx-en-Velin, France

## 3.1. Introduction

Pesticide mobility to groundwater is governed by processes that can affect both their fate and their transport in the vadose zone. It is of paramount importance that leaching and sorption in the vadose zone below the shallow soil zone be studied (Gutierrez and Baran, 2009) because these mechanisms are still poorly understood, in particular as concerns multi-contamination and concomitant transport of several pollutants. Sorption processes control the amount of pesticide that can be leached and affect the residence time in the vadose zone. To our knowledge, aside from a few batch studies on pesticide sorption (Baran and Gourcy, 2013; Bedmar et al., 2011; Clausen et al., 2004; Coquet 2003; Coquet et al., 2004; Janniche et al., 2010 and 2011; Madsen et al., 2000; Pang et al., 2005; Papiernik et al., 2006; Tuxen et al., 2000), pesticide transport has rarely been studied in the geological material of the vadose zone.

Pesticide mobility to groundwater reported in the literature is determined mainly from soil sorption parameters at equilibrium. However, several studies have shown that non-equilibrium sorption occurs in pesticide soil transport, which means that using equilibrium conditions might be unsuitable for predicting the environmental fate of pesticides (Vereecken et al., 2011). Chemical non-equilibrium is a kinetic process attributed either to a slow sorption reaction at the solid-solution interface or to a slow diffusion to sorption sites. Intra-sorbent diffusion can limit the mass transfer of a pesticide from the surface to the inside of a sorbent matrix (Brusseau and Rao, 1989a,b). Sorption is sometimes described with a two-site sorption model that assumes a division between equilibrium (type-1) and non-equilibrium (type-2) sites (van Genuchten and Wierenga, 1976). Pesticide transport can also be affected by physical non-equilibrium, i.e. the difference between advective solute transport velocities and concentrations, and hydraulic non-equilibrium, i.e. local differences in water flow velocities, water contents and pressure heads, resulting from preferential flow (Köhne et al., 2006). Non-equilibrium processes have quite often been reported but only for soil columns (Brusseau and Rao, 1989a, b; Köhne et al., 2006 and 2009; Kookana et al., 1992; Pot et al., 2005; Wehrhan et al., 2010). To describe these processes, several models have been developed to combine both physical and chemical non-equilibrium. These include both simple and complex models based on dual-porosity, dual-permeability and multi-region type models (see Simunek et al., 2003 for a review). The HYDRUS 1D software is a finite element model for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably saturated media according to these conceptual models (simple, dual-porosity, dual-permeability). .

Groundwater contamination by many pesticides is now well documented (Kolpin et al., 1998a; Postigo and Barcelo 2015; Toccalino et al., 2014). The first pan-European reconnaissance of the occurrence of polar organic persistent pollutants in European groundwater highlighted the presence of metolachlor in 20.7 % of the 164 water samples from 23 European countries (Loos et al., 2010). Moreover, studies

have shown the high occurrence of metolachlor ethane sulfonic acid (MESA) in groundwater and its predominance over the other metolachlor metabolite, metolachlor oxanilic acid (MOXA) (Amalric et al., 2013; Hancock et al., 2008; Hladik et al., 2008; Kolpin et al., 1998b; Kolpin et al., 2004; Postle et al., 2004; Reemtsma et al., 2013; Steele et al., 2008). To our knowledge, only two batch experiment investigations have been done for MESA and MOXA (Baran and Gourcy, 2013; Krutz et al., 2004) and these reported very low adsorption and a greater mobility for these molecules in soils than for S-metolachlor. The reactive phases controlling MESA and MOXA adsorption were not, however, identified. The adsorption of S-metolachlor in soils is known to be correlated with organic matter and clay content (Alleto et al., 2013; Baran and Gourcy, 2013; Bedmar et al., 2011; Weber et al., 2003). Metolachlor adsorption has also been reported on pure clays (Torrents and Jayasundera 1997; Liu et al. 2000, 2002). However, the sorption of these three molecules on geological materials has rarely been described.

Most Quaternary geological formations are glaciofluvial aquifers and are commonly used for water supply. Most of these are highly heterogeneous, made up of various materials with different particle sizes and hydraulic and geochemical properties (Kleineidam et al., 2013; Zappa et al., 2006). The sedimentological and hydraulic properties of these heterogeneous deposits have been described for glaciofluvial aquifers throughout the world (e.g. Bersezio et al., 1999; Dann et al., 2009; Heinz et al., 2003; Klingbeil et al., 1999; Zappa et al., 2006) and highlight the heterogeneous nature of facies and groundwater flow. The physical heterogeneity in these deposits favors the development of heterogeneous flows, which can impact pollutant transport (Winiarski et al., 2013). The description of pollutant transport in these deposits would require the coupling of hydraulic data, which seems to be abundant, and data concerning the reactivity of solids to pollutants, which is rare.

The hydraulic properties of a French glaciofluvial aquifer (east of Lyon) have been described in detail (Goutaland et al., 2008; Goutaland et al., 2013; Lassabatere et al., 2010; Winiarski et al., 2013) and the retention of metallic pollutants on the geological material has been shown (Delolme et al., 2004; Lassabatere et al., 2004; Lassabatere et al., 2007; Winiarski et al., 2013). However, to our knowledge, no pesticide data is available for this site or for similar glaciofluvial deposits.

This study aimed to provide the missing data by examining and modeling the transport of pesticides in solid columns packed with various types of geological material under water-unsaturated conditions and with steady-state flow. By simplifying the flow through the porous media we were able to control the hydraulic parameters and focus on reactive transport, seeking notably, to determine the effect of chemical kinetics on adsorption.

Thus, one pesticide and its two major metabolites that have contrasted sorption properties and are frequently detected in groundwaters (S-metolachlor, ESA-metolachlor and OXA-metolachlor) were

studied with geological materials from the vadose zone of a heterogeneous glaciofluvial aquifer. Our specific objectives were to: i*)* obtain a set of data on the transport of the molecules under unsaturated conditions for two lithofacies with different hydraulic characteristics, ii) differentiate between the physical and chemical processes involved and evaluate the impact of each on transport, and iii) determine the importance of sorption kinetics on molecule transport.

## 3.2. Materials and methods

### *3.2.1. Glaciofluvial deposits and related solids*

Solids were obtained from the vadose zone of a glaciofluvial deposit to the east of Lyon, France. The glaciofluvial material was deposited during the Würm glaciation (Quaternary). The regional aquifer is between 30 and 70 m thick and the water table is between 2 and 40 m below the soil surface. Vadose zone solids were collected in a quarry, several meters above the water table and 30 m below the ground surface. The sedimentary and hydraulic properties of this heterogeneous glaciofluvial deposit have been described elsewhere (Goutaland et al., 2008; Goutaland et al., 2013; Lassabatere et al., 2010). The particle size distributions of the two main lithofacies are, for one, a bimodal mixture of gravel and sand with grain sizes up to 100 mm diameter (Gcm,b) and, for the other, sand with diameter grain sizes between 0 and 2mm (S-x) (Goutaland et al., 2008). After air-drying, samples were sieved and 0 to 2-mm and 0 to 10-mm particle sizes were stored for S-x and Gcm,b lithofacies, respectively. Fine fractions [0, 2] mm for both lithofacies and the ]2,10] mm fraction for bimodal gravel were analyzed for principal chemical characteristics ($pH_{water}$, $pH_{CaCl2}$, organic carbon content, cationic exchange capacity, and carbonate content) and mineralogical composition. X-ray diffraction (XRD) measurements were performed with a Bruker D8 Advance diffractometer, equipped with a CuKα source (λ = 1.5418 Å) operating at 40 kV and 40 mA and a Lynx-Eye 1D detector. XRD patterns were collected from 5° to 90° 2θ, with a step of 0.02° 2θ and a time step of 139.2 seconds. The XRD diffraction patterns were interpreted using DIFFRAC.Plus EVA software. SIROQUANT™, computer quantitative X-ray diffraction analysis software, was used to process the XRD spectra to quantify the mineral phases. Quantification was done using the Rietveld method.

These lithofacies have a low cationic exchange capacity (< 2 cmol+/kg) and a low organic matter content (< 0.25%) (Table 13.4). Carbonate content values were high, ranging from 18 to 36%. $pH_{CaCl2}$ values near 7 were measured in 1:5 0.01M $CaCl_2$. Both fractions of bimodal gravel consist mainly of quartz (> 50%), calcite (> 15%) and some albite, microcline, illite or mica, and chlorite (semi-quantitative mineralogical analysis, Table 13.4).

In order to optimize the reproducibility of the experiments, the bimodal gravel used in the columns was reconstituted using the two fractions – [0, 2] and ]2, 10] mm – at mass fractions (50%-50%) similar to those observed *in situ*.

**Table 13.4 Main properties and composition of vadose zone solids studied: bimodal gravel (Gcm,b) and sand (S-x)**

| | ***Physico-chemical properties*** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | sand (%) | clay (%) | silt (%) | $pH_{water}$ [a] | $pH_{CaCl2}$ [b] | C org (%) | CEC [c] (cmol+/kg) | $CaCO_3$ (%) |
| S-x [0,2] mm | 95.7 | 2.1 | 2.2 | 9.2 | 7.2 | 0.25 | 1.2 | 17.8 |
| Gcm,b [0,2] mm | 91.5 | 4.2 | 4.3 | 9.1 | 7.1 | 0.11 | 1.9 | 23.3 |
| Gcm,b ]2,10] mm | - | - | - | 9.2 | 7.2 | 0.12 | 1.12 | 35.6 |
| | ***Mineralogy composition*** | | | | | | | |
| | Quartz | | Calcite | Plagioclase | Microcline | Illite / micas | chlorite | |
| S-x [0,2] mm | 54 ± 5 | | 18 ± 3 | 2 ± 3 | 15 ± 3 | 5 ± 5 | 6 ± 5 | |
| Gcm,b [0,2] mm | 67 ±5 | | 15 ±3 | 6 ±3 | 7 ±3 | <1 ± 5 | 5 ± 5 | |
| Gcm,b ]2,10] mm | 52 ± 5 | | 36 ± 3 | 5 ± 3 | 3 ± 3 | < 1 ± 5 | 4 ± 5 | |

[a] pH measured in 1:2 soil/water (w/w) ratio
[b] pH measured in 1:1 soil/0.01M $CaCl_2$ solution (w/w) ratio
[c] Cationic exchange capacity

### *3.2.2. Chemical reagents and analysis*

S-metolachlor (purity ≥ 99.5%) was purchased from Dr Ehrenstorfer. ESA-metolachlor (purity ≥ 96.2%) and OXA-metolachlor (purity ≥ 97.9%) were purchased from Sigma-Aldrich. Calcium chloride dehydrate ($CaCl_2$) (purity ≥ 98%) and bromide potassium (KBr) (purity ≥ 98%) were purchased from Merck. Individual stock standard solutions of SMOC, MESA and MOXA (500 mg $L^{-1}$) were prepared on a weight basis in methanol and stored at -20 °C. Solutions used for experiments were prepared in a $CaCl_2$ aqueous solution with ultrapure water (MilliQ® Merck Millipore) and stored at 4 °C.

Bromide concentration was determined by ionic chromatography (ICS 3000, Dionex) with a quantification limit of 50 µg $L^{-1}$. SMOC, MESA and MOXA concentrations were determined using a Waters UPLC system coupled with a Waters micromass MSMS (Waters Quattro-Premier XE/Q). Online extraction was done with an SPE cartouche (Oasis HLB-Column 25µm). Chromatographic separation was done with a Waters Acquity UPLC BEH C18 column (2.1 mm x 150 mm, particle size 1.7 µm). Mecoprop-d3 and simazine-d10 were used as internal standards for quantification of metabolites and metolachlor, respectively. The quantification limit is 0.025 µg $L^{-1}$ for metolachlor and 0.050 µg $L^{-1}$ for both MESA and MOXA. The analytical methodology developed for off-line extraction is described in detail elsewhere (Amalric et al., 2013).

### *3.2.3. Column experiments*

PVC columns (10 cm in diameter and 30 cm high) were filled with either the sand (S-x) or the [0,10] mm fraction of the bimodal gravel (Gcm,b). The [0,10] and [0,2]mm columns were packed to a uniform dry bulk density of about 1.8 and 1.4 g $cm^{-3}$ for Gcm,b and S-x, respectively (Table 13.5), similar to previous studies on the same materials (Lamy et al., 2009; Lassabatere et al., 2004). Several

series of columns were built to characterize hydrodispersive parameters and SMOC, MESA and MOXA transport parameters. Bromide tracer experiments were done in triplicate for each lithofacies (columns Gcm,b 1-2-3 and S-x 1-2-3) to characterize flow and quantify hydrodispersive parameters. Given the good repeatability of tracer experiment results, pesticide reactive transport was studied using only columns Gcm,b 3 and S-x 3.

Experiments were done in a dark box at a constant temperature of 15 °C to mimic field conditions. A Darcy velocity of 0.025 cm $min^{-1}$ was used to obtain non-saturated conditions in both the sand and bimodal gravel columns consistent with previous studies (Bien, 2013). This value ensures intermediate values of the degree of water saturation in the materials.

**Table 13.5 Characteristics of unsaturated column experiments (mean and standard deviation values for triplicates)**

| | Col Gcm,b | | Col S-x | |
|---|---|---|---|---|
| Dry bulk density (g $cm^{-3}$) | 1.83 | ± 0.02 | 1.43 | ± 0.01 |
| Section area ($cm^2$) | 75.4 | | 75.4 | |
| Column volume ($cm^3$) | 2008.1 | ± 19 | 2047.2 | ± 19 |
| Column length (cm) | 25.6 | ± 0.2 | 26.0 | ± 0.3 |
| Experimental V0 ($cm^3$) | 400.2 | ± 5.8 | 584.1 | ± 33.6 |
| Porosity (%) | 30.8 | ± 0.7 | 46.2 | ± 0.4 |
| Saturation degree ($cm^3$ $cm^{-3}$) | 0.70 | ± 0.01 | 0.65 | ± 0.04 |
| Darcy velocity (cm $min^{-1}$) | 0.0251 | ± 0.0002 | 0.0251 | ± 0.0002 |

Steady-state flow was maintained by peristaltic pumps (Watson Marlow 205 U) with a constant flow rate connected to the top and bottom of each column. Water and solutes were injected at the top of the columns to induce uniform gravity-driven flow. During leaching experiments, steady-state flow was monitored by checking column inlet and outlet flow rates. The $CaCl_2$ electrolyte solution was injected during one pore volume (1V0) to equilibrate the solids and the solution in terms of principal chemical properties (major ions, pH, etc.) and to obtain steady-state flow before the solute was injected. A solution containing either the conservative bromide tracer (columns Gcm,b 1 and 2 and S-x 1 and 2) or a mixture of bromide and pesticides (columns Gcm,b 3 and S-x 3) was then injected in pulse mode for about 2/3 V/V0. The ionic strength of this pulse injection solution was 0.03M, i.e. the same ionic strength as the background $CaCl_2$ electrolyte solution. After the bromide and/or pesticide pulse injection, the background $CaCl_2$ electrolyte solution was injected for 8 pore volumes (V/V0), a volume assumed to be great enough to remove all of the solutes from the column. Leachate samples (collected every 0.04 V/V0) were analyzed for SMOC, MESA, MOXA and bromide concentrations. The breakthrough curves were normalized to represent the relative solute concentration C/C0 at the column outlet as a function of the relative eluted volume, referred to as V/V0.

The bromide (KBr) was injected at concentration of 0.01 M (Gcm,b 1-2-3 and S-x 1-2-3). Injected concentrations of MESA and MOXA were 10 µg $L^{-1}$ (30 nM) and 5 µg $L^{-1}$ (18 nM), respectively (Gcm,b 3 and S-x 3). These concentrations are consistent with those measured *in situ* in water sampled at 120 cm below the soil surface with lysimeters located in the upper part of the unsaturated zone (unpublished data). In order to imitate real pesticide concentration ratios, twice as much MESA was injected as MOXA. In the field, SMOC was rarely quantified above 0.1 µg $L^{-1}$. It was, however, injected at 5 µg $L^{-1}$ (18 nM) in order to enable its elution through the columns and provide quantifiable SMOC concentrations at column outlets.

We verified that before the solute was injected, all columns were initially solute free by measuring $Br^-$, SMOC, MESA and MOXA concentrations in leachate samples collected before pulse injection. We also checked that there was no degradation or sorption of SMOC, MESA and MOXA in the vessel during the injection.

### ***3.2.4. Breakthrough curves***

Mass balances (MB) and retardation factors (R) were estimated using the zero and first order moments of the breakthrough elution curves (Sardin et al., 1991):

$$U_0 = \int_0^{+\infty} \frac{C\,(t)}{C0}\,dt \tag{1}$$

$$U_1 = \int_0^{+\infty} t\,\frac{C\,(t)}{C0}\,dt \tag{2}$$

where $U_0$ and $U_1$ are the zero and the first order moments of the elution curve, respectively, $C0$ is the initial injected concentration, and $C(t)$ is the time-dependent concentration of solute in the leachate. Mass balance is calculated as the ratio of the solute mass recovered at the column outlet to the mass injected at the column inlet.

$$MB = \frac{U_0}{\delta t} \tag{3}$$

where $\delta t$ is the solute injection duration time into the columns (min).

The retardation factor, R, is the ratio of the solute residence time ($t_s$) to the theoretical water residence time ($\tau_s$), which is the time needed to renew water in the systems. It can be easily calculated from the total volume of water in the system and the volumetric flow rate. Solute residence and theoretical water residence times are estimated by the following equations:

$$t_s = \frac{U_1}{U_0} - \frac{\delta t}{2} \tag{4}$$

$$\tau_s = \frac{L\,\theta}{q} \quad (5)$$

where $L$ is the length of column (cm), $\theta$ is the volumic water content of the packed materials ($cm^3\ cm^{-3}$), and $q$ is the Darcy velocity (cm $min^{-1}$).

In the case of a reactive solute, the mass balance can be below unity and the retardation factor can be above unity, which show, respectively, irreversible retention and/or degradation in the system at the scale of the duration of the experiment and delay at the outlet due to sorption processes.

### ***3.2.5. Inverse modelling of solute transport***

#### *3.2.5.1. Solute transport*

Tracer and reactive transport in columns was modelled using a two-region flow model (van Genuchten and Wieranga, 1976). This concept assumes water fractionation into mobile and immobile water regions and refers to the MIM model for Mobile/Immobile water fractions. Transport in mobile water fraction ($\theta_m$) is realized by advection and dispersion processes whereas immobile water fraction ($\theta_{im}$) is accessible by solute through molecular diffusion:

$$\theta = \theta_m + \theta_{im} \quad (6)$$

The solute exchange between the mobile and immobile water fractions is modeled as a first-order process (van Genuchten and Wieranga, 1976). For a reactive solute, liquid and sorbed concentrations are estimated using the following equations for steady-state flow (Simunek et al., 2008):

$$\begin{cases} f_m\theta\frac{\partial C_m}{\partial t} + (1-f_m)\theta\frac{\partial C_{im}}{\partial t} + f_s\rho_d\frac{\partial S_m}{\partial t} + (1-f_s)\rho_d\frac{\partial S_{im}}{\partial t} = \lambda q\frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - q\frac{\partial C_m}{\partial z} - \varphi_m - \varphi_{im} & (7) \\ (1-f_m)\theta\frac{\partial C_{im}}{\partial t} + (1-f_s)\rho_d\frac{\partial S_{im}}{\partial t} + \varphi_{im} = \alpha(C_m - C_{im}) & (8) \end{cases}$$

where $\rho_d$ (g $cm^{-3}$) is the dry bulk density, $f_m$ (-) is the mobile water fraction ($\theta_m/\theta$), $C_m$ (g $cm^{-3}$) and $C_{im}$ (g $cm^{-3}$) are the solute concentrations in mobile and immobile aqueous phases, respectively, $\alpha$ ($min^{-1}$) is the solute exchange rate between mobile and immobile phases, $f_s$ (-) is the fraction of sites in contact with the mobile fraction, $\lambda$ (cm) is the dispersivity of the porous medium, $S_m$ (g $g^{-1}$) and $S_{im}$ (g $g^{-1}$) are the sorbed concentrations in the solid phases in contact with mobile and immobile water fractions, respectively, and $\varphi_m$ and $\varphi_{im}$ are additional parameters accounting for irreversible retention or degradation mechanisms.

In the case of reactive solute for which retention occurs, the total adsorbed concentration ($S$) (g g$^{-1}$) can be described by instantaneous (type-1) ($S^e$) (g g$^{-1}$) and kinetically limited (type-2) ($S^k$) (g g$^{-1}$) mechanisms.

$$S = S^e + S^k \tag{9}$$

$S^e$ is a function of the liquid concentration ($C$), the fraction of instantaneous sorption ($f_e$), and sorption coefficients ($K_d$, $\beta$ and $\eta$):

$$S^e = f_e K_d \frac{C^\beta}{1+\eta C^\beta} \tag{10}$$

When both β =1 (-) et $\eta = 0$ (cm$^3$ g$^{-1}$), the adsorption equation becomes linear and $K_d$ is expressed in (cm$^3$ g$^{-1}$).

$S^k$ is described with a first-order law, where $\omega$ (min$^{-1}$) is the first-order kinetic rate and $f_k$ (-) is the fraction of kinetically limited sorption sites ($f_k = 1 - f_e$):

$$\frac{\partial S^k}{\partial t} = \omega(f_k K_d \frac{C^\beta}{1+\eta C^\beta} - S^k) \tag{11}$$

The reaction rate of the kinetic sorption can be expressed with a sorption reaction half-life $k_{1/2}$ as $k_{1/2} = ln2/\omega$ (Dusek et al., 2015). A low value indicates a near instantaneous sorption, a very high value means there is no sorption, and intermediate values mean kinetically limited sorption.

The sink rate $\mu_1$ (min$^{-1}$) is modelled with a first order law:

$$\varphi_m = -\mu_1 S_m \tag{12a}$$

$$\varphi_{im} = -\mu_1 S_{im} \tag{12b}$$

Where $\varphi_m$ and $\varphi_{im}$ stand for the sink terms for the phases in contact with the mobile and the immobile water fractions (g cm$^{-3}$ min$^{-1}$), respectively. Sink terms can be attributed to either irreversible sorption or degradation.

Water flow and solute transport were modelled using Hydrus-1D (Simunek et al., 2013), which implements equations 1 to 12 and parameters estimated by inverse solution.

#### *3.2.5.2. Modelling strategies*

Modelling using Hydrus 1D was done using each of the following options: 1) physical and chemical non-equilibrium (i.e. retention sites in contact with mobile and immobile water and a kinetic limitation of the sorption sites) or 2) physical non-equilibrium and chemical equilibrium (i.e. sites in mobile and immobile water and instantaneous sorption). The physical equilibrium option was not used since tracer experiments showed water fractionation into mobile – immobile water fractions. By default, the fraction of sites in contact with mobile water ($f_s$) was assumed to equal the mobile fraction:

$$f_s = \frac{\theta_m}{\theta_m + \theta_{im}} \tag{13}$$

This parameter had to be optimized to provide accurate fits, as described in the results (Table 13.8 et Table 13.9).

The sorption coefficients ($K_d$, $\beta$, and $\eta$), the kinetics parameters ($f_e$ and $\omega$), the irreversible sorption rate ($\mu_1$), and the fraction of sites in contact with mobile water ($f_s$) were estimated by fitting the breakthrough curves of SMOC, MESA and MOXA in columns 3. Given that complementary batch tests revealed linear isotherms (data not shown), sorption is assumed to be linear, thus, requiring $\beta$ and $\eta$ to be set at one and zero, respectively.

To prioritize the importance of the various mechanisms, several characteristic times were considered. In addition to the sorption reaction half-life, we calculated the characteristic convection time for mobile water ($t_m$) and the exchange time between mobile and immobile water ( $t_\alpha$) as follows:

$$t_m = \frac{L\,\theta_m}{q} \tag{14a}$$

$$t_\alpha = \frac{\theta_{im}}{\alpha} \tag{14b}$$

The mean squared error criterion was used to determine the accuracy of fits:

$$MRSE = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{t=1}^{n} (x_{s,t} - x_{o,t})^2} \tag{15}$$

where $n$ is the total number of time-steps, $x_{s,t}$ is the simulated value at time-step $t$, and $x_{o,t}$ is the observed value at time-step $t$. In optimization, MRSE is subject to minimization.

The Akaike Information Criterion (AIC) (Eq. 16) allows us to compare the quality of different models exhibiting different degrees of freedom (i.e. different number of parameters).

$$AIC = 2k - 2\ln(L) \quad (16)$$

where k and L are the number of parameters and the maximum likelihood function, respectively. The model with the lowest AIC value is considered to be the best model.

### *3.2.6. Batch experiments*

Batch experiments were done with the entire sand fraction (S-x) and with the [0, 10] mm bimodal gravel fraction (Gcm,b). Adsorption was studied under static conditions using a standard method (OECD, 2000) with a 1/1 soil-weight/solution-volume ratio. After 16 hours of pre-equilibration with a $CaCl_2$ solution (0.01 M equivalent to ionic strength 0.03 M), equilibrated solid suspensions were spiked with a mixture of SMOC, MESA and MOXA using the same concentrations as those used in the column leaching experiments (5 µg $L^{-1}$, 10 µg $L^{-1}$, and 5 µg $L^{-1}$, respectively). The samples were agitated with an end-over-end agitator in the dark (20 °C). After centrifugation (3000 rpm, 30 min) and filtration of supernatants (0.2 µm, cellulose acetate), SMOC, MESA and MOXA were determined. Blanks (without spiking) and controls (without solids) did not reveal any presence of SMOC, MESA and MOXA in any of the solids prior to the experiments, or any adsorption on the vessels.

Adsorption and desorption kinetics experiments were done to determine the retention of the three molecules as a function of time. Adsorption experiments were done with contact times of between 1 and 24 h, which is more than 5 times the theoretical water residence time in the columns. Therefore, the relationship between the adsorbed concentration per weight ($C_s$, mg $kg^{-1}$) and the concentration in the liquid phase ($C$, mg $L^{-1}$) was determined using the distribution coefficient $K_d$ (L $kg^{-1}$) as follows:

$$C_s = K_d C \quad (17)$$

which corresponds to Eq. (10) with $f_e$ and $\beta$ set at unity, $\eta$ set at zero, and $S_e = C_s$.

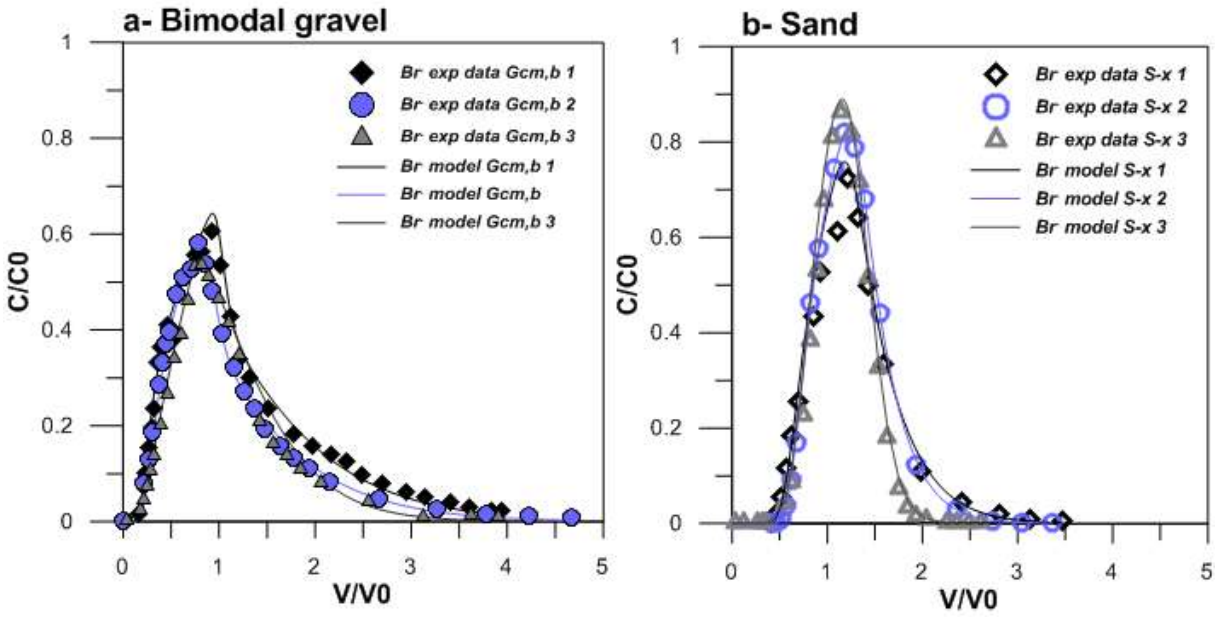
Although desorption kinetics experiments are usually done once the adsorption equilibrium has been reached (OECD, 2000), our study aimed to determine the desorption rate once the pesticides had spent one residence time in contact with solids. Desorption was therefore studied after an adsorption time of 3 hours. After removing the supernatants and replacing them by an equal volume of 0.01 M $CaCl_2$, the new mixture was agitated again for six time periods between 1 and 72 h. The mass of SMOC, MESA or MOXA desorbed at time $t_i$ was calculated by mass balance and considering initial concentration and concentration at time t in the supernatant.

## 3.3. Results and discussion

### *3.3.1. Water flow*

Bromide tracer experiments were done to determine and compare flow patterns in the bimodal gravel and in the sand under unsaturated conditions (mean degree saturation, 70 % and 65 %, respectively, Table 15.6). Triplicate tracer experiments gave similar non-dimensional bromide breakthrough curves (BTCs) (Figure 13.2), confirming the repeatability of the column experiments. The experimental BTCs through the bimodal gravel are asymmetrical with a peak before 1 V/V0, typical of heterogeneous and dispersive flow patterns (Gao et al., 2009; Sardin et al., 1991). Conversely, bromide BTCs in the sand are more symmetrical, with slight dispersion and a peak at 1 V/V0, revealing a more homogeneous flow pattern than for the bimodal gravel. These breakthrough curves are similar to those reported in other studies on these materials done under unsaturation conditions (Bien, 2013; Lamy et al., 2009; Lamy et al., 2013; Lassabatere et al., 2004).

**Figure 13.2 Experimental and modelled breakthrough curves for bromide tracer ($Br^-$) through bimodal gravel column reconstituted for fraction [0,10]mm (Gcm,b) (a) and through S-x column reconstituted for [0,2]mm (b). Relative concentrations (C/C0) are represented as a function of pore volume (V/V0). Experimental data and models are represented by points and by lines respectively.**




All mass balance values for bromide are close to unity (Table 13.6), showing that there is no retention. Some are slightly below unity, probably because of small uncertainties in the concentrations, in particular for long times. All retardation factors are also below unity, indicating that there is no sorption. Values below unity indicate that bromide elutes through the columns faster than water. This might result from anionic exclusion (for anions) or from isolated volumes of water that are not in contact with solutes. Due to the low clay contents and as suggested in previous studies (Lassabatere et al., 2004 and 2007), we concluded that there was some isolated water in the system. The fraction of

isolated water was deduced from the retardation factors using the equation suggested by Lassabatere et al. (2007):

$$f_{is} = 1 - R \tag{18}$$

Mean values for the isolated water are 13 % and 8 % of the total water fraction in the bimodal gravel and in the sand, respectively (Table 13.6), which are similar to values obtained by Bien (2013) for similar lithofacies and experimental conditions (10 % and 3% in bimodal gravel and sand, respectively). The theoretical water residence time ($\tau_s$) was calculated for the total water fraction corrected by the isolated water fraction ($\theta - \theta_{is}$). The mean value is higher in sand (281 min) than in bimodal gravel columns (192 min) (Table 13.6). This is due to the higher water content in the sandy systems.

The water content used in the Hydrus 1D model corresponds to the water visited by the solutes, i.e. the total water content corrected for the isolated water content ($\theta - \theta_{is}$). A convection and dispersion model is unsuitable for bimodal gravel since the asymmetrical curve reveals heterogeneous flow. In case of near symmetrical BTCs in sand, the MIM model adjusts elution data more accurately ($R^2$ >0.99) than the CDE convection-dispersion model (data not shown). Moreover, the BTCs have only one peak, which justifies the use of a MIM flow model rather than a dual-permeability model. Thus, modelling experimental breakthrough curves (BTCs) using MIM models resulted in accurate fits with regression coefficients close to unity (Table 13.6). Bromide dispersivity was optimized at a mean value of 1.6 and 0.5 cm in bimodal gravel and sand, respectively, consistent with previous results obtained for similar materials under unsaturated conditions (e.g. Lamy et al., 2013). Immobile water fractions were greater in the bimodal gravel, in agreement with the stronger asymmetry observed for bromide BTCs through Gcm,b columns (Table 13.6). The greater regionalization of flow observed in bimodal gravel can be linked to the pore geometry of the porous medium. The smaller pores in bimodal gravel remain filled with water whereas the larger pores between particles can conduct flow (Lamy et al. 2013). The mean solute exchange rates between mobile and immobile water ($\alpha$) fitted by modelling are low, 1.5 $10^{-3}$ and 3.3 $10^{-2}$ $min^{-1}$ for bimodal gravel and sand columns, respectively. For bimodal gravel, the mean characteristic convection time ($t_m$) and the mean exchange time between mobile and immobile water ($t_\alpha$) are similar (77 and 81 min, respectively), meaning that the solute exchange between mobile and immobile water takes much longer than the convection-dispersion process, leading to non-equilibrium between the two water fractions (Table 13.6). For the S-x columns, the mean characteristic convection time (195 min) is more than 5 times higher than the mean solute exchange time (38 min), which means that solute exchange might be rapid enough to prevent non-equilibrium between the two fractions. These system hydrodynamics results are consistent with

previous results obtained for this bimodal gravel (Lassabatere et al., 2004; Lassabatere et al., 2007) and sand (Lamy et al., 2013).

Consequently, in the bimodal gravel solute, transport occurs mainly by convection-dispersion in the mobile water, whereas the immobile water is not easily accessible to solutes. In the sand, the flow is more homogeneous, with more mobile water and more accessible pockets of immobile water. Because of the different water flow patterns in the two lithofacies, the transport of SMOC, MESA and MOXA is assumed to be different. Indeed, retention processes depend on the contact time between pesticides and reactive particles in the columns, which is controlled by water flow. Mono-modal models like the CDE and MIM models are used here to characterize flow, since the experimental BTCs exhibit only one peak. Accurate fits with multimodal models would have been possible but these would have required the optimization of a larger number of parameters, leading to ill-posed inversion and non-uniqueness of estimates.

**Table 13.6 Tracer transport parameter in bimodal gravel (Gcm,b) and sand (S-x) lithofacies columns: total water content (θ), mass balance (MB), retardation factors (R), optimized hydrodispersive parameters (isolated, mobile and immobile fractions $f_{is}$, $f_{m}$, $f_{im}$, solute exchange rate $\alpha$, dispersivity λ) and characteristic times (theoretical water residence time $\tau_s$, convection time $t_m$ and solute exchange time $t_\alpha$). Mean and standard deviation values for triplicates**

| | Gcm,b | | S-x | |
|---|---|---|---|---|
| θ ($cm^3$ $cm^{-3}$) | 0.216 | ± 0.011 | 0.298 | ± 0.024 |
| MB | 0.96 | ± 0.04 | 0.92 | ± 0.04 |
| R | 0.87 | ± 0.04 | 0.92 | ± 0.05 |
| *Hydrodispersive parameters estimation* | | | | |
| $f_{is}$ (%) | 13 | ± 4 | 8 | ± 5 |
| $f_{im}$ (%) | 52 | ± 6 | 28 | ± 3 |
| $f_{m}$ (%) | 35 | ± 3 | 64 | ± 10 |
| α ($min^{-1}$) | $1.5\ 10^{-3}$ | ± $4.9\ 10^{-4}$ | $3.3\ 10^{-2}$ | ± $4.5\ 10^{-2}$ |
| λ (cm) | 1.6 | ± 0.3 | 0.5 | ± 0.2 |
| *Characteristic times* | | | | |
| $\tau_s$ (min) | 192 | ± 1 | 281 | ± 5 |
| $t_m$ (min) | 77 | ± 9.8 | 195 | ± 19 |
| $t_\alpha$ (min) | 81 | ± 28.8 | 38 | ± 33 |
| *Quality of the fit* | | | | |
| RMSE | $2.1\ 10^{-2}$ | ± $4.4\ 10^{-3}$ | $2.3\ 10^{-2}$ | ± $1.5\ 10^{-3}$ |
| $R^2$ | 0.991 | ± 0.0003 | 0.995 | ± 0.0012 |

### *3.3.2. Reactive transport*

#### *3.3.2.1. Low-delayed metabolites leaching*

The MESA and MOXA BTCs are similar to those of bromide with peaks at ~ 1V/V0 (Fig. 13.3 b-c-e-f), which indicates a similar transport behavior. Mass balances values very close to unity indicate a total elution of both metabolites in both lithofacies (Table 13.7), with no irreversible retention. In addition, retardation factors are close to unity (Table 13.7), which means that there is very little reversible sorption and that the two metabolites behave as conservative tracers with nearly no

reactivity. The modelling corroborates these results, indicating very low distribution coefficients, $K_d$, and null irreversible retention coefficients, $\mu_1$ (Table 13.8 et Table 13.9). The similarity of AIC values whatever the options shows that using the chemical non-equilibrium option does not improve the quality of MESA and MOXA BTCs adjustments. Therefore, no conclusions can be drawn concerning the kinetic limitation of sorption sites because both options (physical non-equilibrium and chemical equilibrium or physical and chemical non-equilibrium) match the data. Although slightly greater in the sand, for which the distribution coefficient values are greater (Table 13.9 vs. Table 13.8), retention seems to be quite negligible in both lithofacies for both metabolites.

**Table 13.7 Mass balances (MB) and retardation factors (R) for S-metolachlor (SMOC), ESA-metolachlor (MESA) and OXA-metolachlor (MOXA) transport in bimodal gravel (Gcm,b 3) and sand (S-x 3) columns**

| | SMOC | | MESA | | MOXA | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | MB | R | MB | R | MB | R |
| Gcm,b 3 | 0.59 | 2.93 | 1.06 | 1.27 | 1.10 | 1.15 |
| S-x 3 | 0.77 | 2.33 | 0.99 | 1.07 | 1.10 | 1.03 |

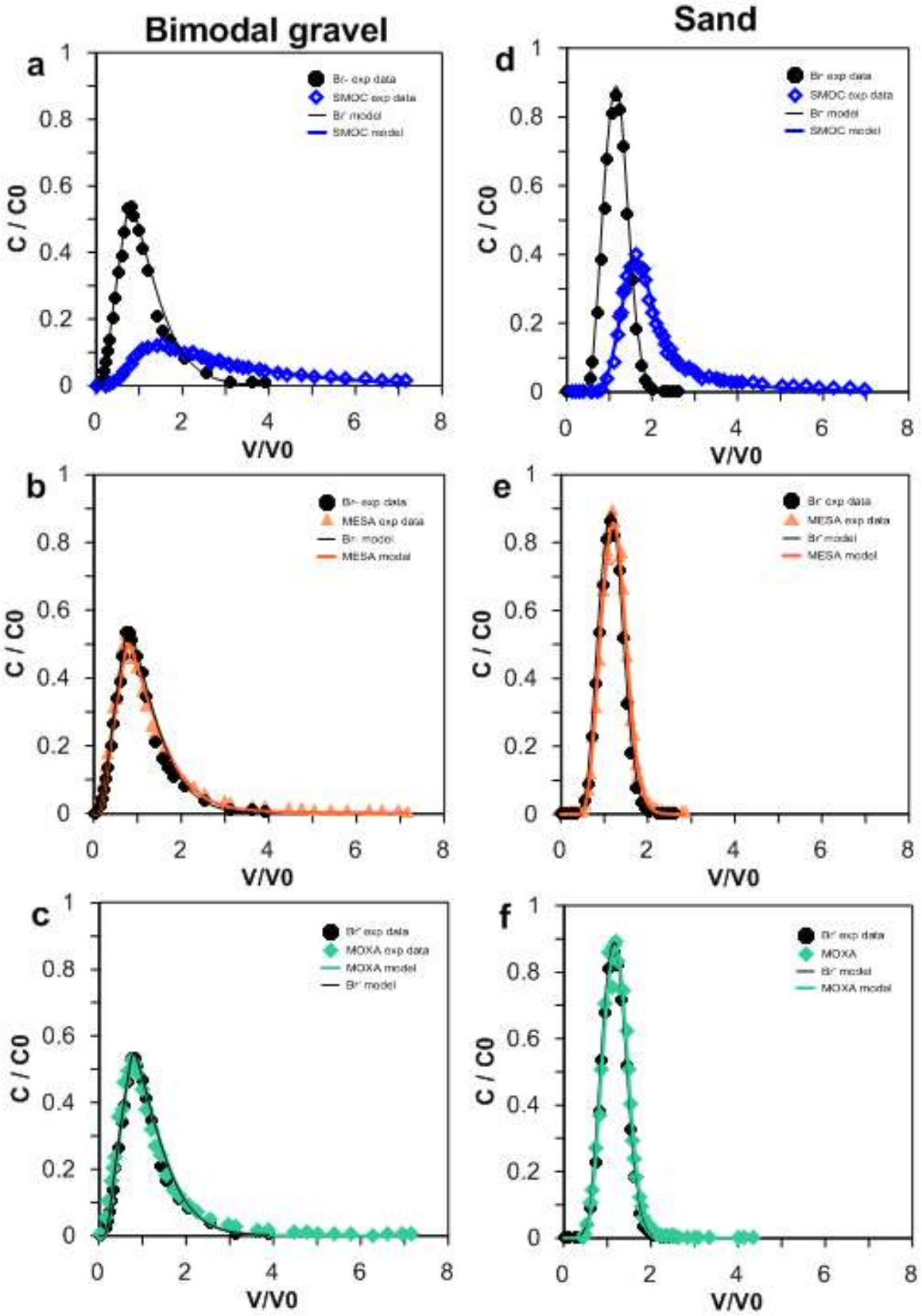
**Table 13.8 Optimal parameters for S-metolachlor (SMOC), ESA-metolachlor (MESA) and OXA-metolachlor (MOXA) transport models through bimodal gravel (Gcm,b 3) columns under unsaturated conditions. Models are described as physical non-equilibrium (Physical NEq.), chemical equilibrium (Chemical Eq.) or non-equilibrium (Chemical NEq.). In case of chemical equilibrium, non-appropriated cells are shaded.**

| Solute | SMOC | | | MESA | | MOXA | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Model | Physical Neq. and Chemical Eq . | Physical Neq. and Chemical Neq. | Physical Neq. and Chemical Neq | Physical Neq. and Chemical Eq | Physical Neq. and Chemical Neq | Physical Neq. and Chemical Eq | Physical Neq. and Chemical Neq |
| ***Hydrodispersive parameters*** | | | | | | | |
| $\theta$ | 0.227 | 0.227 | 0.227 | 0.227 | 0.227 | 0.227 | 0.227 |
| $f_{is}$ (%) | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 |
| $f_{im}$ (%) | 46.8 | 46.8 | 46.8 | 46.8 | 46.8 | 46.8 | 46.8 |
| $f_m$ (%) | 36.2 | 36.2 | 36.2 | 36.2 | 36.2 | 36.2 | 36.2 |
| $\alpha$ ($min^{-1}$) | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 |
| $\lambda$ (cm) | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| ***Distribution of sites*** | | | | | | | |
| $f_s$ (%) | 44 | 44 | 34 | 44 | 70 | 44 | 44 |
| $f_e$ (%) | - | 0 | 0 | - | 0 | - | 0 |
| ***Isotherms*** | | | | | | | |
| $K_d$ ($cm^3\ ng^{-1}$) | $2.6\ 10^{-10}$ | $2.8\ 10^{-10}$ | $3.3\ 10^{-10}$ | $2.6\ 10^{-13}$ | $2.1\ 10^{-11}$ | $9.8\ 10^{-14}$ | $2.1\ 10^{-12}$ |
| $K_d$ ($L\ kg^{-1}$) | $2.6\ 10^{-1}$ | $2.8\ 10^{-1}$ | $3.3\ 10^{-1}$ | $2.6\ 10^{-4}$ | $2.1\ 10^{-2}$ | $9.8\ 10^{-5}$ | $2.1\ 10^{-3}$ |
| $\beta$ (-) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $\eta$ (-) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ***Chemical kinetics*** | | | | | | | |
| $\omega$ ($min^{-1}$) | - | $5.1\ 10^{-2}$ | $8.3\ 10^{-2}$ | - | $2.0\ 10^{-3}$ | - | $3.0\ 10^{-3}$ |
| $k_{1/2}$ (min) | - | 14 | 8 | - | 347 | - | 228 |
| ***Irreversible retention rate*** | | | | | | | |
| $\mu_1$ ($min^{-1}$) | $1.5\ 10^{-3}$ | $1.3\ 10^{-3}$ | $9.9\ 10^{-4}$ | - | - | - | - |
| ***Model goodness of fit*** | | | | | | | |
| RMSE | 4.04E-02 | 2.20E-02 | 1.38E-02 | 2.41E-02 | 2.39E-02 | 2.89E-02 | 2.87E-02 |
| $R^2$ | 0.979 | 0.985 | 0.993 | 0.986 | 0.981 | 0.976 | 0.975 |
| AIC | -273 | -323 | -362 | -275 | -274 | -261 | -260 |

**Table 13.9 Optimal parameters for S-metolachlor (SMOC), ESA-metolachlor (MESA) and OXA-metolachlor (MOXA) transport models through sand (S-x 3) columns under unsaturated conditions. Models are described as physical non-equilibrium (Physical NEq.), chemical equilibrium (Chemical Eq.) or non-equilibrium (Chemical NEq.). In case of chemical equilibrium, non-appropriated cells are shaded.**

| Solute | SMOC | | MESA | | MOXA | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Model | Physical Neq. and Chemical Eq | Physical Neq. and Chemical Neq | Physical Neq. and Chemical Eq | Physical Neq. and Chemical Neq | Physical Neq. and Chemical Eq | Physical Neq. and Chemical Neq |
| **Hydrodispersive parameters** | | | | | | |
| $\theta$ | 0.325 | 0.325 | 0.325 | 0.325 | 0.325 | 0.325 |
| $f_{is}$ (%) | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 |
| $f_{im}$ (%) | 34 | 34 | 34 | 34 | 34 | 34 |
| $f_m$ (%) | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 |
| $\alpha$ ($min^{-1}$) | 0.097 | 0.097 | 0.097 | 0.097 | 0.097 | 0.097 |
| $\lambda$ (cm) | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 |
| ***Distribution of sites*** | | | | | | |
| $f_s$ (%) | 61 | 61 | 61 | 61 | 61 | 61 |
| $f_e$ (%) | – | 0 | – | 0 | – | 0 |
| ***Isotherms*** | | | | | | |
| $K_d$ ($cm^3\ ng^{-1}$) | $1.4\ 10^{-10}$ | $3.2\ 10^{-10}$ | $1.5\ 10^{-11}$ | $3.7\ 10^{-11}$ | $8.2\ 10^{-12}$ | $2.1\ 10^{-11}$ |
| $K_d$ ($L\ kg^{-1}$) | $1.4\ 10^{-1}$ | $3.2\ 10^{-1}$ | $1.5\ 10^{-2}$ | $3.7\ 10^{-2}$ | $8.2\ 10^{-3}$ | $2.1\ 10^{-2}$ |
| $\beta$ (-) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $\eta$ (-) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ***Chemical kinetics*** | | | | | | |
| $\omega$ ($min^{-1}$) | – | $2.1\ 10^{-3}$ | – | $1.3\ 10^{-3}$ | – | $2.3\ 10^{-6}$ |
| $k_{1/2}$ (min) | – | $3.3\ 10^{2}$ | – | $5.3\ 10^{3}$ | – | $3.0\ 10^{5}$ |
| ***Irreversible retention rate*** | | | | | | |
| $\mu_1$ ($min^{-1}$) | $2.6\ 10^{-3}$ | $6.6\ 10^{-4}$ | – | – | – | – |
| ***Model goodness of fit*** | | | | | | |
| RMSE | 0.033 | 0.011 | 0.011 | 0.011 | 0.012 | 0.012 |
| $R^2$ | 0.979 | 0.994 | 0.995 | 0.995 | 0.994 | 0.994 |
| AIC | -338 | -447 | -350 | -347 | -379 | -377 |

**Figure 13.3 Experimental and calculated breakthrough curves from bimodal gravel (Gcm,b) column reconstituted for fraction [0,10]mm of tracer (a-b-c), SMOC (a), MESA (b) and MOXA (c) and from sand (S-x) column of tracer (d-e-f), SMOC (d), MESA (e) and MOXA (f). Relative concentrations (C/C0) are represented for percolate volumes function poral volume (V/V0). Experimental data and models are represented by points and by lines respectively.**



#### *3.2.2.2. SMOC delayed leaching*

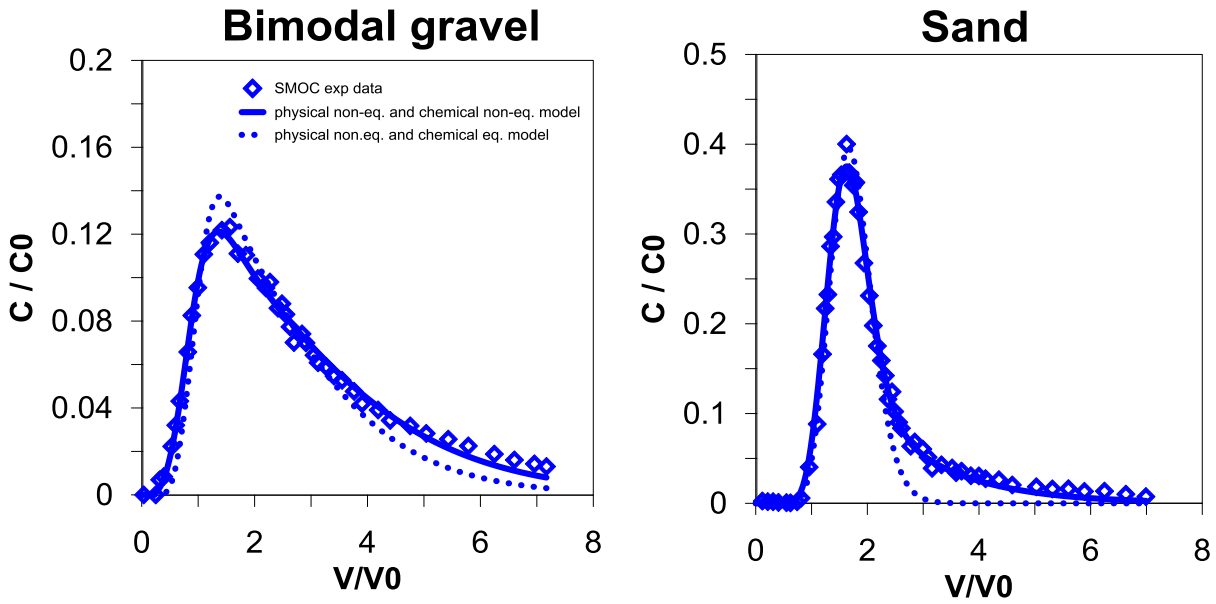
The peaks on SMOC BTCs are above 1V/V0 in both lithofacies (1.5 and 1.6 in bimodal gravel and sand lithofacies, respectively), which indicates delayed elutions compared to bromide and metabolites (Figure 13.3a et d). The BTCs spread until percolated water volume above 7 V/V0 which can be associated to a combination of dispersion processes or sorption kinetics (Köhne et al., 2009; Sardin et al., 1991). BTCs maxima at C/C0 – 0.14 and 0.4 for bimodal gravel and sand columns, respectively – correspond to lower concentrations than for MESA or MOXA (Figure 13.3 b, c, e, f). As opposed to its metabolites, SMOC leaching is greatly delayed in both lithofacies columns, with retardation factor values of 2.93 and 2.33 for bimodal gravel and sand, respectively (Table 13.7), which indicates a significant contribution of retention. At the end of the experiments, SMOC concentrations are not quantifiable, which means that they are detected but are below the limit of quantitation (LQ). We can therefore assume that relative concentrations are very low (<0.02 C/C0) (Figure 13.4) and that the mass of SMOC eluted after 7 pore volumes is very low, negligible with respect to the whole experiment. The mass balances for SMOC in Table 13.7 therefore represent mass balances for the duration of the experiment and should be representative of the total mass of SMOC available for elution. Mass balances for SMOC show values of 0.59 and 0.77 in bimodal gravel and sand, respectively (Table 13.7), indicating either degradation or irreversible retention in the columns. Considering the duration of the experiment ($\leq$ 2 days) the temperature (15 °C) and the fact that the geological material contains little microbial activity, degradation is assumed to be null during our experiments. Mass balance values below unity are therefore assumed to be related to irreversible sorption mechanisms or sorption mechanisms with very slow desorption kinetics.

Since SMOC degradation is assumed to be negligible, equations (12a) and (12b) and the related sink term $\mu 1$ are attributed to irreversible pesticide sorption in the columns, whereas, equations (9)-(11) and the related parameter $K_d$ characterize the reversible pesticide sorption. Model results predict retention of SMOC in both lithofacies with distribution coefficients, $K_d$, of about 0.3 L $kg^{-1}$, and relative irreversible sorption coefficients at $\mu_1$ = 9.9 $10^{-4}$ and 6.6 $10^{-4}$ $min^{-1}$ for bimodal gravel and sand, respectively. The irreversible sorption of a sorbed solute with a zero order law (see Simunek et al., 2003 for a description of zero order law) was also tested but gave inaccurate results and poor fits of BTCs (data not shown). On the other hand, the first order law gave the better fits (Figure 13.3a et d). SMOC therefore undergoes both reversible and irreversible retention in both porous media. Regarding kinetics, modelling SMOC transport with the chemical equilibrium option gives inaccurate results ($R^2 < 0.98$). Using a chemical non-equilibrium option improves the accuracy of fits (Figure 13.4) with $R^2$ values above 0.99 and with minimization of both RMSE and AIC criteria (Table 13.8 et Table 13.9). The gain in accuracy is particularly noticeable for the last experimental points related to BTCs tails for both sand and bimodal gravel columns (Figure 13.4). Retention is therefore kinetically limited (i.e. is time-dependent) in both porous media and the values of the kinetics first order rate constants

reveal slower mechanisms in the sand. This may result from a different access to reactive particles because of a different flow fractionation. When we compare sorption reaction half-life values $k_{1/2}$ (329 min) with convection times, $t_m$ (195 min), we observe a strong kinetic limitation of the adsorption in the sand. The impact of the kinetics seems smaller in the bimodal gravel given that the value of sorption reaction half-life values $k_{1/2}$ is lower than the value of convection time $t_m$ (10 min vs. 80 min). Yet, for both media, kinetic limitation must be accounted for and it impacts all sorption sites, as indicated by the fraction of instantaneous sites, $f_e$, equal to zero (Table 13.8 et Table 13.9).

The experimental BTCs show that the retention of SMOC is highly significant, and that several kinds of retention mechanisms including reversible and irreversible mechanisms and also probably kinetically limited mechanisms are involve. This suggests that sorption of pesticides is much more complex than is commonly assumed. Experimental BTCs also show that the retention of SMOC might be affected by the flow pattern. Water fractionation into mobile and immobile fractions might limit the access of solutes to reactive particles and thus reduce sorption at the column scale as has been suggested by several authors (Köhne et al., 2009, for a review).

**Figure 13.4 Comparison of physical non-equilibrium (non-eq.) and chemical equilibrium (eq.) model with physical non-equilibrium and chemical non-equilibrium model fitted on SMOC experimental data in bimodal gravel and sand columns.**




### *3.3.3. Additional sorption experiments*

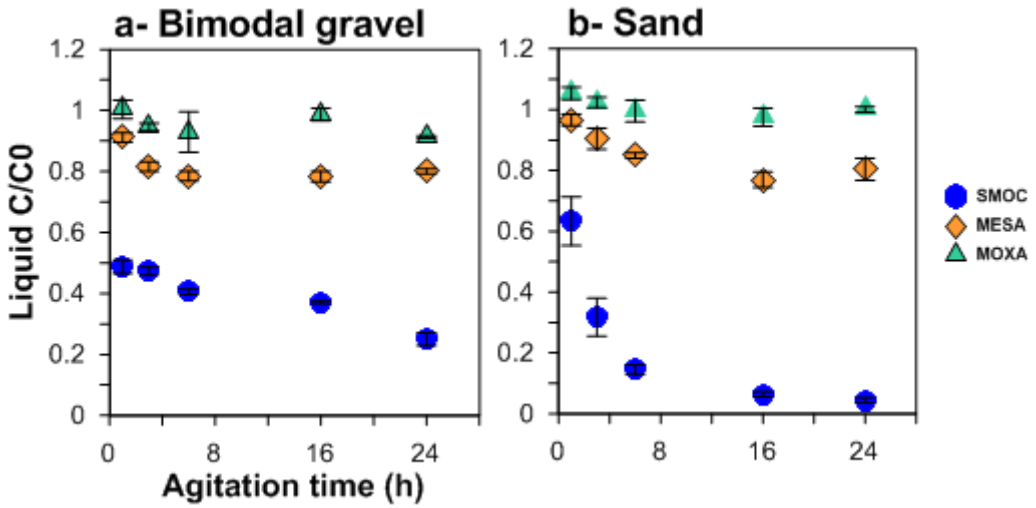
Batch sorption experiments were also carried out and the results were analyzed taking into consideration contact time and flow heterogeneity in order to ensure that the processes described by optimized modelling parameters are not only the result of the inversion procedure but correspond to plausible and likely physical and geochemical processes. Comparing parameters under static (batch)

and dynamic (column) conditions can also help us characterize retention mechanisms and their sensitivity to water flow.

### *3.3.3.1. Evidence of the impact of flow fractionation on retention mechanisms*

Batch experiments clearly show that there is very little adsorption of MESA onto the sand and the bimodal gravel particles (≤ 20 % of the initial applied concentration) (Figure 13.5). Given the uncertainty related to the analytical procedures for the determination of MOXA concentrations in the supernatant, the determination of the MOXA distribution coefficient on particles using mass balance is unreliable, but is known to be very low. MESA retention is very low in bimodal gravel and sand. Batch experiments, however, clearly show significant SMOC retention (adsorption > 70 % after 24 h of agitation).

**Figure 13.5 Adsorption kinetic of S-metolachlor (SMOC), ESA-metolachlor (MESA) and OXA-metolachlor (MOXA) on bimodal gravel (Gcm,b) [0,10]mm (a) and on sand (S-x) [0,2]mm (b). Mean concentrations analyzed in supernatants are relative to initial concentration (C/C0), i.e. 10µg $L^{-1}$ for MESA and 5µg $L^{-1}$ for SMOC and MOXA. Mean values of experimental triplicates with standard deviations.**




Desorption results show that regardless of the duration (1 to 72 h) SMOC desorption rates never exceed 0.1 %, which implies that sorption is irreversible under these experimental conditions (data not shown). The batch study therefore confirms the occurrence of irreversible mechanisms for SMOC sorption. Desorption could not be studied for MESA and MOXA due to the very low adsorption rates.

These batch results corroborate the lower adsorption of metabolites than of SMOC in sand and bimodal gravel with distribution coefficients ($K_d$) below 0.25 L $kg^{-1}$ for MESA, null for MOXA (unquantifiable), and above 1.00 L $kg^{-1}$ for SMOC (Table 13.10). These values were calculated for 180 min contact time, which is consistent with water residence times in columns (estimated to be 190 and 280 min for bimodal gravel and sand, respectively).

**Table 13.10 Distribution coefficient ($K_d$) of S-metolachlor (SMOC), ESA-metolachlor (MESA) and OXA-metolachlor (MOXA) on sand (S-x) and bimodal gravel (Gm,b) studied for an initial concentration of 5 µg $L^{-1}$ (SMOC et MOXA) and 10 µg $L^{-1}$ (MESA) after 3h of agitation. Mean and standard deviation values for triplicates.**

| | $K_d$ (L $kg^{-1}$) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | SMOC | | MESA | | MOXA | |
| S-x [0,2]mm | 2.27 | ±0.58 | 0.10 | ±0.05 | - | - |
| Gcm,b [0,10]mm | 1.09 | ±0.07 | 0.22 | ±0.03 | - | - |

The column-derived MESA and MOXA $K_d$ values are consistent with those that are batch-derived, with low values in both cases ($K_d$ < 0.25 L $kg^{-1}$) (Table 13.8, Table 13.9 et Table 13.10). MOXA adsorption is negligible on both sand and bimodal gravel with column-derived $K_d$ < 0.009 L $kg^{-1}$ and batch-derived $K_d$ not quantifiable. The very low or negligible MESA and MOXA retention on solids results in a high mobility in columns.

Concerning SMOC, column-derived $K_d$ values (about 0.3 L $kg^{-1}$ in both bimodal gravel and sand, Table 13.8 et Table 13.9) are lower than those obtained from batch sorption experiments (about 1.1 and 2.3 L $kg^{-1}$ in bimodal gravel and sand, respectively, Table 13.10). An overestimation of batch adsorption coefficients is frequently attributed to specific experimental conditions that do not reflect the fact that pesticides are transported in-situ with water flow through a porous medium in column studies (Vereecken et al., 2011; Wauchope et al., 2002). The $K_d$ obtained from column experiment and fitted with Hydrus 1D is a sorption parameter that characterizes reversible adsorption at equilibrium during the entire experiment whereas the batch-derived $K_d$ values lump both reversible and irreversible adsorption and were obtained with a 3 h contact time. Therefore, column and batch $K_d$ values are not strictly comparable because they do not quantify the same mechanisms.

Nevertheless, one order of magnitude separates column- and batch-derived $K_d$ values, which can be attributed to other hypotheses. The effect of non-equilibrium sorption, the presence of both mobile and immobile water, differences in the degree of water saturation, and the mixing conditions in batch experiments might all explain lower $K_d$ values in column experiments. The effect of time on batch and column $K_d$ values is limited in our case since values are compared for about same contact time. Consequently, the lower sorption in column experiments probably results from flow regionalization and the physical non-equilibrium that governs the physical access to reactive particles. When flow is homogeneous, it flows through all of the pores and solutes have access to all of the reactive particles. In our study, flow is heterogeneous and the solute exchange between mobile and immobile water is low (low $\alpha$ value), thus limiting access to reactive sites in contact with immobile water. Pesticides have access mainly to the reactive particles near the flow pathways, which reduces the bulk adsorption capacity at the column scale in comparison with batch experiments. This has previously been suggested to explain the decrease in the retention efficiency in the case of preferential flow for heavy

metals and nanoparticles in similar porous media (Lamy et al., 2013; Lassabatere et al., 2004; Lassabatere et al., 2007; Predelus et al., 2014).

#### *3.3.3.2. Time-dependent sorption of SMOC during transport*

SMOC retention is kinetically limited and to reach equilibrium, between 8 and 16 h for sand and more than 24 h for the bimodal gravel might be needed (Figure 13.5). At 24 h, SMOC retention is greater in the sand than in the bimodal gravel, for which equilibrium has not yet been reached. These batch results confirm the hypothesis of SMOC non-equilibrium transport fitted for columns data. SMOC adsorption on the bimodal gravel probably involves surface sorption on fine reactive particles and gravel. SMOC sorption might include both instantaneous and non-equilibrium processes that would depend on the type of sorption sites involved, i.e. instantaneous sorption on easily accessible sites and time-dependent sorption on sites with low SMOC accessibility.

In sand, the kinetic sorption parameter fitted for column ($k_{1/2}$ ~6 hours) is consistent with the kinetic process described in the batch experiment for an equilibrium obtained about 12 hours (adjustment not shown). Regarding the bimodal gravel medium, equilibrium is attained quickly under unsaturated flow ($k_{1/2}$ ~15 min) whereas batch adsorption study concludes on a larger kinetic time (equilibrium not reach after 24h). SMOC sorption on bimodal gravel seems to be faster under unsaturated-column than under batch conditions, which is counterintuitive. The well-mixed batch systems optimize contact between solids and solutions, which probably contributes to the accessibility of both near-instantaneous surface sites and time-dependent intra-porosity sites, whereas SMOC adsorption during transport in columns occurs only on accessible sites that are in contact with mobile water and thus accounts only for the kinetics of these accessible sites. For bimodal lithofacies, flow fractionation might have a real impact on SMOC sorption because of non-accessibility of some reactive sites.

These results show that batch adsorption, often studied at equilibrium and for an optimal contact between solutes and the reactive particles of the media, should be considered to be only an indication of sorption under dynamic conditions, which more accurately mimic field conditions (Vereecken et al. 2011; Wauchope et al. 2002). Consideration of agitation time and contact conditions consistent with field conditions is crucial if we wish to accurately predict pesticide transport to groundwater.

## 3.4. Conclusions and perspectives

Based on unsaturated column experiments, this study illustrates the different behavior of S-metolachlor and its two metabolites, MESA and MOXA, in the two main lithofacies of the vadose zone of a glacio-fluvial aquifer. The elution of the two metabolites is close to that of a conservative tracer with very little retention and almost no delay, whereas SMOC is significantly retained in both lithofacies and there is a significant delay. SMOC adsorption is impacted by chemical non-equilibrium

in both lithofacies columns, which is confirmed by batch experiments. This chemical non-equilibrium reduces the efficiency of SMOC sorption to reactive particles. Batch experiments also show that the irreversible sorption of SMOC in our columns experiments is not the result of very slow kinetics but rather the occurrence of irreversible mechanisms. Moreover, in columns, water is fractionated through mobile and immobile zones (MIM model), especially for the bimodal gravel lithofacies. There is little transport of solutes between these two zones, which limits diffusion processes towards immobile water and thus enables SMOC adsorption only onto reactive particles in contact with mobile water, which reduces the global efficiency of retention at the column scale. However, the high sorption of SMOC during transport in both lithofacies was unexpected since these solids have notably low organic carbon content. More studies are needed to characterize the mineral and geochemical compositions of these aquifer solids and to determine what sorption mechanisms are involved. For MESA and MOXA, the situation is clearer – the solids are very slightly reactive and do not offer significant potential for their retention, as confirmed by the very low adsorption measured in batch experiments.

These experiments are among the first to assess the transport of SMOC and two of its metabolites in geological materials. If the three molecules are assumed to be present at the bottom of the soil layer and that no degradation occurs in the geological solids of the unsaturated zone, metabolites are assumed to reach groundwater more rapidly than SMOC and with little delay compared to water because of their very high mobility. On the other hand, SMOC should be retained in the porous media, which would slow down its transport to groundwater, despite the concomitancy of both physical and chemical non-equilibria. In order to determine the time needed for S-metolachlor to reach the water table, we need to better understand the retention processes involved, their kinetics, and the water flow pattern, which governs pesticide access to sorption sites.

A better understanding of the reactivity of geological vadose zone solids and of possible interactions between minerals and pesticides would enable us to better understand how contamination, transported by infiltrating water, might be reduced or delayed and thus to evaluate the appearance and persistence of aquifer contamination. This study is a first step toward this objective and among the first to characterize pesticide transport in lithofacies from the vadose zone. The results are based on column experiments in which the vadose zone solids packed with no conservation of structure. This experimental approach simplifies flow in porous media and enables us to focus on the reactions occurring during transport, notably by identifying the chemical kinetics associated with adsorption. These results should be taken into consideration for undisturbed porous media reflecting in-situ conditions where preferential flow can occur and impact water flow and solute transport.

# *Chapitre 14. Le glyphosate et l'AMPA : molécules fortement retenues dans les matériaux du dépôt fluvio-glaciaire*

Le transport du glyphosate et de l'AMPA en colonne est étudié dans ce chapitre. L'étude en colonne n'a pas été menée pour le S-x. Dans la colonne de gravier bimodal, les résultats de percolation mettent en évidence de très faibles concentrations en sortie, inférieures à 1% et 0.1% des valeurs appliquées pour l'AMPA et le glyphosate respectivement, traduisant l'existence d'une forte rétention des deux molécules dans les colonnes. Celle-ci est due conjointement à une forte adsorption et une très faible désorption du glyphosate et de l'AMPA dans la colonne. Ce processus de sorption est potentiellement concomitant à un processus de dégradation des molécules comme il a été mis en évidence dans des expériences en batch pour le glyphosate. Au vu des très faibles masses récupérées en sortie de colonne et des courbes d'élution incomplètes, la modélisation entreprise sous Hydrus ne constitue qu'une indication des processus engagés dans le transport réactif du glyphosate et de l'AMPA en colonne non-saturée, ce qui ne permet pas d'estimer fiablement des paramètres de rétention.

# *1. Transport réactif dans la colonne de gravier bimodal*

Du fait des fortes adsorptions du glyphosate et de l'AMPA sur les solides fluvio-glaciaires, observées en batch, l'expérimentation en colonne a été dimensionnée pour des grands volumes percolés, ici 18 V/V0 qui correspondent environ à 3 jours de percolation.

## 1.1. Analyse des courbes d'élution du glyphosate et de l'AMPA

Alors qu'en entrée de colonne les concentrations en glyphosate et en AMPA sont élevées (chaque molécule est injectée à une concentration de 1 mg $L^{-1}$), les concentrations dosées en sortie de colonne dans les percolats sont très faibles et comprises entre 100 et 8000 ng $L^{-1}$ pour l'AMPA et 50 et 700 ng $L^{-1}$ pour le glyphosate. Elles représentent moins de 1% et 0.1% des concentrations appliquées pour l'AMPA et le glyphosate respectivement (Figure 14.1).

Dans une étude sur le transport du glyphosate dans des colonnes de matériaux glaciaires de granulométrie entre 0 et 8mm soumis à des apports d'eau mimant des précipitations, les concentrations en glyphosate dosées dans les percolats sont très faibles et comparables à celles dosées dans les percolats de la colonne Gcm,b, avec des valeurs inférieures à 1% des quantités initiales 6 jours après l'application (Strange-Hansen et al. 2004). Ces auteurs ont reproduit l'essai sur un sol sableux pour lequel aucune concentration en glyphosate n'a pu être dosée dans les percolats. A notre connaissance, cette étude est la seule étude disponible portant sur le transport du glyphosate dans des colonnes de solides géologiques.

Les études sur le transport du glyphosate à travers des colonnes de sol sont plus fournies et rapportent de très faibles mobilités de la molécule. En effet, dans des colonnes de sol soumises à des précipitations simulées, de très faibles concentrations ont été dosées dans les percolats : entre 0.1 et 1% des quantités appliquées pour certaines études (Okada et al. 2016 ; Napoli et al. 2015 ; Al Rajab et al. 2008) et entre 0.001 et 0.2% des quantités appliquées pour d'autres (Bergström et al. 2011 ; Landry et al. 2005 ; Dousset et al. 2004) qui correspondent aux valeurs mesurées dans les percolats de la colonne Gcm,b (Figure 14.1). Ces différentes études ont été menées sur des durées très variables allant d'une dizaine de jours (Okada et al. 2016 ; Dousset et al. 2004) à 1 an (Al Rajab et al. 2008 ; Landry et al. 2005) et jusqu'à 3 ans et plus (Napoli et al. 2015 ; Bergrström et al. 2011). Zhao et al. (2009) ne reportent quant à eux aucun transfert du glyphosate dans les percolats de colonnes de sol argilo-limoneux après 30 V/V0 percolés. Ces très faibles transferts de la molécule dans les colonnes de sols sont dus à la fois à de fortes adsorptions de la molécule mais aussi à une dégradation du glyphosate en AMPA qui est dosée dans les percolats (Okada et al. 2016 ; Napoli et al. 2015 ; Bergström et al. 2011 ; Al Rajab et al. 2008 ; Landry et al. 2005 ; Dousset et al. 2004). Les concentrations en AMPA sont

parfois supérieures à celles de sa molécule mère mais inférieures à 1% des quantités initiales en glyphosate (Napoli et al. 2015 ; Landry et al. 2005 ; Dousset et al. 2004).

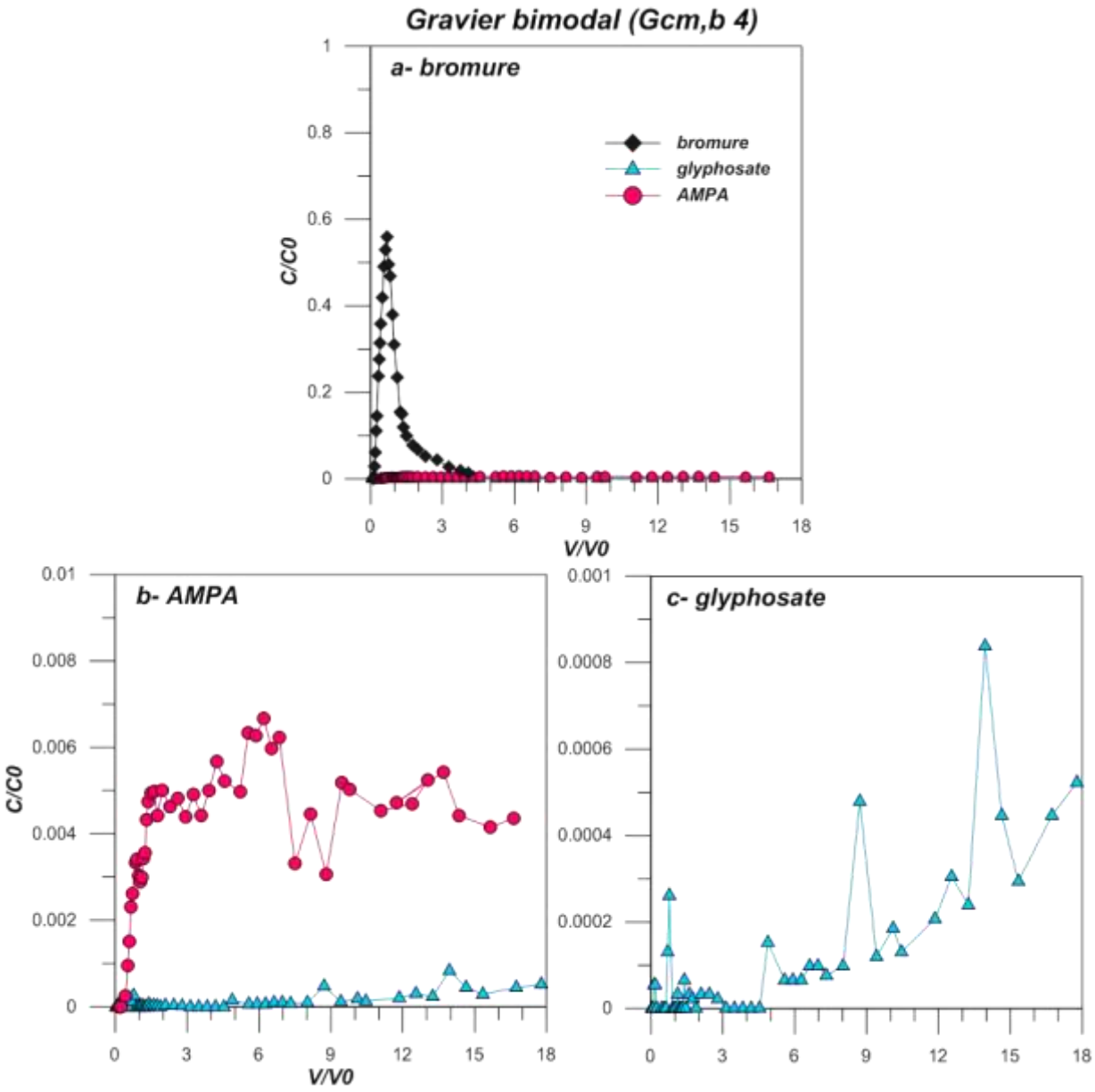



**Figure 14.1 Courbes d'élution du bromure (a), de l'AMPA (b), et du glyphosate (c) dans une colonne de gravier bimodal (Gcm,b 4). Les échelles en ordonnées sont différentes d'un graphe à l'autre.**

Les courbes d'élution du glyphosate et de l'AMPA obtenues pour le Gcm,b présentent des variations irrégulières des concentrations (Figure 14.1b et c). La courbe d'élution de l'AMPA est caractérisée par une augmentation rapide des concentrations entre 0.5 et 2 V/V0 puis par une partie plus stable où les concentrations évoluent autour de 0.005 C/C0 jusqu'à la fin de la percolation avec quelques oscillations (Figure 14.1b). Ces oscillations du signal se manifestent par des pics de concentrations à 0.7, 4, 6, 8, 10 et 14 V/V0 et par un creux marqué à 7 V/V0. Dans le cas du glyphosate, les concentrations augmentent sur l'ensemble de la durée de la percolation (Figure 14.1c). La courbe d'élution présente des oscillations de concentrations avec des pics très marqués à 0.7, 5, 9 et 14 V/V0.

Que ce soit pour la courbe d'élution du glyphosate ou de l'AMPA, ces oscillations ne sont pas attribuables aux incertitudes analytiques de dosage et sont donc révélatrices de processus lors du transport.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ces pics de concentration. La première est liée à une possible variation de la vitesse d'écoulement dans la colonne. Les conditions de non-saturation dans lesquelles les colonnes sont étudiées peuvent induire une faible variation de la vitesse d'écoulement qui perturberait le signal d'élution des pesticides à très faibles concentrations. Cet argument est cependant peu probable puisque le débit en sortie de colonne est suivi en continu de manière très précise et ne présente pas de variations (Annexe- Figure C.3).

La deuxième hypothèse est liée à la possible présence de colloïdes dans les percolats malgré leur filtration à 0.2µm avant analyse des concentrations. Des particules de taille nanométrique pourraient subsister en suspension et sur lesquelles le glyphosate et l'AMPA pourraient être adsorbés et transportés dans la colonne. Le glyphosate pourrait en effet être transporté sous sa forme dissoute ou liée aux particules colloïdales comme cela a été démontré dans les sols (Aparicio et al. 2013; Coupe et al. 2012 ; Kjaer et al. 2011). Le mécanisme d'adsorption de l'AMPA étant similaire à celui du glyphosate via leur groupement phosphonate, l'AMPA pourrait aussi être transporté en colonne par ces deux mécanismes. Les expérimentations en batch ont montré que les fines collées au graviers du Gcm,b]2,10]mm sont très réactives et participent grandement à l'adsorption des molécules (cf. Chapitre 12 §1.3). Une partie de ces fines est constitué d'encroûtements ferrugineux fortement liés à la surface des graviers mais qui sont susceptibles d'être décollés au fur-et-à-mesure de l'élution en colonne. Les pics de concentration en glyphosate et en AMPA pourraient correspondre à des percolats pour lesquels le glyphosate et l'AMPA ont été transportés sous forme particulaire en plus du transport dissous. Cette hypothèse est supportée par la présence simultanée de pics de concentrations à 0.7 et 14 V/V0 sur les courbes d'élution du glyphosate et de l'AMPA qui traduisent l'impact d'un même mécanisme sur le transport des deux molécules.

Par ailleurs, il est probable qu'une dégradation du glyphosate en AMPA puisse s'opérer dans la colonne puisqu'elle est supposée intervenir dans les adsorptions mesurées en batchs pour des temps comparables. Dans le cas d'une éventuelle dégradation de la molécule, il ne serait pas possible de discriminer dans les surnageants la part de l'AMPA potentiellement créée par dégradation du glyphosate, de celle apportée en sommet de colonne. La dégradation du glyphosate et de l'AMPA pourrait entraîner la formation de phosphates (Li et al. 2015) qu'il pourrait être possible de doser en solution. Or, les phosphates s'adsorbent aussi sur les matériaux fluvio-glaciaires (cf Chapitre 10 § 2.1.2.) et par conséquent le lien entre la concentration en phosphates qui pourrait être quantifiée dans les percolats et la dégradation du glyphosate ou de l'AMPA n'est pas évident à établir.

L'élément essentiel qui ressort de la description des courbes d'élution est que le glyphosate et l'AMPA sont sujets à un fort mécanisme de rétention dans la colonne de gravier bimodal lié à une adsorption peu ou pas réversible des deux molécules, mais qui peut aussi intégrer une composante de dégradation sans doute très minoritaire comparativement à l'adsorption contribuant à limiter les concentrations dans les percolats.

## 1.2. Modélisation du transport réactif du glyphosate et de l'AMPA

### *1.2.1. Méthodologie appliquée*

Le calcul des bilans de masse et facteurs de retard du glyphosate et de l'AMPA ne peuvent être effectués dans la mesure où les courbes d'élution ne sont pas complètes. Le temps nécessaire à l'obtention d'une courbe complète, i.e. avec un retour à une concentration nulle, est certainement très long.

La modélisation du transport réactif du glyphosate et de l'AMPA a été entreprise sur les données acquises expérimentalement qui correspondent donc à la partie initiale de la courbe d'élution. Un ajustement précis et représentatif du transport réactif sur une plus grande durée d'étude est par conséquent difficile à obtenir. Les résultats présentés dans la suite valent pour les volumes d'eau percolés et ne sont donc pas à considérer comme des solutions uniques du transport réactif du glyphosate et de l'AMPA. Aussi, plus que l'interprétation *in fine* des paramètres de rétention obtenus (distribution des sites d'adsorption, cinétique chimique et rétention irréversible), les processus de rétention du glyphosate et de l'AMPA doivent être regardés dans leur globalité, les solutions obtenues n'étant pas uniques.

La modélisation sous Hydrus 1D est basée sur les paramètres hydrodispersifs du modèle MIM calé sur les données d'élution du bromure (Gcm,b 4) détaillés dans le Chapitre 12 § 0. La modélisation du transport réactif a été effectuée pour deux cas : premièrement, le cas d'un non-équilibre chimique, pressenti comme réaliste au vue de l'allure des courbes d'élution et des cinétiques d'adsorption observées en batch (cf Chapitre 10 § 2.1.), et deuxièmement, pour le cas d'un équilibre chimique. Pour chaque molécule, le meilleur ajustement obtenu dans la colonne de gravier bimodal est présenté dans la suite.

### *1.2.2. Résultats de modélisation et interprétations*

L'implémentation d'une cinétique chimique améliore fortement la qualité d'ajustement du modèle, graphiquement (Figure 14.2) et statistiquement par l'augmentation de la valeur du $R^2$ (de 0.300 à 0.735, et de 0.664 à 0.682 pour l'AMPA et le glyphosate respectivement) et la diminution de la valeur du RMSE (de 0.280 à 0.082, et de 0.087 à 0.08 pour l'AMPA et le glyphosate respectivement) (Table 14.1). Un modèle de transport à l'équilibre chimique n'est pas adapté pour d'écrire l'élution du

glyphosate et de l'AMPA (Figure 14.2). La qualité d'ajustement du modèle de transport avec un non-équilibre chimique demeure toutefois limitée en raison de la dispersion des points expérimentaux. Les points les plus dispersés de la répartition globale des données expérimentales présentent des écarts plus grands au modèle et donc entraînent une augmentation de la valeur du RMSE et une diminution de la valeur du $R^2$. L'ajustement optimal obtenu (Table 14.1) n'est pas sensible aux oscillations de concentrations observées expérimentalement et lisse ces variations (Figure 14.2). Aussi, cette modélisation permet de décrire qualitativement les mécanismes impliqués dans le transport du glyphosate et de l'AMPA plutôt que quantitativement.

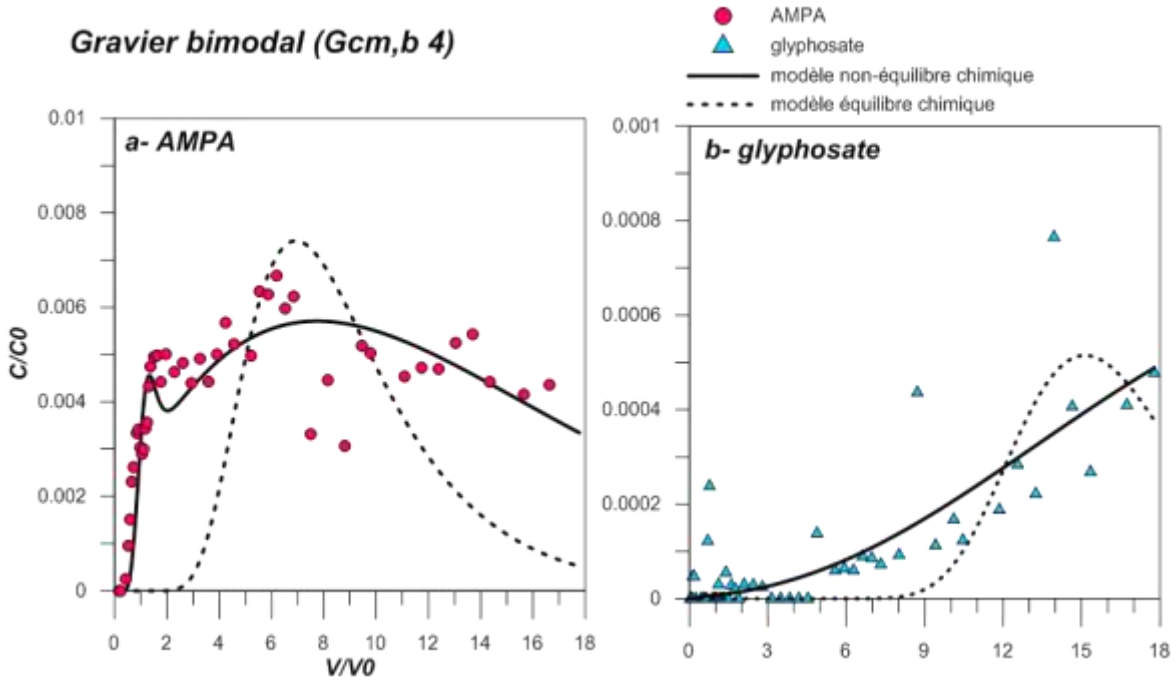



**Figure 14.2 Ajustement d'un modèle de transport réactif de l'AMPA (a) et du glyphosate (b) à l'équilibre chimique ou non dans la colonne de gravier bimodal (Gcm,b 4)**

Le fort déficit en masse observé en sortie de colonne dans les percolats est ajusté par un terme puits dans la modélisation ($\mu_1$) qui traduit la présence d'interactions irréversibles entre le glyphosate ou l'AMPA et les solides dans la colonne, comme cela a été effectué au préalable pour le S-métolachlore (Chapitre 13 § 0). Dans le cas du glyphosate et de l'AMPA, le paramètre $\mu_1$ représente un processus global de dissipation des molécules en colonne qui s'exprime expérimentalement par une sorption irréversible (ou peu réversible) et potentiellement aussi une dégradation. Les taux de dissipation sont dans le même ordre de grandeur ($10^{-4}$ $min^{-1}$) pour le glyphosate et l'AMPA. Bien que l'interprétation des résultats de modélisation ne puisse être réalisée quantitativement pour un paramètre (problème de non-unicité de solution), les résultats montrent un $K_d$ plus élevé pour le glyphosate que pour l'AMPA en cohérence avec de plus faibles concentrations dosées en sortie de colonne pour le glyphosate que pour l'AMPA. Par conséquent, l'adsorption (et/ou dégradation) du glyphosate est probablement plus

élevée que celle de l'AMPA dans la colonne de gravier bimodal, en cohérence avec les résultats obtenus dans les adsorptions en batch avec des $K_{d\text{-}1\ mg/L}$ supérieurs à 300 L $kg^{-1}$ pour le glyphosate et inférieurs à 35 L $kg^{-1}$ sur le Gcm,b [0,2] et ]2,10]mm (Partie D Table 13.1).

| | ***AMPA*** | | ***Glyphosate*** | |
|---|---|---|---|---|
| Modèle | Non-équilibre physique | Non-équilibre physique et chimique | Non-équilibre physique | Non-équilibre physique et chimique |
| ***Paramètres hydrodispersifs*** | | | | |
| $\theta$ | 0.217 | 0.217 | 0.217 | 0.217 |
| $\theta_{is}$ | 0.029 | 0.029 | 0.029 | 0.029 |
| $\theta_{hydrus}$ | 0.189 | 0.189 | 0.189 | 0.189 |
| $\theta_{m}$ | 0.087 | 0.087 | 0.087 | 0.087 |
| $\theta_{im}$ | 0.102 | 0.102 | 0.102 | 0.102 |
| $f_{is}$ (%) | **13** | **13** | **13** | **13** |
| $f_{m}$ (%) | **40** | **40** | **40** | **40** |
| $f_{im}$ (%) | **46** | **46** | **46** | **46** |
| α ($min^{-1}$) | **0.001** | **0.001** | **0.001** | **0.001** |
| λ (cm) | **3.0** | **3.0** | **3.0** | **3.0** |
| ***Distribution des sites*** | | | | |
| $f_{s}$ (%) | 76 | 16 | 13.5 | 1 |
| $f_{e}$ (%) | - | 7 | - | 1 |
| ***Isothermes*** | | | | |
| **$K_d$ (L $kg^{-1}$)** | **1.6** | **22.8** | **27** | **78** |
| β (-) | 1 | 1 | 1 | 1 |
| η (-) | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ***Cinétique chimique*** | | | | |
| ω ($min^{-1}$) | - | $1.6\ 10^{-3}$ | - | $1.7\ 10^{-3}$ |
| $k_{1/2}$ (min) | - | 435 | - | 402 |
| ***Dissipation (rétention irréversible et dégradation)*** | | | | |
| $\mu_1$ ($min^{-1}$) | $9.8\ 10^{-4}$ | $2.28\ 10^{-4}$ | $7.6\ 10^{-4}$ | $2.0\ 10^{-4}$ |
| ***Qualité de l'ajustement*** | | | | |
| RMSE | 0.280 | 0.082 | 0.087 | 0.080 |
| $R^2$ | 0.300 | 0.735 | 0.664 | 0.682 |

**Table 14.1 Paramètres hydrodispersifs et de rétention de l'AMPA et du glyphosate dans la colonne non-saturée de gravier bimodale (Gcm,b 4) estimés par la modélisation (Hydrus 1D)**

Le transport du glyphosate et de l'AMPA dans la colonne de gravier bimodal a été modélisé pour des volumes percolés supérieurs à ceux étudiés expérimentalement. Cette étape a été réalisée par modélisation directe sous Hydrus 1 D à partir des paramètres hydrodispersifs et de rétention estimés et décrits dans la Table 14.1. D'après le modèle de transport théorique (établi pour les points expérimentaux entre 0 et 18 V/V0), la courbe d'élution de l'AMPA serait complète après percolation

de 80 V/V0 et celle du glyphosate après 120 V/V0 (Figure 14.3). La durée d'expérimentation nécessaire à la percolation de ces volumes atteindrait 14 jours pour l'AMPA et 20 jours pour le glyphosate. Pour ces temps expérimentaux, il n'est pas garanti que le régime d'écoulement puisse être maintenu permanent dans les présentes conditions de non-saturation. D'autre part, la prise en compte et la caractérisation des processus de dégradation du glyphosate et de l'AMPA seraient indispensables à cette échelle de temps. La modélisation réactive du glyphosate et de l'AMPA doit donc être envisagée en imaginant un autre protocole expérimental incluant la mesure de très faibles concentrations, et en construisant un modèle de transport avec plus de fonctionnalités qui décrivent plus de processus dont la dégradation.

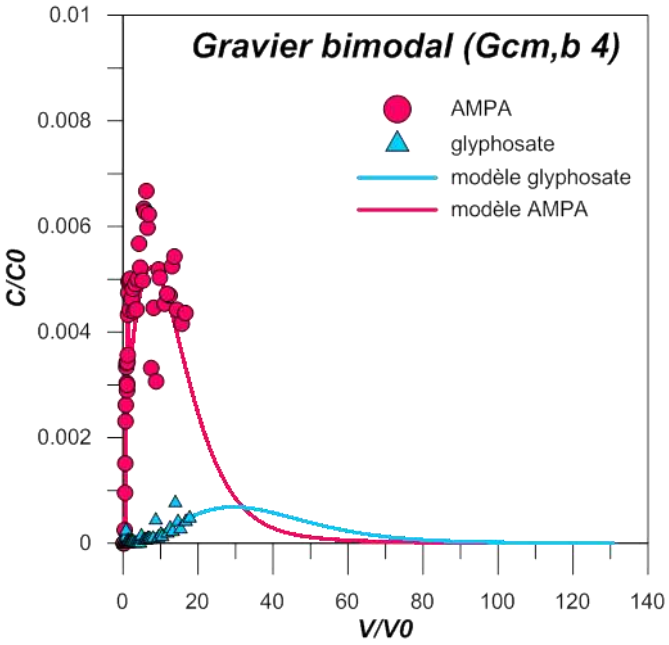



**Figure 14.3 Simulation numérique des courbes complètes d'élution du glyphosate et de l'AMPA dans la colonne de gravier bimodal (Gcm,b 4).**

## 2. *Faible réversibilité de l'adsorption du glyphosate et de l'AMPA sur les solides de la zone non saturée*

Les très faibles concentrations éluées en sortie de colonne laissent supposer que les fortes adsorptions du glyphosate et de l'AMPA sur les solides sont peu réversibles. La réversibilité de l'adsorption a été étudiée par le biais d'expérimentations complémentaires de désorption en batch, comme cela a été fait pour le S-métolachlore et ses métabolites (Chapitre 13 §3.2.6.).

## 2.1. Méthodologie d'étude de la désorption

Bien que l'étude en colonne n'ait été réalisée que dans le gravier bimodal, la désorption en batch a été menée pour les deux solides fluvio-glaciaires : sur les fractions [0,2] et ]2,10]mm du gravier bimodal (Gcm,b) et sur la fraction entière [0,2]mm du sable (S-x). La désorption du glyphosate et de l'AMPA est étudiée dans des batchs séparés pour chaque molécule puisqu'il est supposé une dégradation du glyphosate en AMPA. L'étape préliminaire d'adsorption est réalisée sur une période de 3h, proche du temps de résidence théorique en colonne ($\tau_s$) (environ 200 et 280 min dans les colonnes de Gcm,b et de S-x respectivement, Table 12.5), à partir d'une solution de glyphosate ou d'AMPA (concentration 1 mg $L^{-1}$) en agitation avec les solides fluvio-glaciaires (L/S 5, triplicat). Après récupération du surnageant et remplacement par un volume égal de solution de $CaCl_2$ (0.01M), la désorption est étudiée entre 0.5 et 48h d'agitation. Chaque temps de désorption est étudié dans un tube. L'expérience est menée en triplicat.

La masse de glyphosate ou d'AMPA désorbée au temps $t_i$ est calculée par la différence de masse entre la concentration dans le surnageant après la phase d'adsorption (et avant la phase de désorption) et la concentration dans le surnageant au temps t.

## 2.2. Résultats et interprétations

Les cinétiques de désorption de l'AMPA sont présentées en Figure 14.4. Sur le sable, la désorption de l'AMPA atteint un maximum après 24h d'agitation avec une valeur de 25%. Entre 24 et 48h, le pourcentage de désorption diminue légèrement (23% désorbés en moyenne à 48h). Sur le Gcm,b [0,2]mm, un pic de désorption est observé à 0.5h (24% désorbés en moyenne) puis la courbe diminue à 2h à une valeur moyenne de 17% constante jusqu'à 16h. Après une légère augmentation à 24h (valeur moyenne de 20%), la désorption diminue jusqu'à 15% à 48h. Sur le Gcm,b ]2,10]mm, la désorption de l'AMPA augmente rapidement dans les 2 premières heures (15% désorbés en moyenne) puis oscille entre 7 et 12% entre 4 et 48h.

Globalement, dans le sable, la désorption de l'AMPA augmente au cours du temps et se stabilise après 24h. Sur les deux fractions du gravier bimodal, la cinétique de désorption est peu comparable avec celle décrite pour le sable. La désorption de l'AMPA semblerait atteindre un pic dans les premières heures puis finirait par diminuer pour les temps plus longs. Cette diminution pourrait être liée à une dégradation de la molécule au cours du temps et/ou à une réadsorption de la molécule au cours du temps. Ces deux hypothèses sont confortées par les faibles écarts types autour des valeurs moyennes dans le gravier bimodal [0,2]mm qui témoignent de la significativité des variations entre chaque temps. Cependant, dans la fraction grossière du bimodal, les écarts types sont plus grands, et il est donc plus complexe de conclure sur l'existence d'une dégradation et ou d'une réadsorption de

l'AMPA au cours de l'agitation. Les variations de désorption entre 2 et 48h peuvent être regroupées dans un même intervalle en tenant compte des écarts types et pas seulement de la valeur moyenne.

Le résultat majeur de cette étude est que l'AMPA présente une capacité de désorption faible à modérée (8 à 25% en moyenne) sur les fractions fines [0,2]mm du sable (S-x) et du gravier bimodal (Gcm,b), et plus faible sur la fraction grossière ]2,10]mm du gravier bimodal (Gcm,b) (8 à 15% en moyenne). A notre connaissance, aucune étude sur la désorption de l'AMPA en batch n'est référencée ne permettant pas de confronter nos résultats avec d'autres valeurs.

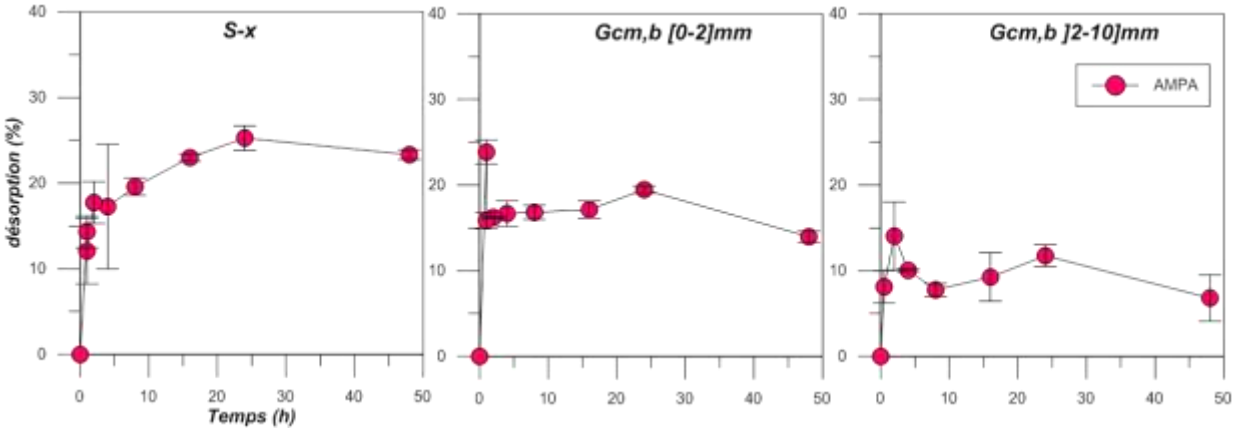



**Figure 14.4 Cinétiques de désorption en batch de l'AMPA des solides fluvio-glaciaires : sable (S-x) et gravier bimodal (Gcm,b [0,2]mm et ]2,10]mm). La concentration dosée dans le surnageant des batchs est exprimée en fonction de la concentration adsorbée sur les solides avant désorption.**

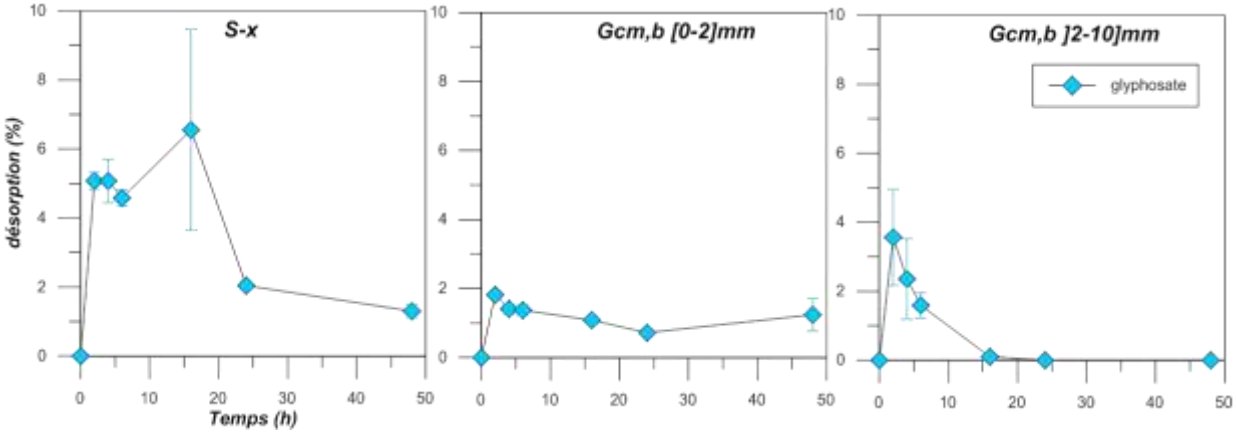



**Figure 14.5 Cinétiques de désorption en batch du glyphosate des solides fluvio-glaciaires : sable (S-x) et gravier bimodal (Gcm,b [0,2]mm et ]2,10]mm). La concentration dosée dans le surnageant des batchs est exprimée en fonction de la concentration adsorbée sur les solides avant désorption.**

Les résultats de désorption du glyphosate contrastent avec ceux de l'AMPA. Pour les trois échantillons, le maximum de désorption est atteint rapidement sur les deux fractions du gravier bimodal (2h) et au bout de 16h dans le sable (Figure 14.5). Les taux désorbés sont très faibles et représentent moins de 10% et 5% des quantités adsorbées dans le sable et dans le gravier bimodal respectivement. Ces pourcentages de désorption sont dans la gamme de valeurs rapportées dans de

précédentes études sur les sols, avec des pourcentages de désorption compris entre 5 et 25% des quantités adsorbées (Al Rajab et al. 2008 ; Sorensen et al. 2006) et sur des matériaux prélevés au-delà de 5m de profondeur dans la zone non saturée avec des pourcentages de désorption inférieurs à 5% (Sorensen et al. 2006). L'allure générale des trois courbes révèle une diminution de la désorption du glyphosate après la valeur maximale, qui atteint même la valeur de 0 dans la fraction ]2,10]mm du gravier bimodal, laissant supposer l'existence d'une ré-adsorption de la molécule aux temps les plus longs et/ou une dégradation de la molécule dans les surnageants. La présence de fines à la surface des graviers entraînent de plus fortes adsorptions du glyphosate sur le Gcm,b ]2,10]mm que sur le S-x ou le Gcm,b [0,2]mm ($K_{d\text{- }1mg/L}$ respectivement de 2466, 118 et 368 L $kg^{-1}$, Table 11.7), la réadsorption du glyphosate sur cette fraction serait plus forte que celle sur le S-x ou Gcm,b [0,2]mm. Il est alors possible qu'une combinaison de ce mécanisme avec une éventuelle dégradation du glyphosate en AMPA au cours du temps soit à l'origine de la plus forte diminution des valeurs de désorption pour les temps supérieurs à 16h sur le Gcm,b ]2,10]mm.

Dans la Partie D, l'étude de la cinétique d'adsorption du glyphosate sur le S-x, le Gcm,b [0,2]mm et le Gcm,b ]2,10]mm a révélé un possible mécanisme de dégradation du glyphosate en AMPA (Figures 10.3 à 10.5). Dans les surnageants de désorption du glyphosate, des concentrations en AMPA ont été dosées bien qu'initialement seul le glyphosate ait été introduit dans les batchs (Figure 14.5). Les concentrations en AMPA et en glyphosate dosées dans les surnageants de désorption sont rapportées à la concentration initiale de glyphosate apportée pour le dopage des échantillons (1 mg $L^{-1}$). Les concentrations massiques ont été converties en concentrations molaires pour le calcul du rapport concentration désorbée / concentration initiale en glyphosate.

Ainsi, les concentrations molaires en AMPA dosées dans les surnageants de désorption représentent en moyenne entre 1 et 4% de la concentration molaire initiale en glyphosate, alors que les concentrations en glyphosate entre 0 et 6%. Les concentrations molaires moyennes en AMPA sont supérieures à celle du glyphosate à partir de 24h pour le sable, 2h pour la fraction fine du gravier bimodal et 16h pour la fraction grossière. L'AMPA s'adsorbant sur les dépôts fluvio-glaciaires, l'établissement d'un taux de dégradation du glyphosate en AMPA au cours de la désorption n'est pas possible. Les concentrations dosées dans les surnageants ne constitueraient qu'une valeur minimale des quantités d'AMPA formées par dégradation du glyphosate. D'autre part, il n'est pas possible de déterminer si l'AMPA a été formé seulement pendant la phase de désorption du glyphosate ou aussi pendant la phase d'adsorption du glyphosate. Dans ce dernier cas, les concentrations en AMPA mesurées dans les surnageants proviendraient aussi de la désorption de l'AMPA des solides et pas seulement de la dégradation du glyphosate au cours de sa désorption. Quoiqu'il en soit, rapportées à la concentration initiale en glyphosate, ces concentrations en glyphosate et en AMPA dans les surnageants de désorption sont très

faibles. La désorption du glyphosate est donc très faible car la molécule est adsorbée de façon très peu réversible, et aussi potentiellement car le glyphosate se dégraderait en AMPA.

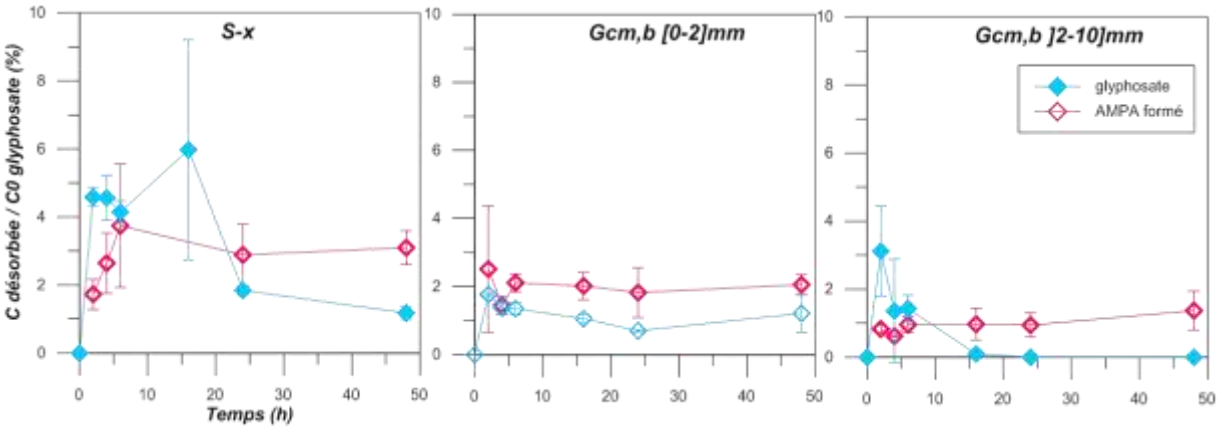



**Figure 14.6 Désorption du glyphosate : suivi des concentrations molaires en glyphosate et en AMPA formé dans les surnageants des batchs. Les concentrations dosées (C désorbée) sont exprimées en pourcentage de la concentration initiale en glyphosate introduite dans les batchs avant l'adsorption et la désorption (C0 glyphosate).**

Ces résultats obtenus en colonne et par des batchs complémentaires permettent de préciser les processus mis en œuvre lors du transport du glyphosate et de l'AMPA dans la colonne de Gcm,b. L'adsorption des deux molécules sur les solides revêt un caractère peu réversible, avec des adsorptions plus fortes pour le glyphosate que pour l'AMPA, comme préalablement observé en batch ($K_{d\ 1\ mg/L} > 300$ L $kg^{-1}$ et $< 35$ L $kg^{-1}$ sur le Gcm,b [0,2] et ]2,10]mm, respectivement). Une éventuelle dégradation du glyphosate en AMPA est supposée au cours de l'élution en colonne qui contribuerait à la dissipation de la molécule. Aussi, les concentrations en AMPA en sortie de colonne pourraient être dues à la désorption de la molécule en elle-même, mais aussi probablement au pool d'AMPA formé par dégradation du glyphosate.

## *Bilan des transports contrastés des pesticides*

Dans cette partie, le transport des pesticides et des métabolites a été abordé expérimentalement en colonnes non-saturées remaniées à partir des matériaux fluvioglaciaires Gcm,b et S-x. Cette approche permet de mettre en évidence des effets/impacts contrastés entre les processus d'écoulement et les processus de rétention au sein de la colonne en fonction des molécules et des solides fluvio-glaciaires. Les implications de ces différents processus dans le transport non-réactif de l'ESA-métolachlore et de l'OXA-métolachlore, et du transport réactif du S-métolachlore, du glyphosate et de l'AMPA sont résumées dans deux schémas bilan sur lesquels se fonde la discussion qui suit (Figure 14.7a et b).

### *Fonctionnement hydrodynamique des colonnes Gcm,b et S-x*

L'écoulement de l'eau dans les colonnes non-saturées est régi par les propriétés hydrodispersives du milieu qui, dans notre étude, sont étudiées par l'élution des bromures et décrites par un modèle de fractionnement de l'eau en deux régions d'eau mobile et immobile. L'étude en colonnes non saturées et en régime permanent montre des temps de séjour des bromures plus longs dans les colonnes de sable (S-x [0,2]mm) que dans les colonnes de gravier bimodal (Gcm,b [0,10]mm) (en moyenne supérieur de 40%) avec une fraction d'eau mobile plus élevée dans le sable (en moyenne 64%) que dans le gravier bimodal (en moyenne 36%). Le fractionnement de l'eau est nettement plus marqué dans le gravier bimodal avec très peu d'échanges par diffusion réalisés entre les zones d'eau mobile et d'eau immobile. Le temps cinétique d'échange entre ces deux zones est en effet trop élevé par rapport au temps moyen convectif dans la colonne. Dans les colonnes de S-x, les échanges entre les zones d'eau mobile et immobile se font rapidement au regard du temps moyen convectif des solutés. Les différences d'écoulement observées entre les 2 solides fluvio-glaciaires gouvernent l'accès aux sites d'adsorption pour les molécules réactives, plus restreint dans le gravier bimodal, et impactent les temps de contact disponibles pour les interactions entre les pesticides et/ou métabolites et les solides. En effet, dans le gravier bimodal, les sites d'adsorption au contact de l'eau immobile sont peu accessibles aux solutés car les échanges entre l'eau mobile et l'eau immobile sont limités.

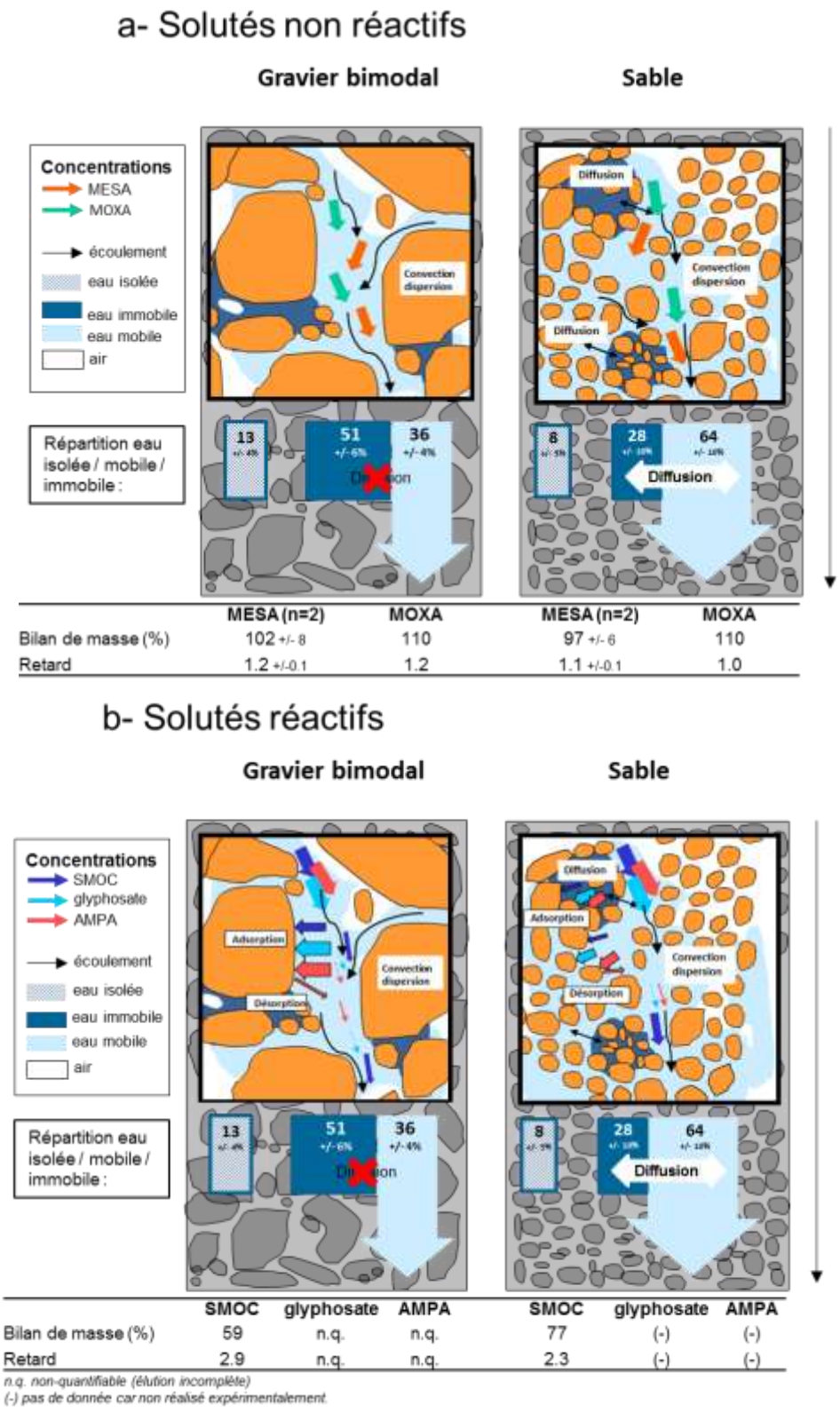



**Figure 14.7 Schéma bilan du transport a) non-réactif de l'ESA-métolachlore (MESA) et de l'OXA-métolachlore (MOXA) , et b) réactif du glyphosate, de l'AMPA et du S-métolachlore (SMOC) dans les colonnes de Gcm,b [0,10]mm et de S-x en conditions de non-saturation en eau. La taille des flèches des solutés réactifs est schématiquement représentative des concentrations ou de l'importance des processus.**

## *Transport des pesticides et des métabolites*

Dans les colonnes des deux matériaux, les métabolites ESA-métolachlore et OXA-métolachlore ont un comportement analogue au traceur de l'eau, le bromure. Les bilans de masse sont très proches de 100% et indiquent une sortie complète des deux métabolites des colonnes de gravier bimodal et de sable. Dans la colonne de S-x, les facteurs de retard sont égaux à 1 traduisant une absence d'interactions entre le MESA, le MOXA et les solides. Néanmoins, dans la colonne de Gcm,b, les valeurs des facteurs de retard sont légèrement supérieures à 1 (1.2 ± 0.1 pour le MESA et 1.2 pour le MOXA). Ils pourraient indiquer une éventuelle adsorption du MESA et du MOXA au cours de leur injection dans la colonne suivie rapidement par une phase de complète désorption lors du « lavage » de la colonne par la solution neutre. Globalement, le MESA et le MOXA sont très peu retardés dans les colonnes par rapport au bromure et se comportent de ce fait comme un traceur de l'eau.

Quant à l'élution de la molécule mère, sa sortie est largement retardée dans les deux matériaux avec des facteurs de retard de 2.9 et 2.3 dans les colonnes de Gcm,b et de S-x, respectivement. Les bilans de masse du S-métolachlore sont déficitaires dans les deux solides, avec des valeurs de 59 et 77% dans les colonnes de Gcm,b et de S-x respectivement, traduisant une rétention dans les colonnes et une sortie incomplète de la molécule aux volumes d'eau percolés (7 V/V0). La dégradation de la molécule mère est supposée nulle au pas de temps opéré ; ce bilan de masse déficitaire du S-métolachlore n'est alors ici attribuable qu'aux seuls processus de rétention irréversibles ou lentement réversibles dans la colonne. Dans les colonnes de Gcm,b [0,10]mm et S-x, l'ordre d'adsorption du S-métolachlore et de ses métabolites ESA et OXA est donc le suivant MOXA ~ MESA < < SMOC. Cet ordre est cohérent avec celui obtenu en batch sur le Gcm,b [0,2]mm et le Gcm,b ]2,10]mm, MOXA< MESA < SMOC. Néanmoins, dans les batchs le MOXA et le MESA s'adsorbent sur le Gcm,b ]2,10]mm et le MESA s'adsorbe sur le Gcm,b [0,2]mm, alors qu'ils ne sont pas retenus et très faiblement retardés en colonne. Dans les batchs à l'équilibre sur le S-x, le MESA et le SMOC s'adsorbent avec des coefficients de distribution proches ($K_{d\text{-}1mg/L}$ de 0.73 et 0.44 L $kg^{-1}$ respectivement), alors qu'en colonne seul le SMOC est retenu. Le fonctionnement hydrodynamique des colonnes ne permettrait ainsi pas la création d'interactions entre ces métabolites et leurs sites d'adsorption que sont supposés être les oxydes de fer, et les argiles pour le cas du MOXA (Chapitre 13 § 1.1.), i) d'une part car les temps de contact sont faibles en colonne (temps de résidence environ 3h) et ne correspondent pas au temps pour lesquels les batchs à l'équilibre ont été menés (24h pour le S-x et le Gcm,b [0,2]mm et 72h pour le Gcm,b ]2,10]mm) et d'autre part ii) car le fractionnement de l'écoulement dans la colonne Gcm,b ]2,10]mm ne permet aux molécules de s'adsorber potentiellement que sur les sites au contact de l'eau mobile.

Ces expériences ont révélé par ailleurs le fort impact des mécanismes de cinétique chimique et de l'hétérogénéité de l'écoulement sur l'adsorption du S-métolachlore en colonne. Les constantes d'adsorption mesurées à l'équilibre dans les batchs surestiment largement l'adsorption du S-

métolachlore au cours de son transfert en colonne qui se fait pour des temps de contact plus courts qu'en batch (environ 3h en colonne *vs.* 24h sur le Gcm,b [0,2]mm et le S-x et 72h sur le Gcm,b ]2,10]mm). Des expérimentations complémentaires en batch ont alors été menées pour des temps de contact comparables au temps de résidence en colonne. Elles ont permis de montrer le caractère irréversible de l'adsorption du S-métolachlore après agitation pendant 3h, avec des pourcentages de désorption inférieurs à 0.1% des quantités initialement adsorbées. La formation de liaisons hydrogène dans l'espace inter-foliaire des smectites permettraient de retenir de façon irréversible ou très peu réversible à l'échelle des temps expérimentaux étudiés en batch le S-métolachlore à la surface des solides fluvio-glaciaires. La composition de la solution dans les batchs et dans les colonnes étant identique entre les phases d'adsorption et de désorption ($CaCl_2$ 0.01M), il n'y a pas de modification des propriétés de surface des argiles entre ces deux phases de l'expérience. Ceci implique que la structuration des molécules en surface des feuillets d'argile n'est pas modifiée entre ces deux phases empêchant ainsi la libération du métolachlore retenu par les liaisons hydrogène formées avec les molécules d'eau. Le fractionnement de l'écoulement en zones d'eau mobile et immobile implique que le S-métolachlore ne visite pas l'intégralité du milieu poreux lors de son transport, en particulier dans le cas de la colonne Gcm,b où la molécule n'a accès qu'aux sites réactifs au contact de l'eau mobile, les échanges de solutés entre les zones d'eau mobile et immobile étant très faibles dans ce matériau bimodal.

Quant au transport du glyphosate et à l'AMPA, étudié pour le matériau Gcm,b [0,10]mm, les quantités éluées sont très faibles (< 0.8% et 0.1% des concentrations en AMPA et glyphosate appliquées en sommet de colonne). Les concentrations en AMPA dosées dans les surnageants sont supérieures à celles du glyphosate mais restent très faibles pour les deux molécules. Les courbes d'élution sont largement incomplètes ne permettant pas l'observation d'un pic. Par conséquent, les facteurs de retard des deux molécules par rapport au bromure n'ont pas pu être estimés. Le transfert de ces deux molécules est limité par les forts processus de rétention dans la colonne de Gcm,b, observés aussi en batch par le biais de coefficients d'adsorption très élevés ($K_{d\ 1mg/L}$ de 23.5 et 32.7 L $kg^{-1}$ pour l'AMPA et $K_{d\text{-}1mg/L}$ de 368 et 2466 L $kg^{-1}$ pour le glyphosate sur le Gcm,b [0,2]mm et ]2,10]mm respectivement). De manière similaire que pour le SMOC, la désorption du glyphosate et de l'AMPA a été étudiée en batch après adsorption des molécules sur une période proche du temps de résidence en colonne (environ 3h). Moins de 25% et 5% des quantités d'AMPA et de glyphosate respectivement adsorbées sur le Gcm,b [0,2]mm ou le Gcm,b ]2,10]mm sont désorbées. Les pourcentages de désorption diminuent au cours de la phase de désorption étudiée sur 48h. Une combinaison d'un mécanisme de réadsorption du glyphosate et de l'AMPA en solution avec une éventuelle dégradation des molécules pourrait être à l'origine de la diminution au cours du temps des concentrations dosées dans le surnageant des batchs de désorption. L'hypothèse d'une dégradation abiotique du glyphosate en AMPA (abondée par des mécanismes biotiques) a été émise dans les expériences en batchs pour

expliquer la présence d'AMPA dans les surnageants d'adsorption du glyphosate (Chapitre 10 § 2.1.2.). L'élution du glyphosate et de l'AMPA ont été étudiées simultanément en colonne, il n'est donc pas possible de caractériser un éventuel mécanisme de dégradation du glyphosate en AMPA en analysant les concentrations en AMPA dans les percolats. La dégradation de l'AMPA n'est pas avérée expérimentalement mais le phénomène ne peut pas être exclu. Si la dégradation du glyphosate et de l'AMPA a lieu dans les expériences en colonne, elle contribuerait alors à un mécanisme global de dissipation des molécules au cours de leur transfert en colonne. La dissipation du glyphosate et de l'AMPA en batch et en colonne a été assimilée au seul processus d'adsorption par manque d'éléments précis permettant de conclure sur l'intensité de la dégradation.

La très faible mobilité en colonne du glyphosate et de l'AMPA a été étudiée dans une colonne de gravier bimodal et non dans le S-x. Cependant, leur transport dans une colonne de S-x est probablement tout aussi limité aux vues des fortes adsorptions observées en batch qui sont supérieures à 88% des quantités initiales en glyphosate et à 40% des quantités initiales en AMPA dès 4h de contact avec le S-x. Ces fortes adsorptions peu réversibles du glyphosate et de l'AMPA à la surface des solides fluvio-glaciaires sont expliquées par la création de liaisons covalents de forte énergie entre le groupement phosphonate des molécules et les groupements hydroxyls protonés à la surface des oxydes de fer et d'aluminium et sur les bords des feuillets d'argile (Chapitre 11 § 1.3.).

## *Perspectives sur le transport dans la zone non saturée*

Dans l'hypothèse où ces 5 molécules soient présentes au sommet de la partie géologique de la zone non saturée et en supposant une absence de dégradation dans les solides fluvio-glaciaires, les résultats obtenus en colonne laissent supposer que l'ESA et l'OXA-métolachlore rejoindraient les eaux souterraines beaucoup plus rapidement que le S-métolachlore, le glyphosate et l'AMPA, avec très peu de retard comparativement à l'eau. Le S-métolachlore serait retenu à la surface des solides et arriverait plus tardivement avec une sortie prolongée dans le temps. Les très faibles concentrations du glyphosate et de l'AMPA retrouvées dans les percolats de colonne de Gcm,b, qui rappelons-le est le lithofaciès majoritaire constituant la zone non-saturée laissent penser que le risque de transfert de ces molécules vers les eaux souterraines est très faible, au moins sous leur forme dissoute.

Néanmoins, ces observations sont à nuancer d'une part car les colonnes ont été réalisées pour une seule vitesse de Darcy de 0.025 cm $min^{-1}$. Des études en colonnes ont été menées par ailleurs pour ces deux matériaux fluvio-glaciaires en conditions de non-saturation en eau et à des vitesses supérieures (0.064 et 0.127 cm $min^{-1}$) et révèlent que la fraction d'eau mobile dans le Gcm,b est plus importante mais que les temps cinétiques d'échange demeurent importants aux regards du temps convectif moyen (Ben Slimene et al., 2015). Par conséquent, les échanges par diffusion entre les zones d'eau mobile et immobile ne sont pas suffisamment rapides pour permettre un équilibre instantané des concentrations

de soluté. Pour des vitesses plus rapides que celle utilisée expérimentalement ici, et dans le domaine de non-saturation, la régionalisation de l'écoulement demeure importante et restreint l'accessibilité des solutés réactifs (glyphosate, AMPA, S-métolachlore) aux seuls sites d'adsorption au contact de l'eau mobile. Pour le S-x, l'augmentation des vitesses d'élution (0.025, 0.064 et 0.127 cm $min^{-1}$) ne modifie pas le fonctionnement hydrodispersif des colonnes avec des temps cinétiques d'échange de solutés entre les zones d'eau mobile et immobile suffisamment inférieurs aux temps convectifs pour que les solutés s'échangent entre les deux zones. La différence majeure induite par l'utilisation de ces différentes vitesses réside dans le temps de contact entre le soluté et les sites d'adsorption qui diminue avec l'augmentation des vitesses. Par conséquent, le temps de contact disponible dans les colonnes pour l'adsorption des pesticides diminue. Or, les adsorptions du S-métolachlore, de l'AMPA et du glyphosate, les 3 solutés réactifs dans nos expérimentations en colonne, sont toutes les trois affectées par des cinétiques chimiques et qui, en batch, impactent fortement l'adsorption pour les faibles temps (< 4h) (Chapitre 10 § 2). On peut alors supposer que pour des vitesses supérieures en colonne, ces trois molécules soient moins retenues au cours de leur transport. Dans nos expérimentations en colonne, l'adsorption du MESA et du MOXA n'ayant pas été observé au cours de leur transport, l'augmentation des vitesses et par conséquent la diminution du temps de résidence ne permettrait pas non plus leur adsorption.

D'autre part, l'existence d'écoulements préférentiels dans la zone non saturée et leur impact sur le transport des pesticides et des métabolites n'ont pas été considérés par cette approche expérimentale en colonne remaniée. Or, dans la zone non saturée de l'Est lyonnais des écoulements préférentiels sont générés à l'interface entre les lentilles de lithofaciès S-x et le lithofaciès Gcm,b (Winiarski et al., 2013). Le contraste de propriétés hydrodynamiques entre les lentilles de sable et le lithofaciès de gravier bimodal crée une barrière capillaire avec la formation d'un écoulement préférentiel à l'interface. Un tel comportement affecte fortement le transport de solutés en favorisant le transfert dans ces chemins préférentiels et en restreignant la rétention des solutés réactifs à certaines zones (Winiarski et al., 2013 ; Köhne et al., 2009 ; Simunek et al., 2003). Différentes études ont par exemple suggéré que le transport préférentiel pourrait entraîner un transfert du glyphosate vers les eaux souterraines malgré ces fortes adsorptions dans les sols (Noorgaard et al., 2015 ; Kjaer et al., 2011 ; Gjettermann et al., 2009 ).

Dans nos expérimentations, le transport des pesticides et métabolites est réalisé sous un régime d'écoulement permanent pour lequel le profil de teneur en eau et uniforme dans la colonne et invariant dans le temps. Cette condition représente un cas simplifié des conditions d'écoulement dans le milieu naturel mais permet de contrôler les paramètres hydrodynamiques et ainsi de concentrer l'étude sur le transport réactif, en recherchant notamment l'impact de cinétiques chimiques sur l'adsorption. Des expérimentations complémentaires sous un régime d'écoulement transitoire permettraient de

caractériser le transport pour des conditions de teneur en eau temporellement variables, beaucoup plus représentatives des écoulements dans la zone non saturée qu'un régime d'écoulement permanent. En faisant varier la teneur en eau dans les colonnes de Gcm,b et de S-x au cours de l'expérimentation, la régionalisation de l'écoulement en serait affectée, modifiant de ce fait les temps caractéristiques de l'écoulement (convectif dans la zone d'eau mobile et d'échange entre les zones d'eau mobile et immobile) et par conséquent l'accessibilité aux sites d'adsorption. D'autre part, l'écoulement transitoire conditionnerait les périodes pendant lesquelles les molécules pourraient être désorbées.

L'étude du transport 1D en colonne remaniée constitue la première étape de caractérisation du transport de pesticides dans les solides fluvio-glaciaires de la zone non-saturée. En perspective à ce travail, des pilotes 3D (décimétriques à métriques) pourraient être construits au laboratoire afin de recréer expérimentalement les écoulements préférentiels observés sur le terrain à l'interface entre des lentilles de S-x intercalées dans le milieu bimodal Gcm,b. L'impact de ces écoulements préférentiels sur le transport de pesticides réactifs pourrait être ainsi évalué expérimentalement en comparant les résultats d'élution obtenus dans ce type de pilote avec des pilotes 3D remplis uniquement de S-x ou de Gcm,b.

Finalement, les processus de dégradation des molécules mère et des métabolites n'ont pas été intégrés dans l'interprétation du transport réactif car ils sont supposés être absents ou minoritaires dans ces solides fluvio-glaciaires à l'échelle des temps expérimentaux. Néanmoins, la description du transport réactif à l'échelle de la zone non saturée ne peut pas être simplifiée par les seuls processus de rétention. Une étape de caractérisation des processus de dégradation de ces molécules devra faire suite à ce travail afin d'intégrer les résultats dans le processus global de dissipation des molécules au cours de leur transfert vers les eaux souterraines.

# *Conclusion générale et perspectives*

## Originalité de l'approche expérimentale

La compréhension des mécanismes gouvernant le transfert des pesticides dans la zone non saturée implique d'adopter une approche pluridisciplinaire abordée ici à travers l'étude de la physique de l'écoulement et des mécanismes chimiques de la rétention dans des matériaux fluvio-glaciaires. Les solides géologiques sont rarement considérés dans les études de transfert des pesticides, les sols étant souvent assimilés au lieu privilégié de la rétention des pesticides. Deux herbicides et leurs métabolites ont été choisis pour l'étude au vu des usages agricoles sur le couloir de Meyzieu et d'un contraste de leurs propriétés physico-chimiques : le glyphosate et son métabolite l'AMPA, et le S-métolachlore (SMOC) et ses métabolites ESA-métolachlore (MESA) et OXA-métolachlore (MOXA).

Le transfert de ces molécules est abordé expérimentalement en colonne non-saturée remaniée à partir des matériaux fluvio-glaciaires Gcm,b [0,10]mm et S-x [0,2]mm prélevés dans la zone non saturée du couloir de Meyzieu. Le protocole expérimental en colonne a été dimensionné pour intégrer à la fois : **i) des conditions de non-saturation en eau**, **ii) l'utilisation de matériaux géologiques** (et non pas de sols) et **iii) le maintien de conditions proches des conditions régnant dans la zone non saturée**, que ce soit pour la **température** (15°C) ou pour les conditions de **transport en mélange des pesticides et des métabolites,** et constitue de ce fait une approche originale. L'élution a été réalisée à partir d'une solution mixte contenant la molécule mère et son, ou ses, métabolites : le transport du S-métolachlore a été étudié en co-élution avec ses métabolites MESA et MOXA, et celui du glyphosate en co-élution avec son métabolite l'AMPA, avec, dans chaque colonne, l'ajout dans le créneau d'injection du bromure comme traceur de l'eau.

Ce volet expérimental en colonne a été couplé avec des expérimentations statiques (sans écoulement) en batch afin de caractériser la réactivité du S-x [0,2]mm et du Gcm,b [0,10]mm envers les pesticides et les métabolites. Le Gcm,b [0,10]mm a été étudié pour ces deux sous-fractions [0,2]mm et]2,10]mm, alors que rares sont les études en batch qui se focalisent sur les fractions supérieures à 2 mm dans des sols et dans des solides géologiques. Le protocole normalisé défini pour l'étude de l'adsorption en batch des composés organiques sur les sols a été adapté pour le cas particulier des matériaux géologiques pour lesquels l'hétérogénéité pouvait impacter la reproductibilité des résultats. Cette adaptation a consisté essentiellement à modifier la quantité utilisée d'échantillons dans les batchs.

## Transfert des pesticides et des métabolites dans les colonnes

Le fonctionnement hydrodynamique des colonnes de Gcm,b [0,10]mm et de S-x [0,2]mm apparaît contrasté pour les conditions de non-saturation et de régime d'écoulement permanent étudiées. L'écoulement de l'eau dans les deux matériaux est décrit par un modèle de fractionnement de l'eau en deux régions d'eau mobile et immobile. Le temps de séjour des bromures est supérieur dans les colonnes de S-x (environ 5h) par rapport aux colonnes de Gcm,b (environ 3.5h). Le fractionnement de l'eau est nettement plus marqué dans les colonnes de Gcm,b que dans celles de S-x avec très peu d'échanges par diffusion réalisés entre les fractions d'eau mobile et d'eau immobile. Dans les colonnes de S-x, les échanges entre les zones d'eau mobile et immobile se font rapidement au regard du temps de résidence et du temps moyen convectif.

Dans les colonnes des deux matériaux Gcm,b [0,10]mm et S-x, les métabolites MESA et MOXA présentent un comportement similaire à celui du bromure, avec des bilans de masse complets à la fin des expérimentations (6 V/V0) et des facteurs de retard proche de 1. Dans le cas des colonnes Gcm,b, les facteurs de retard sont légèrement supérieurs à 1 (1.2 ± 0.1 pour le MESA et 1.2 pour le MOXA) laissant penser qu'une adsorption des deux molécules pourrait avoir lieu au cours de leur transfert mais suivie très rapidement d'une désorption complète.

A l'inverse de ses métabolites, le S-métolachlore est retenu dans les colonnes des deux matériaux avec des bilans de masse de 59 et 77% dans les colonnes de Gcm,b et de S-x respectivement, après 6V/V0 écoulés. La dégradation de la molécule mère supposée nulle au pas de temps opéré, ce bilan de masse déficitaire du S-métolachlore n'est alors ici attribuable qu'aux seuls processus de rétention irréversibles ou lentement réversibles dans la colonne. Des expérimentations complémentaires en batch ont effectivement confirmé qu'après adsorption du SMOC sur les matériaux au cours d'une période d'agitation proche du temps de séjour de l'eau en colonne, les concentrations désorbées sont très faibles (<0.1% de l'adsorbé).

Dans les colonnes de Gcm,b [0,10]mm et S-x, l'ordre d'adsorption du S-métolachlore et de ses métabolites ESA et OXA est donc le suivant MOXA ~ MESA < < SMOC. Cet ordre est cohérent avec celui obtenu en batch sur le Gcm,b [0,2]mm et le Gcm,b ]2,10]mm. Cependant, alors qu'ils ne sont pas retenus et très faiblement retardés en colonne, les batchs d'adsorption montrent que le MOXA et le MESA s'adsorbent sur le Gcm,b ]2,10]mm et que le MESA s'adsorbe aussi sur le Gcm,b [0,2]mm. Dans les batchs à l'équilibre sur le S-x, le MESA et le SMOC s'adsorbent avec des coefficients de distribution proches ($K_{d\text{-}1mg/L}$ de 0.73 et 0.44 L $kg^{-1}$ respectivement), alors qu'en colonne seul le SMOC est retenu. Le fonctionnement hydrodynamique des colonnes ne permettrait ainsi pas la création d'interactions irréversibles ou faiblement réversibles entre ces métabolites et leurs sites d'adsorption que sont supposés être les oxydes de fer, et les argiles pour le cas du MOXA, i) d'une part car les

temps de contact sont faibles en colonne (temps de résidence < 5h) et ne correspondent pas au temps pour lesquels les batchs à l'équilibre ont été menés (24h pour le S-x et le Gcm,b [0,2]mm et 72h pour le Gcm,b ]2,10]mm) et d'autre part ii) car le fractionnement de l'écoulement dans la colonne Gcm,b ]2,10]mm ne permet aux molécules de s'adsorber potentiellement que sur les sites au contact de l'eau mobile. On peut aussi supposer que la régionalisation de l'écoulement ne permet pas au SMOC d'accéder à l'ensemble des sites d'adsorption, et en particulier dans la colonne de Gcm,b [0,10]mm où les sites au contact de l'eau immobile sont très peu accessibles.

La plus forte rétention du SMOC dans la colonne de Gcm,b [0,10]mm comparativement à la colonne de S-x est certainement liée à la présence de particules fines en surface des graviers dans le Gcm,b ]2,10]mm qui sont très réactives comme l'ont démontré les expériences en batch. Au cours de son transfert dans la colonne de Gcm,b [0,10]mm, l'accessibilité du SMOC à ces fines en surface des graviers impliquerait que l'eau mobile soient au contact de ces graviers.

En ce qui concerne le glyphosate et l'AMPA, ces deux molécules sont fortement retenues au cours de leur élution en colonne de Gcm,b [0,10]mm, si bien que pour les volumes d'eau percolés (17 V/V0), les courbes d'élution sont incomplètes. Les concentrations éluées sont inférieures à 1% et 0.1% des concentrations appliquées en AMPA et glyphosate, respectivement. Le glyphosate apparaît ainsi plus retenu que l'AMPA en colonne. Ce constat va dans le sens des résultats en batch qui concluent i) sur une plus forte adsorption du glyphosate par rapport à l'AMPA sur les solides fluvio-glaciaires et ii) sur des désorptions très faibles pour le glyphosate (< 10% de l'adsorbé) et faibles à modérées pour l'AMPA (entre 8 à 25%), après que les 2 molécules soient fortement adsorbées. Le transport réactif de ces 2 molécules n'a pas été investigué dans la colonne de S-x, mais leur transport dans ce matériau est très certainement tout aussi limité au vu des fortes adsorptions et faibles désorptions caractérisées en batch sur ce solide.

### Réactivité des solides fluvio-glaciaires comparativement aux sols

Dans les sols de surface (n=17), les constantes d'adsorptions en batch sont élevées pour le glyphosate et l'AMPA ($K_d$ > 100 L $kg^{-1}$ et $K_d$ > 58 L $kg^{-1}$ respectivement), plus faibles pour le S-métolachlore ($K_d \leq$ 6.3 L $kg^{-1}$) et très faibles pour l'ESA-métolachlore ($K_d$ < 0.8 L $kg^{-1}$). L'OXA-métolachlore ne s'adsorbe pas significativement sur les sols testés. L'ordre d'adsorption des 5 molécules dans les sols est donc identique à celui établi sur les matériaux géologiques, avec dans l'ordre croissant des coefficients de distribution : MOXA < MESA << SMOC << AMPA < glyphosate.

Les coefficients de distribution obtenus pour les sols sont plus élevés que ceux pour le S-x et pour le Gcm,b [0,2]mm pour le S-métolachlore et l'AMPA alors qu'ils sont similaires pour l'ESA-métolachlore. Pour le glyphosate, la valeur mesurée sur le S-x correspond à la valeur minimale des $K_d$ sur les sols et la valeur mesurée sur le Gcm,b [0,2]mm est dans la gamme de valeurs des $K_d$ sur les sols

(entre 110 et 4611 L $kg^{-1}$). Pour les 5 molécules, l'adsorption dans les différents dépôts fluvio-glaciaires est globalement plus élevée sur le Gcm,b ]2,10]mm que sur le Gcm,b [0,2]mm ou sur le S-x (sauf pour l'AMPA). L'OXA-métolachlore n'est adsorbé que sur cette fraction grossière.

La réactivité des solides fluvio-glaciaires est expliquée par des mécanismes d'adsorption similaires à ceux envisagés dans les sols, sauf cas particulier du SMOC. Les mécanismes d'adsorption du glyphosate et de l'AMPA sont probablement liés à la réactivité de surface des oxydes de fer et d'aluminium. En effet, l'adsorption du glyphosate et de l'AMPA est reportée dans la littérature via la formation d'une liaison covalente entre le groupement phosphonate des molécules et les groupements hydroxyles protonés en surface des oxydes. Le $pH_{CaCl2}$ (pH expérimental) contrôle l'état de protonation/ déprotonation des groupements hydroxyles et des groupements fonctionnels, dont le groupement phosphonate, portés par le glyphosate et l'AMPA. Avec l'augmentation du $pH_{CaCl2}$, les charges de surface des oxydes deviennent de plus en plus négatives (bien que la charge globale demeure positive) et les molécules de glyphosate et d'AMPA deviennent de plus en plus chargées négativement en solution. De ce fait, la répulsion électrostatique entre ces deux molécules et la surface des oxydes augmente entraînant une diminution de leur adsorption. Dans les sols, aucune corrélation entre les teneurs en argiles et les constantes d'adsorption du glyphosate et de l'AMPA n'a été montrée, probablement à cause de l'effet prédominant des oxydes de fer qui masqueraient l'influence des argiles. Sur les solides fluvio-glaciaires, l'adsorption du glyphosate à la surface des oxydes de fer et des minéraux argileux a été observée pour les particules fines du Gcm,b ]2,10]mm par un couplage MEB-EDS. Ces minéraux argileux sont probablement des smectites ou des illites, caractérisés par des analyses en DRX.

Les métabolites MESA et MOXA, chargés négativement aux pH expérimentaux, sont susceptibles de s'adsorber tout comme le glyphosate et l'AMPA sur les groupements hydroxyles en surface des oxydes de fer via leur groupement sulfonique et carboxylique respectivement. Ce mécanisme n'a pas été décrit ou démontré à notre connaissance dans la littérature pour ces molécules. L'adsorption du S-métolachlore dans les sols a été décrite dans la littérature par la formation de liaisons hydrogène à la surface de la matière organique et/ou des feuillets d'argile. La diminution des teneurs en matière organique avec la profondeur laisse penser que l'adsorption du S-métolachlore dans les matériaux fluvio-glaciaires serait principalement effectuée au contact des minéraux argileux (smectites et illites).

La forte réactivité du Gcm,b ]2,10]mm envers les pesticides et les métabolites (adsorption > 90% pour le SMOC, le glyphosate et l'AMPA) est conférée par la présence de particules fines en surface des graviers sur lesquelles les molécules s'adsorbent. Une partie de ces fines est dispersée dans l'eau lors des expérimentations, mais l'autre partie forme un encroûtement fortement lié à la surface des graviers. Elles contiennent des oxydes de fer observés au MEB-EDS et des minéraux argileux caractérisés en DRX. Les variations d'adsorption entre le S-x, le Gcm,b [0,2]mm et le Gcm,b

]2,10]mm n'ont pas pu être expliquées par des variations de la minéralogie des solides telle qu'elle a été déterminée semi-quantitativement (analyses DRX). Il est nécessaire de poursuivre la caractérisation des phases minérales contenues dans les solides fluvio-glaciaires par des analyses complémentaires qui permettraient notamment d'identifier la nature des smectites, des illites et des oxydes de fer et d'aluminium, leur proportion dans chacun des solides étudiés mais aussi les arrangements structuraux.

Pour résumer l'ensemble des résultats acquis en batch, les différences d'adsorption le long du profil de la zone non saturée seraient liées à des variations de teneurs en minéraux argileux et/ou en oxydes pour les molécules anioniques (glyphosate, AMPA, ESA-métolachlore et OXA-métolachlore), et à des variations de teneurs en minéraux argileux et en matière organique pour les molécules neutres (S-métolachlore), entre les différents sols et solides, mais aussi à des variations de la réactivité de ces composants. Il est en effet possible que la nature et la proportion des minéraux argileux et des oxydes évoluent entre les sols et les solides fluvio-glaciaires. Les particules fines à la surface des graviers qui constituent une interface privilégiée d'adsorption des pesticides sur le Gcm,b ]2,10]mm sont probablement plus riches en oxydes de fer que les sols, le S-x et le Gcm,b [0,2]mm du fait de la présence des encroûtements ferrugineux. Les oxydes de fer des particules fines (< 100µm) du Gcm,b ]2,10]mm sont probablement plus accessibles pour l'adsorption des molécules, que ceux contenus dans le Gcm,b [0,2]mm qui peuvent être inclus dans des grains millimétriques. D'autre part, l'absence d'adsorption du MOXA dans les sols, bien qu'ils contiennent des oxydes, pourrait être due à un phénomène de compétition avec les autres molécules organiques naturelles ou anthropiques pour l'accès aux sites de surface qui présenteraient une affinité plus grande que le MOXA .

### Perspectives sur l'application des mécanismes d'adsorption à d'autres pesticides

L'affinité des molécules anioniques sur les solides de la zone non saturée est plus forte pour celles qui contiennent un groupement phosphonate (glyphosate et AMPA) que pour celles qui contiennent un groupement sulfonate (MESA) et encore que pour celles qui contiennent un groupement carboxylique (MOXA). La présence du groupement phosphonate dans les molécules de glyphosate et AMPA confère une grande stabilité au complexe formé avec les groupements hydroxyles ce qui explique les fortes adsorptions observées pour ces deux composés dans les solides de la zone non saturée et leur faible réversibilité. On peut alors supposer que d'autres molécules organiques présentant un groupement phosphonate dans leur formule chimique s'adsorberaient par ce même mécanisme, et fortement, sur les solides de la zone non saturée. Le risque de transfert sous forme dissoute de ces molécules organophosphatées serait très faible, à la faveur de ce qui a été observé pour le glyphosate et l'AMPA. Les plus faibles affinités entre les solides et les métabolites MESA et MOXA pourraient être liées à la nature des groupements fonctionnels des molécules mis en jeu dans les mécanismes d'adsorption. En effet, à la surface de la goethite, la constante d'affinité du groupement carboxylique

est beaucoup plus faible que la constante d'affinité d'un sulfate, elle-même inférieure à celle d'un phosphate. De ce fait, les liaisons covalentes entre les oxydes de fer et le MOXA ou le MESA seraient de plus faibles énergies que celles formées avec les molécules de glyphosate et d'AMPA. Ces mécanismes d'adsorptions pourraient être transposés aux métabolites ESA et OXA d'autres chloroacétanilides (diméthachlore, acétochlore, alachlore), famille d'herbicides dont le S-métolachlore fait partie. Par ailleurs, la similarité des formules chimiques des chloroacétanilides laisse supposer que les mécanismes probables d'adsorption décrits pour le SMOC à la surface des feuillets d'argile seraient aussi applicables pour les autres herbicides de cette famille. Ils pourraient de ce fait être retenus dans les matériaux géologiques fluvio-glaciaires, tout comme le SMOC, limitant et retardant leur transfert vers les eaux souterraines.

### Perspectives sur le transfert des pesticides et des métabolites dans la zone non saturée du couloir de Meyzieu

Dans l'hypothèse où les 5 molécules étudiées sont présentes en sommet de la partie géologique de la zone non saturée et que les seuls processus d'écoulement et de rétention s'expriment dans leur transfert, les métabolites ESA et OXA apparaîtraient beaucoup plus rapidement dans les eaux souterraines que leur molécule mère, avec un faible effet retard comparativement à l'eau. *A contrario,* le S-métolachlore arriverait plus tardivement avec une sortie prolongée dans le temps. Le glyphosate et l'AMPA ne seraient pas ou très peu retrouvées dans les eaux souterraines à cause de leurs fortes adsorptions dans la zone non saturée. Ces hypothèses devront être complétées par l'étude des processus de dégradation, d'une part dans les sols qui conditionnent le flux de pesticides et de métabolites entrant dans la partie géologique de la zone non-saturée, et d'autre part dans les matériaux fluvio-glaciaires qui pourraient affecter le transfert vers les eaux souterraines. Dans les matériaux géologiques, leur implication dans le mécanisme global de dissipation des molécules au cours de leur transfert vers les eaux souterraines est toutefois présumée faible au vu de la probable faible activité microbienne comparativement aux sols.

Les très fortes adsorptions du glyphosate et de l'AMPA dans la colonne de Gcm,b, qui rappelons-le est le lithofaciès majoritaire dans la zone non saturée, laisse penser que le risque de transfert de ces molécules vers les eaux souterraines est très faible du moins sous leur forme dissoute. Cependant, la molécule mère et son métabolite majeur ont parfois été retrouvés dans la nappe, ce qui atteste de leur possible transfert vers les eaux souterraines. Deux autres modes de transport seraient alors à considérer pour expliquer leur présence dans les eaux souterraines : le transport particulaire (adsorption à la surface de particules colloïdales en suspension) et le transport dans des chemins préférentiels d'écoulement.

Pour le cas du SMOC, et donc potentiellement des chloroacétanilides au sens large, les concentrations dans la zone non saturée seraient plus fortement atténuées lorsque le flux d'eau et de solutés traverse le lithofaciès Gcm,b, plus réactif que le S-x. A l'inverse, lorsque dans la zone non saturée, ce flux traverse les lentilles métriques de S-x intercalées dans le Gcm,b, les pesticides seraient moins retenus que dans le Gcm,b en cohérence avec ce qui a été décrit en colonne.

Néanmoins, ces hypothèses de transposition à la zone non saturée sont à nuancer, premièrement car les colonnes ont été réalisées pour une seule vitesse de Darcy de 0.025 cm $min^{-1}$. De précédentes études en colonne sur ces lithofaciès ont montré que la régionalisation de l'écoulement (mobile-immobile) est conservée pour des vitesses plus rapides que celle étudiée ici, et dans le domaine de non-saturation des matériaux. Cependant, l'augmentation des vitesses restreint le temps de contact disponible entre les pesticides et les sites d'adsorption. Or, les adsorptions du S-métolachlore, de l'AMPA et du glyphosate, les 3 solutés réactifs dans nos expérimentations en colonne, sont toutes les trois affectées par des cinétiques chimiques. On peut alors supposer que pour des vitesses supérieures, ces trois molécules soient moins retenues au cours de leur transfert à l'échelle de la colonne, et plus globalement à l'échelle de la zone non saturée.

D'autre part, dans nos expérimentations, le transfert des pesticides et des métabolites est réalisé sous un régime d'écoulement permanent pour lequel le profil de teneur en eau et uniforme dans la colonne et invariant dans le temps. Or, à l'échelle de la zone non saturée, la teneur en eau et donc les vitesses d'écoulement fluctuent faisant varier notamment le temps de contact disponible pour l'adsorption des pesticides. L'écoulement transitoire conditionnerait aussi le déroulement de phases pendant lesquelles les molécules pourraient être désorbées.

Finalement, les études en colonne ont été menées par lithofaciès. Or, l'hétérogénéité des dépôts fluvio-glaciaires et leur organisation dans la zone non saturée impactent fortement l'écoulement. Des études antérieures sur un profil de zone non saturée ont décrit l'existence d'écoulements préférentiels à l'interface entre les lentilles de lithofaciès S-x et le lithofaciès Gcm,b. Un tel comportement affecte fortement le transfert de solutés réactifs en favorisant le transfert dans ces chemins préférentiels comme cela a été décrit pour les métaux. La rétention globale des polluants est restreinte aux sites d'adsorption au contact de la zone préférentielle d'écoulement et peut de ce fait être fortement diminuée. L'impact des chemins préférentiels d'écoulement sur le transfert des pesticides dans les solides fluvio-glaciaires reste à être caractérisé.

Dans l'état actuel des connaissances, l'extrapolation du transport réactif caractérisé en colonne (1D) à l'échelle de l'affleurement (2D) dans un premier temps, et de la zone non saturée (3D) dans un second temps, est donc soumis à de nombreux questionnements dus au changement d'échelle et à la prise en compte de l'agencement structural des lithofaciès conduisant à la formation de chemins préférentiels

d’écoulements. De nombreux verrous restent donc à être levés afin de transposer les résultats acquis à l’échelle du laboratoire vers l’échelle supérieure du dépôt. Des expérimentations intermédiaires en pilote 3D pourraient être conçues au laboratoire afin d’étudier l’impact des écoulements préférentiels et des variations temporelles de teneur en eau sur le transfert des pesticides et des métabolites. Les poursuites de ces travaux de recherche via l’établissement de modèles de transfert apporteront un soutien utile dans la mise en place de mesures de gestion pour préserver la qualité des eaux souterraines.

# *Références bibliographiques*

**AFES, 2008**. Référentiel Pédologique. Editions Quae, 435p.

**AFNOR, 2009**. Qualité de l'eau - Dosage du glyphosate et de l'AMPA - Méthode par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) et détection fluorimétrique. NF ISO 21458.

**AFNOR, 2005**. Soil quality- Determination of pH. NF ISO 10390.

**AFNOR, 2003**. Qualité du sol- Détermination de la distribution granulométrique des particules du sol- Méthode à la pipette. NF X 31.107.

**AFNOR, 1999**. Soil quality- Chemical methods- Determination of cationic exchange capacity (CEC) and extractible cations. NF X 31-130.

**AFNOR, 1996**. Sols- reconnaissance et essais- Analyse granulométrique- Méthode par tamisage à sec après lavage. NF P94-056.

**AFNOR, 1995**. Soil quality- Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis). NF ISO 10694.

**AFNOR, 1995**. Soil quality- Determination of phosphorus- Spectrometric determination of phosphorus soluble in sodium hydrogen carbonate solution. NF ISO

**Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse, 2014**. L'état des eaux des bassins Rhône Méditerranée et Corse. 20p.

**Ahuja, L.R., Rojas, K.W., Hanson, J.D., Shaffer, J.J., Ma, L. (Eds.), 2000a**. The Root ZoneWater Quality Model.Water Resources Publications LLC, Highlands Ranch, CO.

**Ahuja, L.R., Johnsen, K.E., Rojas, K.W., 2000b**.Water and chemical transport in soil matrix and macropores. In: Ahuja, L.R., Rojas, K.W., Hanson, J.D., Shaffer, J.J., Ma, L. (Eds.), The Root Zone Water Quality Model. Water Resources Publications LLC, Highlands Ranch, CO.

**Albers, C., Banta, G., Hansen, P., Jacobsen, O., 2009.** The influence of organic matter on sorption and fate of glyphosate in soil- Comparing different soils and humic substances. Environmental Pollution 157, 2865-2870.

**Alleto, L., Benoit, P., Bolognési, B., Couffignal, M., Bergheaud, V., Dumény, V., Longueval, C., Barriusio, E., et al., 2013**. Sorption and mineralization of S-metolachlor in soils from fields cultivated with different conservation tillage system. Soil and Tillage Research 128, 97-103.

**Al-Rajab, A.J., Amellal, S., Schiavon, M., 2008.** Sorption and leaching of (14)C-glyphosate in agricultural soils. Agronomy for Sustainable Development 28, 419-428.

**Al-Rajab, A.J., 2007**. Impact sur l'environnement d'un herbicide non sélectif, le glyphosate. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 168p.

**Amalric, L., Baran, N., Coureau, C., Maingot, L., Buron, F. and Routier, S., 2013.** Analytical developments for 47 pesticides: first identification of neutral chloroacetanilide derivatives in French groundwater. International. Journal of Environmental Analytical Chemistry.

**Aparicio, V.C., De Geronimo, E., Marino, D., Primost, J., Carriquiriborde, P., Costa, J.L., 2013.** Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins. Chemosphere 93, 1866-1873.

**Arias-Estevez, M., Lopez-Periago, E., Martinez-Carballo, E., Simal-Gandara, J., Mejuto, J.C., Garcia-Rio, L., 2008**. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. Agriculture, Ecosystems and Environment 123, 247-260.

**Arvalis, 2011.** Evalution des risques de transferts de nitrates et de résidus phytosanitaires sous racines en sol d'alluvions fluvio-glaciaires de Rhône-Alpes. Compte rendu 2010. 130p.

**Ascolani Yael, J., Fuhr, J.D., Bocan, G.A., Daza Millonte, A., Tognalli, N., dos Santos Afonso, M., Martiarena, M.L., 2014.** Abiotic degradation of glyphosate into aminomethylphosphonic acid in the presence of metals. Journal of Agricultural and Food Chemistry 62, 9651-9656.

**Autio, S., Siimes, K., Laitinen, P., Ramo, S., Oinonen, S., Eronen, L., 2004**. Adsorption of sugar beet herbicides to Finnish soils. Chemosphere 55, 215-226.

**Badawi, N., Jonhsen, A.R., Sorensen, J., Aamand, J., 2013.** Centimeter-scale spatial variability in 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid mineralizaion increases with depth in agricultural soil. Journal of Environmental Quality 42, 683-689.

**Baez, E.A., Espinoza, J., Silva, R., 2015.** Sorption-desorption behaviour of pesticides and their degradation products in volcanic and non-volcanic soils: interpretation of interations through two-way principal compoment analysis. Environmental Science and Pollution Research 22, 8576-8585.

**Baran, N., Gourcy, L., 2013**. Sorption and mineralization of S-metolachlor and its ionic metabolites in soils and vadoze zone solids: Consequences on groundwater quality in an alluvial aquifer (Ain Plain, France). Journal of Contaminant Hydrology 154, 20-28.

**Barja, B.C., dos Santos Afonso, M., 2005**. Aminomethylphosphonic acid and glyphosate adsorption onto goethite: A comparative study. Environmental Science and Technology 39, 585-592.

**Barja, B.C., dos Santos Afonso, M., 1998.** An ATR-FTIR Study of glyphosate and its Fe(III) Complex in aqueous solution. Environmental Science and Technology 32, 3331-335.

**Bear, J., Bachmat, Y., 1986.** Macroscopic modelling of transport phenomena in porous media, 2. Applications to mass, momentum and energy transport. Transport in Porous Media 1, 241-269.

**Bedmar, F., Daniel, P.E., Costa, J.L., Gimenez, D., 2011**. Sorption of acetochlor, S-metolachlor and atrazine in surface and subsurface soil horizons of Argentina. Environmental Toxicology and Chemistry 30, 1990–1996.

**Beltran, J., Gerritse, R.G., Hernandez, F., 1998.** Effect of flow rate on the adsorption and desorption of glyphosate, simazine and atrazine in columns of sandy soils. European Journal of Soil Science 49, 149-156.

**Ben Slimene, E., Lyan, B., Lassabatere, L., Winiarski, T., Angulo-Jaramillo, R., 2015**. Caractérisation physique et hydrodispersive des matériaux de la zone non saturée du couloir de Meyzieu : mise au point du protocole experimental des essais en colonne. Rapport recherche, « Transfert d'eau et de pesticides dans la zone non saturée : conséquences sur la qualité des eaux souterraines » - Projet PENATH, BRGM-LEHNA UMR 5023 CNRS, ENTPE, UCBL, Vaulx-en-Velin, 30 juin, 60p.

**Ben Slimene, E,. Lassabatere, L., Winiarski, T., Gourdon, R., 2015**. Modeling water infiltration and solute transfer in a heterogeneous vadose zone as a function of entering flow rates. Journal of Water Resource and Protection 7, 1017-1028.

**Bergstrom, L., Borjesson, E., Stenstrom, J., 2011**. Laboratory and lysimeter studies of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a sand and a clay soil. Journal of Environmental Quality 40, 98-108.

**Bersezio, R., Bini, A., Giudici, M., 1999**. Effects of sedimentary heterogeneity on groundwater flow in a Quaternary pro-glacial delta environment: joining facies analysis and numerical modelling. Sedimentary Geology 129, 327-344.

**Bien, L.B. 2013**. Transferts d'eau et de solutes en milieu non saturé hétérogène à l'échelle d'un pilote de laboratoire: expériences et modélisations. Thesis, University Claude Bernard, Lyon, France.

**Blanchard, G., Maunaye, M., & Martin, G. 1984**. Removal of heavy metals from watersby means of natural zeolites. Water Research, 18, 1501–1507.

**Borggaard, O.K., Gimsing, A.L., 2008**. Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. Pest Management Science 64, 441-456.

**Borggaard, O.K., Jorgensen, S.S., Moberg, J.P., Rabenlange, B., 1990**. Influence of organic matter on phosphate adsorption by aluminum and iron-oxides in sandy soils. Journal of Soil Science 41(3), 443-449.

**Bornand, M., 1978**. Altération des matériaux fluvio-glaciaires, genèse et evolution des sols sur terrasses quaternaires dans la moyenne vallée du Rhône. Rapport de thèse de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, France. 327p.

**Bosetto, M., Arfaioli, P., Fusi, P., 1993.** Interactions of alachlor with homoionic montmorillonites. Soil Sciences 155, 105-113.

**Brusseau, M.L., Rao, P.S.C., 1989a**. Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous-media. Critical Reviews in Environmental Control 19, 33-99.

**Brusseau, M.L., Rao, P.S.C., 1989b**. The influence of sorbate-organic matter interaction on sorption nonequilibrium. Chemosphere 18, 1691-1706.

**Calvet, R., Barriuso, E., Benoit, P., Charnay, M.P., Coquet, Y., 2005.** Les pesticides dans le sol-consequences agronomiques et environnementales. Editions France Agricole. 637p.

**Candela, L., Caballero, J., Ronen, D., 2010**. Glyphosate transport through weathered granite soils under irrigated and non-irrigated conditions - Barcelona, Spain. Science of the Total Environment 408, 2509-2516.

**Caetano, M.S., Ramalho, T.C., Botrel, D.F., da Cunha, E.F.F., Carvalho de Mello, W., 2012.** Understanding the Inactivation Process of Organophosphorus Herbicides: A DFT Study of Glyphosate Metallic Complexes with Zn2+, Ca2+, Mg2+, Cu2+, Co3+, Fe3+, Cr3+, and Al3+. International Journal of Quantum Chemistry 112, 2752–2762.

**Celis, R., Hermosin, M.C., Cox, L., Cornejo, J., 1999.** Sorption of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid by model particles simulating naturally occuring soil colloids. Environmental Science and Technology 33, 1200-1206.

**Chapuis, R. P., Masse, I., Madinier, B., Aubertin, M., 2006.** Essai de drainage en colonne pour obtenir les propriétés non saturées de matériaux grossiers. Sea to Sky Geotechnique 2006, 905-912.

**Cheah, U.B., Kirkwood, R.C., Lum, K.Y., 1997**. Adsorption, desorption and mobility of four commonly used pesticides in Malaysian agricultural soils. Pesticide Science 50, 53-63.

**Chen Z, He W, Beer M, Megharaj M, Naidu, R,, 2009**. Speciation of glyphosate, phosphate and aminomethylphosphonic acid in soil extracts by ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry with an octopole reaction system. Talanta 78, 852-856.

**Clausen, L., Larsen, F., Albrechtsen, H. J., 2004.** Sorption of the herbicide dichlobenil and the metabolite 2,6-dichlorobenzamide on soils and aquifer sediments. Environmental Science and Technology 38, 4510-4518.

**Clausen, L., Fabricius, I., 2002**. Atrazine, isoproturon, mecoprop, 2,4-D, and bentazone adsorption onto iron oxides. Journal of Environmental Quality 30 (3), 858–869.

**Clausen, L., Fabricius, I., Madsen, L., 2001.** Adsorption of pesticides onto quartz, calcite, kaolinite, and α-alumina. Journal of Environmental Quality 30, 846-857.

**Conseil Général du Rhône, 2011**. Diagnostic agricole approfondi de l'Est lyonnais et propositions d'actions pour réduire les pressions d'origine agricole (ou assimilées) sur les milieux aquatiques (eaux souterraines et superficielles)- Rapport final.

**Cornell, R.M. and Schwertmann, U., 2003.** The iron oxides. Wiley, Weinheim, Germany.

**Coupe, R.H, Kalkhoff, S.J., Capel, P.D., Gregoire, C., 2012.** Fate and transport of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters of agricultural basins. Pest Management Science 68, 16-30.

**Coquet, Y., Ribière, C., Vachier, P., 2004**. Pesticide adsorption in the vadose zone : a case study on Eocene and Quaternary materials in Northern France. Pest Management Science 60, 992-1000.

**Coquet, Y., 2003**. Sorption of pesticides atrazine, isoproturon, and metamitron in the vadose zone. Vadoze Zone Journal 2, 40-51.Damonte, M., Torres Sanchez, R.M., dos Santos Afonso, M., 2007. Some aspects of the glyphosate adsorption on montmorillonite and its calcined form. Applied Clay Science 36, 86-94.

**Dann, R., Close, M., Flintoft, M., Hector, R., Barlow, H., Thomas, S., Francis, G., 2009**. Characterization and estimation of hydraulic properties in an alluvial gravel vadose zone. Vadose Zone Journal 8 (3), 651-663.

Delolme, C., Hébrard-Labit, C., Spadini, L., Gaudet, J.P., 2004. Experimental study and modeling of the transfer of zinc in a low reactive sand column in the presence of acetate. Journal of Contaminant Hydrology 70, 205-224.

**Dion, H.M., Harsh, J.B., Hill Jr., H.H., 2001**. Competitive sorption between glyphosate and inorganic phosphate on clay minerals and low organic matter soils. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 249 (2), 386-390.

**De Jonge, H., de Jonge, L.W., Jacobsen, O.H., Yamaguchi, T., Moldrup, P., 2001**. Glyphosate sorption in soils of different pH and phosphorus content. Soil Science 166, 230-238.

**De Jonge, H., de Jonge, L.W., 1999**. Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraz to a sandy loam soil. Chemosphere 39, 753-763.

**De Jonge, H., Jacobsen, O.H., de Jonge, L.W., Moldrup, P., 1999**. Particle-facilitated transport of prochloraz in undisturbed sandy loam soil columns. Journal of Environmental Quality 27(6), 1495-1503.

**Delolme, C., Hébrard-Labit, C., Spadini, L., Gaudet, J.P., 2004**. Experimental study and modeling of the transfer of zinc in a low reactive sand column in the presence of acetate. Journal of Contaminant Hydrology 70, 205-224.

**Delphin, J.E., Chapot, J.Y., 2006.** Leaching of atrazine, metolachlor and diuron in the field in relation to their injection depth into a silt loam soil. Chemosphere 64, 1862–1869

**Dion, H.M., Harsh, J.B., Hill Jr., H.H., 2001**. Competitive sorption between glyphosate and inorganic phosphate on clay minerals and low organic matter soils. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 249 (2), 386-390.

**Dores, E.F.G.C., Spadotto, C.A., Weber, O.L.S., Carbo, L., Vecchiato, A.B., Pinto, A.A., 2009**. Environmental Behaviour of Metolachlor and Diuron in a Tropical Soil in the Central Region of Brazil. Water Air and Soil Pollution 197(1-4), 175-183.

**Dousset, S., Chauvin, C., Durlet, P., Thévenot, M., 2004.** Transfer of hexazinone and glyphosate through undisturbed soil columns in soils under Christmas tree cultivation. Chemosphere 57, 265-272.

**Dos Santos Afonso, M., Barja, B.C., Pessagno, R.C., Tevez, H.R., 2003**. Biogeochemistry of Chelating Agents Symposium. Extended Abstracts of 226th ACS National Meeting. New York, USA.

**Dubus, I.G., Janssen, P.H.M., 2003.** Issues of replicability in Monte Carlo modeling: A case study with a pesticide leaching model. Environmental Toxicology and Chemistry 22(12), 3081-3087.

**Dubus, I.G., Brown, I.G., Beulke, C.D., 2003**. Sources of uncertainty in pesticide fate modelling. Science of the Total Environment 317(1-3), 53-72.

**Duc, M., Gaboriaud, F., Thomas, F., 2005.** Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement 1. Literature review. Journal of Colloid Interface Science 289, 139-147.

**Duchaufour, P., 1995**. Pédologie- sol, végétation, environnement. Masson 4ème edition. 324p.

**Duchaufour, P., 1983.** Pédologie : Pédogénèse et classification. 2$^{e}$ édition, Masson.

**Dusek, J., Dohnal, M., Snehota, M., Sobotkova, M., Ray, C., Vogel, T., 2015.** Transport of bromide and pesticides through an undisturbed soil column: A modeling study with global optimization analysis. Journal of Contaminant Hydrology 175-176, 1-16.

**Dusek, J., Sanda, M., Loob, B., Ray, C., 2011**. Field leaching of pesticides at five test sites in Hawaii: study description and results. Pest Management Science 66, 596-611.

**El Arfaoui, A., Sayen, S., Paris, M., Keziou, A., Couderchet, M., Guillon, E., 2012.** Is organic matter alone sufficient to predict isoproturon sorption in calcareous soils ? Science of the Total Environment 432, 251-256.

**El-Nahhal, Y., 2003**. Adsorption mechanism of chloroacetanilide herbicides to modified montmorillonite. Journal of Envrionemental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes 38(5), 591-604.

**Fesch, C., Simon, W., Haderlein, S.B., Reichert, P., Schwarzenbach, R.P., 1998**. Nonlinear sorption and nonequilibrium solute transport in aggregated porous media: experiments, process identification and modeling. Journal of Contaminant Hydrology 31, 373-407.

**Février, L., 2001**. Transfert d'un mélange Zn-Cd-Pb dans un dépôt fluvio-glaciaire carbonaté. Approche en colonnes de laboratoire. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon.

**Filius, J.D., Lumsdon, D.G., Meeussen, J.C.L., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W.H., 2000**. Adsorption of fulvic acid on goethite. Geochimica et Cosmochimica Acta 64(1), 51-60.

**Filius, J., Hiemstra, T., and Van Riemsdijk,. W.H. 1997**. Adsorption of small weak organic acids on goethite: modelling of mechanisms. J. Colloid Interf. Sci. 195, 368-380.

**Freuze, I., Jadas-Hecart, A., Royer, A., Communala, P.Y.,** Influence of complexation phenomena with multivalent cations on the analysis of glyphosate and aminomethyl phosphonic acid in water. Journal of Chromatography A 1175, 197-206.

**Gao, G.Y., Feng, S.Y., Zhan, H.B., Huang, G.H., Mao, X.M., 2009**. Evaluation of anomalous solute transport in a large heterogeneous soil column with mobile immobile model. Journal of Hydrologic Engineering 14, 966-974.

**Gaudet, J.P., Jégat, H., Vachaud, G., Wierenga, P.J., 1977**. Solute transfert, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand. Soil Science Society of America Journal 41(4), 665-671.

**Geelhoed, J.S., Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W.H., 1997**. Phosphate and sulfate adsorption on goethite: single anion and competitive adsorption. Geochimica et Cosmochimica 61 (12), 2389-2396.

**Gerritse, R.G., Beltran, J., Hernandez, F., 1996.** Adsorption of atrazine, simazine, and glyphosate in soils of the Gnangara Mound, Western Australia. Australian Journal of Soil Research 34, 599-607.

**Ghafoor, A., Jarvis, N., Stenström, J., 2013**. Modelling pesticide sorption in the surface and subsurface soils of an agricultural catchment. Pesticide Management Science 69, 919-929.

**Gimsing, A.L,, Borggaard, O.K., 2007**. Phosphate and glyphosate adsorption by hematite and ferrihydrite and comparison with other variable-charge minerals. Clays and Clay Minerals 55, 108-114.

**Gimsing, A.L., Borggaard, O.K., Bang, M., 2004a**. Influence of soil composition on adsorption of glyphosate and phosphate by contrasting Danish surface soils. European Journal of Soil Science 55, 183-19.

**Gimsing, A.L., Borggaard, O.K., Sestoft, P., 2004b**. Modelling the kinetics of the competitive adsorption and desorption of glyphosate and phosphate on goethite and gibbsite and in soils. Environmental Science & Technology 38, 1718-1722.

**Gimsing, A.L., Borggaard, O.K., 2002**. Competitive adsorption and desorption of glyphosate and phosphate on clay silicates and oxides. Clay Minerals 37, 509-515.

**Gimsing, A.L., Borggaard, O.K., 2001.** Effect of KCl and $CaCl_2$ as background electrolytes on the competitive adsorption of glyphosate and phosphate on goethite. Clays and Clays Minerals 46 (3), 270-275.

**Glass, R.L., 1987**. Adsorption of glyphosate by soils and clay-minerals. Journal of Agricultural and Food Chemistry 35, 497-500.

**Gourcy, L., Surdyk, N., Baran, N., Sidoli, P., Levillon, F. 2014.** Présentation de l'étude et des travaux des deux premières années du projet PENATH. Rapport d'avancement. BRGM/RP-63042-FR.

**Goutaland, D., Winiarski, T., Dubé, J.S., Bièvre, G., Buoncristiani, J.F., Chouteau, M., and Giroux, B. 2008.** Hydrostratigraphic characterization of glaciofluvial deposits underlying an infiltration basin using ground penetrating radar. Vadose Zone Journal 7, 194-207.

**Goutaland, D., Winiarski, T., Lassabatere, L., Dubé, J.S. and Angulo-Jaramillo, R. 2013**. Sedimentary and hydraulic characterization of a heterogeneous glaciofluvial deposit: application to the modeling of unsaturated Flow. Engineering Geology 166, 127-139.

**Guo, L., Jury, W.A., Wagenet, R.J., Flury, M., 2000**. Dependence of pesticide degradation on sorption: nonequilibrium model and application to soil reactors. Journal of Contaminant Hydrology 43 (1), 45–62.

**Gustafsson, J., 2001**. Modelling competitive anion adsorption on oxide minerals and an allophone containing soil. European Journal of Soil Science 52, 639-653.

**Griffioen, J.W., Barry, D.A., Parlange, J.Y., 1998**. Interpretation of two-region model parameters, Water Resources Research 34, 373-384.

**Gutierrez A., Baran N., 2009**. Long-term transfer of diffuse pollution at catchment scale: respective roles of soil, and the unsaturated and saturated zones (Brévilles, France). Journal of Hydrology 369, 381-391.

**Hancock, T.C., Sandstrom, M.W., Vogel, J.R., Webb, R.M.T., Randall Bayless, E., Barbash, J.E., 2008.** Pesticide fate and transport throughout unsaturated zones in five agricultural settings, USA. Journal of Environmental Quality 37, 1086-1100.

**Hayot, C., 1992**. Transferts de solutés en milieu poreux agrégé. Expérimentation et tentative de validation d'un modèle mécaniste. Thèse Sciences et techniques de l'eau : Université Louis Pasteur – Strasbourg, 327 p.

**Heinz, J., Kleineidam, S., Teutsch, G., Aigner, T., 2003.** Heterogeneity patterns of Quaternary glaciofluvial gravel bodies (SW-Germany): application to hydrogeology. Sedimentary Geology 158(1-2), 1-23.

**Hendrickx, J.M.H. and Flury, M. 2001.** Uniform and preferential flow, mechanisms in the vadose zone. Conceptual Models of Flow and Transport in the Fracturated Vadose zone. National Research Council, National Academy Press, Washington, D.C., p 149-187.

**Hiemstra, T., Antelo, J., Rahnemaie, R., Van Riemsdijk, W.H., 2010**. Nanoparticles in natural systems I: the effective reactive surface area of the natural oxide fraction in field samples. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 41-58.2010

**Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W.H., 1996.** A surface structural approach to ion adsorption: the charge distribution (CD) model. Journal of Colloid Interface Science 179, 488-508.

**Hladik, M.L., Bouwer, E.J., Roberts, A.L., 2008**. Neutral chloroacetamide herbicide degradates and delated compounds in Midwestern United States drinking water sources. Science of the Total Environment 390, 155–165.

**Ho, Y.S., 2006**. Review of second-order models for adsorption systems. Journal of Hazardous Materials B136, 681-689.

**Ho, Y.S., McKay, G., 1999**. Pseudo-second ordre model for sorption processes. Process Biochemistry 34, 451-465.

**Inoue, M.H., Oliveira, J.R.R.S., Regitano, J.B., Tormena, C.A., Constantin, J., Tornisielo, V.L., 2010**. Sorption-desorption of atrazine and diuron in soils from Southern Brazil. Journal of Environmental Science and Health, Part B 41, 605-621.

**Jacobsen, C.S., van der Keur, P., Iversen, B.V., Rosenberg, P., Barlebo, H.C., Torp, S., Vosgerau, H., Juhler, R.K., Ernstsen, V., Rasmussen, J., Catrine Brinch, U., Hørbye Jacobsen, O., 2008**. Variation of MCPA, metribuzine, methyltriazine-amine and glyphosate degradation, sorption, mineralization and leaching in different soil horizons. Environmental Pollution 156, 794-802.

**Janniche, G.S., Mouvet, C., Albrechtsen , H.J., 2011**. Vertical small scale variations of sorption and mineralization of three herbicides in subsurface limestone and sandy aquifer. Journal of Contaminant Hydrology 123, 167-177.

**Janniche, G.S., Mouvet, C., Albrechtsen , H.J., 2010.** Acetochlor sorption and degradation in limestone subsurface and aquifers. Pest Management Science 66, 1287-1297.

**Jarvis, N., Boesten, J., Hendriks, R., Klein, M., Larsbo, M., Roulier, S., Stenemo, F., Tiktak, A., 2003.** Incorporating macropore flow into FOCUS PEC models. In: Del Re, A.A.M., Capri, E., Padovani, L., Trevisan, M. (Eds.), Pesticide in Air, Plant, Soil and Water System. Proceedings of the XII Symposium Pesticide Chemistry, Piacenza, Italy. 4–6 June 2003. La Goliardica Pavese s.r.l., Pavia, pp. 963–972.

**Jarvis, N.J. 1994**. The MACRO model (version 3.1): Technical description and sample simulations. Rep. Diss. 19. Dep. Soil Sci., Swedish Univ. Agric. Sci., Uppsala.

**Jonsson, C., Persson, P., Sjoberg, S., Loring, J.S., 2008**. Adsorption of glyphosate on goethite (α-FeOOH): Surface complexation modeling combining spectroscopic and adsorption data. Environmental Science and Technology 42, 2464-2469.

**Jury, W.A., Flühler, H., 1992**. Transport of chemicals through soil: mechanisms, models, and field applications. Advances in Agronomy, 47, 141-201.

**Kah, M., Brown, C.D., 2006.** Adsoption of ionisable pesticide in soils. Rev Environ Contam Toxicol 188, 149-217.

**Kaur, P., Sud, D., 2011**. Adsorption Kinetics, Isotherms, and Desorption of Monocrotophos and Dichlorvos on Various Indian Soils. Clean – Soil, Air, Water 39(12), 1060-1067.

**Kjaer, J., Ernsten, V., Jacobsen, O.H., Hansen, N., de Jonge, L.W., Olsen, P., 2011**. Transport modes and pathways of the strongly sorbing pesticides glyphosate and pendimethalin through structured drained soils. Chemosphere 84, 471-479.

**Kjær, J., Olsen, P., Ullum, M., Grant, R. 2003**. Leaching of Glyphosate and Amino-Methylphosphonic Acid from Danish Agricultural Field Sites, Vadose Zone Processes and Chemical Transport, 608–620.

**Klein, C., Schneider, R.J., Meyer, M.T., Aga, D.S., 2006**. Enantiomeric separation of metolachlor and its metabolites using LC–MS and CZE. Chemosphere 62, 1591–1599.

**Kleineidam, S., Rügner, H., Grathwohl, P., 2013**. Influence of petrographic composition/organic matter distribution of fluvial aquifer sediments on the sorption of hydrophobic contaminants. Sedimentary Geology 129 (3-4), 311-325.

**Klingbeil, R., Kleineidam, S., Asprion, U., Aigner, T., Teutsch, G., 1999**. Relating lithofacies to hydrofacies: outcrop-based hydrogeological characterization of Quaternay gravel deposits. Sedimentary Geology 129, 299-310.

**Köck-Schulmeyer, M., Ginebreda, A., Postigo, C., Garrido, T., Fraile, J., de Alda, M.L., Barcelo, D., 2014**. Four-year advanced monitoring program of polar pesticides in groundwater of Catalonia (NE-Spain). Science of the Total Environment 470, 1087-1098.

**Kodesova, R., Kocarek, M., Kodes, V., Drabek, O., Kozak, J., Hejtmankova, K., 2011**. Pesticide adsorption in relation to soil properties and soil type distribution in regional scale. Journal of Hazardous Materials 186, 540-550.

**Köhne, J.M., Köhne, S., Simunek, J., 2009**. A review of model applications for structured soils : b) Pesticide transport. Journal of Contaminant Hydrology 104, 36-60.

**Köhne, J.M., Köhne, S., Simunek, J., 2006.** Multi-process herbicide transport in structured soil columns: experiments and model analysis. Journal of Contaminant Hydrology 58, 1-32.

**Kolpin, D.W., Schnoebelen, D.J., Thurman, E.M., 2004.** Degradates provide insight to spatial and temporal trends of herbicides in ground water. Ground Water 4, 601–608.

**Kolpin, D.W., Barbash, J.E., Gilliom, R.J., 1998a**. Occurrence of pesticides in shallow groundwater of the United States: initial results from the National Water Quality Assessment Program. Environmental Science Technology 32, 558-566.

**Kolpin, D.W., Thurman, E.M., Linhart, S.M., 1998b**. The environmental occurrence of herbicides: The importance of degradates in groundwater. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 35, 385-390.

**Kookana, R.S., Aylmore, L.A.G., Gerritse, R.G., 1992.** Time-dependent sorption of pesticides during transport in soils. Soil Science 154 (3), 214-224.

**Kozak, J., Vacek, O., 1996**. The mathematical model (BPS) for prediction of pesticide Behaviour In Soils. Rostlinna Vyroba 42, 551-558.

**Krebs, R., Sardin, M., Schweich, D., 1987.** Mineral dissolution, precipitation, and ion exchange in surfactant flooding. AIChE Journal 33(8), 1371-1378.

**Krutz, L.J., Gentry, T.J., Senseman, S.A., Pepper, I.L., Tierney, D.P., 2006.** Mineralisation of atrazine, metolachlor and their respective metabolites in vegetated filter strip and cultivated soil. Pest Management Science 62, 505-514.

**Krutz, L.J., Senseman, S.A., McInnes, K.J., Hoffman, D.W., Tierney, D.P., 2004**. Adsorption and desorption of metolachlor and metolachlor metabolites in vegetated filter strip and cultivated soil. Journal of Environmental Quality 33, 939-945.

**Laitinen, P., Siimes, K., Rämo, S., Jauhiainen, L., Eronen, L., Oinone, S., Hartikaninen, H., 2008**. Effects of soil phosphorus on environmental risk assessment of glyphosate and glufosinate-ammonium. Journal of Environmental Quality 37, 830-838.

**Lake, L.W., Srinivasan, S., 2004**. Statistical scale-up of reservoir properties: concepts and applications. Journal of Petroleum Science and Engineering 44, 27-39.

**Lamy, E., Lassabatere, L., Bechet, B., Andrieu, H., 2013.** Effect of a nonwoven geotextile on solute and colloid transport in porous media under both saturated and unsaturated conditions. Geotextiles and Geomembranes 36, 55-65.

**Landry, D., Dousset, S., Fournier, J.C., Andreux, F., 2005.** Leaching of glyphosate and AMPA under two soil management practices in Burgundy vineyards (Vosne-Romanée, 21-France). Environmental Pollution 138, 191-200.

**Lamy, E., Lassabatere, L., Bechet, B., Andrieu, H., 2009**. Modeling the influence of an artificial macropore in sandy columns on flow and transfer. Journal of Hydrology 376, 392-402.

**Landry, D., Dousset, S., Fournier, J.C., Andreux, F., 2005**. Leaching of glyphosate and AMPA under two soil management practices in Burgundy vineyards (Vosne-Romanée, 21-France). Environmental Pollution 138, 191-200.Larsbo and Jarvis 2005

**Largegren, S., 1898.** About the theory of so-called adsorption of soluble substances. KungligaSuensk Vetenskapsakademiens Handlingar, 24, 1–39.

**Larsbo, M., Jarvis, N.J., 2003**. MACRO5.0. A model of water flow and solute transport in macroporous soil. Technical description. Emergo 2003, 6, 48pp., Swedish Univ. of Agricult. Sci., Dept. of Soil Sci., Uppsala, Sweden.

**Lassabatere, L., Angulo-Jaramillo, R., Goutaland, D., Letellier, L., Gaudet, J., Winiarski, T. and Delolme, C. 2010**. Effect of the settlement of sediments on water infiltration in two urban infiltration basins. Geoderma, 156, 316-325.

**Lassabatere, L., Spadini, L., Delolme, C., Fevrier, L., Cloutier, R.G., Winiarski, T., 2007**. Concomitant Zn-Cd and Pb retention in a carbonated fluvio-glacial deposit under both static and dynamic conditions. Chemosphere 69, 1499-1508.

**Lassabatere, L., Winiarski, T., Galvez Cloutier, R., 2004**. Retention of three heavy metals (Zn, Pb, and Cd) in a calcareous soil controlled by the modification of flow with geotextiles. Environmental Science and Technology 38, 4215-4221.

**Lassabatere, L., 2002**. Modification du transfert de trois metaux lourds (Zn, Pb et Cd) dans un sol issu d'un dépôt fluvio-glaciaire carbonaté par l'introduction de géotextiles. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon.

**Li, H., Joshi, S.R., Jaisi, D.P., 2015.** Degradation and isotope source tracking of glyphosate and aminomethylphosphonic acid. Journal of Agricultural and Food Chemistry 64, 529-538.

**Li, H., Teppen, B.J., Laird, D.A., Johnston, C.F., Boyd, S.A., 2006.** Effects of increasing potassium chloride and calcium chloride ionic strength on pesticide sorption by potassium- and calcium-smectite. Soil Science Society of America Journal 70, 1889-1895.

**Liu, W., Gan, J., Yates, S.R., 2002.** Influence of herbicide structure, clay acidity, and humic acid coating on acetanilide herbicide adsorption on homoionic clays. Journal of Agricultural and Food Chemistry 50, 4003-4008.

**Liu, W., Gan, J., Papiernik, S.K., Yates, S.R., 2000.** Structural influences in relative sorptivity of chloroacetanilide herbicides on soil. Journal of Agricultural and Food Chemistry 48, 4320-4325.

**Liu, W., Sun, Z., Forsling, W., Du, Q., Tang, H., 1999**. A Comparative study of surface acid-base characteristics of natural illites from different origins. Journal of Colloid Interface Science 219, 48-61.

**Limousin, G., 2006**. Transfert de solutés réactifs dans la zone non-saturée des sols à différentes échelles d'observation. Thèse d'état, Université Joseph Fourier, Grenoble 1, France. 194p.

**Loos R., Locoro G., Comero S., Contini S., Schwesig D., Werres F., Balsaa P., Gans O., Weiss S., Blaha L., Bolchi M., Gawlik B.M., 2010.** Pan-European survey on the occurrence of selected polar persistent pollutants in ground water. Water Research 44, 4115-4126

**Lopez, B., Ollivier, P., Togola A., Baran, N., Ghestem, J.P., 2015.** Screening of French groundwater for regulated and emerging contaminants. Science of the Total Environment 518-519, 562-573.

**Lopez, B., Laurent, A., 2013.** Campagne exceptionnelle d'analyse des substances présentes dans les eaux souterraines de métropole. Rapport final. BRGM/RP-61853-FR. 193p.

**Ma, L., Selim, H.M., 1995.** Solute transport in soils under conditions of variable flow velocities. Water Resources Research 32(11), 3277-3283.

**Mackay, A.A., Vasudevan, D., 2012.** Polyfunctional ionogenic compound sorption: challenges and new approaches to advance predictive models. Environmental Science and Technology 46, 9209-9223.

**Madsen, L., Lindhardt, B., Rosenberg, P., Clausen, L., Fabricius, I., 2000.** Pesticide sorption by low organic carbon sediments: a screening for seven herbicides. Journal of Environmental Quality 29, 1488-1500.

**Magga, Z., Tzovolou, D.N., Theodoropoulou, M.A., Tsakiroglou, C.D., 2012.** Combining experimental techniques with non-linear numerical models to assess the sorption of pesticides on soils. Journal of Contaminant Hydrology 129-130, 62-69.

**Mandier, P., 1984**. Le relief de la vallée du Rhône au Tertiaire et au Quaternaire. Thèse d'état Université de Lyon II, Lyon, France.

**Mamy, L., Barriuso, E., 2005.** Glyphosate adsorption in soils compared to herbicides replaced with the introduction of glyphosate resistant crops. Chemosphere 61, 844-855.

**Matsubayashi, U., Devkota, L.P., Takagi, F., 1997.** Characteristics of the dispersion coefficient in miscible displacement through a glass beads medium. Journal of Hydrology 192 (1–4), 51–64.

**Mc Bride, M., Kung, K.H., 1989**. Complexation of glyphosate and related ligands with Iron(III). Soil Science Society of America Journal 56(6), 1668-1673.

**McConnell, J.S., Hossner, L.R., 1985**. pH-dependent adsorption-isotherms of glyphosate. Journal of Agricultural and Food Chemistry 33:1075-1078.

**Mehra, O.P., Jackson, M.L., 1960.** Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clays Clay Mineralogy 7, 317-327.

**Miall, A.D., 1999.** Principles of sedimentay basin analysis. 3rd Updated and Elarged Edition, Springer, Berlin.

**Morillo, E., Undabeytia, T., Maqueda, C., Ramos, A., 2000**. Glyphosate adsorption on soils of different characteristics. Influence of copper addition. Chemosphere 40, 103-107.

**Morillo, E., Maqueda, C., Bejarano, M., Madrid, L., Undabeytia, T., 1994**. Cu(II)-glyphosate system - a study by anodic-stripping voltammetry and the influence of Cu adsorption by montmorillonite. Chemosphere 28(12), 2185-2196.

**Napoli, M., Cecchi, S., Zanchi, C.A., Orlandini, S., 2015**. Leaching of glyphosate and aminomethylphosphonic acid through silty clay soil columns under Outdoor Conditions. Journal of Environmental Quality 44, 1667-1673.

**Nennemann, A., Mishael, Y., Nir, S., Rubin, B., Polubesova, T., Bergaya, F., van Damme, H., Lagaly, G., 2001.** Clay-based formulations of metolachlor with reduced leaching. Applied Clay Science 18, 265-275.

NF ISO 21458, 2009. Qualité de l'eau- Dosage du glyphosate et de l'AMPA.

**Norgaard, T., Moldrup, P., Ferre, T.P.A., Olsen, P., Rosenbom, A.E., de Jonge, L.W., 2014**. Leaching of glyphosate and aminomethylphosphonic acid from an agricultural field over a twelve-year period. Vadose Zone Journal 13.

**O'Brien, R.M., (2007)** A caution regarding rules of thumb for variance inflation factors. Quality and Quantity 41, 673-690.

**OCDE Guideline 106, 2000**. OCDE Guideline for the testing of chemicals- Adsorption, desorption using a batch equilibrium method.44p.

**Okada, E., Luis Costa, J., Bedmar, F., 2016**. Adsorption andmobility of glyphosate in different soils under no-till and conventional tillage. Geoderma 263, 78-85.

**Ololade, I.A., Oladoja, N.A., Alomaja, F., Ololade, O.O., Olaseni, E.O., Oloye, F.F., 2015a**. Influence of organic carbon and metal oxide phases on sorption of 2,4,6-trichlorobenzoic acid under oxic and anoxic conditions. Environmental Monitoring and Assessment 187, 1-15.

**Ololade, I.A., Alomaja, F., Oladoja, N.A., Ololade, O.O., Oloye, F.F, 2015b.** Kinetics and isotherm analysis of 2,4-dichlorophenoxyl acetic acid adsorption onto soil components under oxic and anoxic conditions. Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes 50:7, 492-503.

**Ololade, I.A., Oladoja, N.A., Oloye, F.F., Alomaja, F., Akerele, D.D., Iwaye, J., Aikpokpodion, P., 2014**. Sorption of glyphosate on soil components: The roles of metal oxides and organic materials. Soil and Sediment Contamination 23, 571-585.

**Padilla, I.Y., Jim Yeh, T.C., Conklin, M.H., 1999**. The effect of water content on solute transport in unsaturated porous media. Water Resources Research, 35(11), 3303-3313.

**Pallud, C., 2000**. Etude multi-échelles du fonctionnement hydrodynamique et microbiologique d'un sol soumis à un apport de soluté : application à l'ammonium et au 2,4-D. Thèse d'état, Université Joseph Fourier, Grenoble I, France. 259p.

**Pang, L., Close, M., Flintoft, M., 2005**. Degradation and sorption of atrazine, hexazinone and procymidone in coastal sand aquifer media. Pest Management Science 61, 133-143.

**Papiernik, S.K., Koskinen, W.C., Cox, L., Rice, P.J., Clay, S.A., Werdin-Pfisterer, N.R., Norberg, K.A., 2006.** Sorption-desorption of imidacloprid and its metabolites in soil and vadose zone materials. Journal of Agricultural and Food Chemistry 54, 8163-8170.

**Paradelo, M., Norgaard, T., Moldrup, P., Ferré, T.P.A., Kumari, K.G.I.D., Arthur, E., de Jonge, L.W., 2015.** Prediction of the glyphosate sorption coefficient across two loamy agricultural fields. Geoderma 259, 224-232.

**Patakioutas, G., Albanis, T.A., 2002.** Adsorption-desorption studies of alachlor, metolachlor, PETC, chlorothalonil and pirimiphos-methyl in contrasting soils. Pest Management Science 58, 352-362.

**Paudel, P., Negusse, A., Jaisi, D.P., 2015**. Birnessite-catalyzed degradation of glyphosate: a mechanistic study aided by kinetics batch studies and NMR spectroscopy. Soil Science Society of America 79, 815-825.

**Pessagno, R.C., Torres Sanchez, R.M., dos Santos Afonso, M., 2008**. Glyphosate behavior at soil and mineral-water interfaces. Environmental Pollution 153, 53-59.

**Piccolo, A., Celano, G., Arienzo, M., Mirabella, A., 1994.** Adsorption and desorption of glyphosate in some European soils. Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes 29, 1105-1115.

**Postigo, C., Barcelo, D., 2015**. Synthetic organic compounds and their transformation products in groundwater : occurrence, fate and mitigation. Science of the Total Environment 503-504, 32-47.

**Postle, J.K., Rheineck, B.D., Allen, P.E., Baldock, J.O., Cook, C.J., Zogbaum, R., Vandenbrook, J.P., 2004**. Chloroacetanilide herbicide metabolites in Wisconsin groundwater: 2001 Survey results. Environmental Science and Technology 38, 5339-5343.

**Pot, V., Simunek, J., Benoit, P., Coquet, Y., Yra, A., Martinez-Cordon, M.J., 2005**. Impact of rainfall intensity on the transport of two herbicides in undisturbed grassed filter strip soil cores. Journal of Contaminant Hydrology 81, 63-88.

**Predelus, D., 2014.** Rôle des hétérogénéités texturale et structurale du sol sur le transfert et la rétention des nanoparticules dans la zone non saturée- expérimentation et modélisation. PhD thesis, Ecole Nationale des Travaux Publics de l'Etat, Vaulx-en-Velin.

**Prédélus, D., Lassabatere, L., Paiva Coutinho, A., Louis, C., Brichart, T., Ben Slimène, E., Winiarski, T., Angulo-Jaramillo, R., 2014**. Tracing water flow and colloidal particles transfer in an unsaturated soil. Journal of Water Resource and Protection 6, 696-709.

**Pusino, A., 1992**. Influence of organic matter and its clay complexes on metolachlor adsorption on soil. Pesticide Science 36, 283-286.

**Rampazzo, N., Rampazzo Todorovic, G., Mentler, A., Blum, W.E.H., 2013.** Adsorption of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in soils. International Agrophysics 27, 203-209.

**Ramstedt, M., Norgren, C., Sheals, J., Shchukarev, A., Sjoberg, S., 2004.** Chemical speciation of N-phosphonomethyl)glycine in solution and at mineral interfaces. Surf. Interface Anal. 36, 1074-10777.

**Rani, S., Sud, D., 2014.** Time and temperature dependent sorption behaviour of dimethoate pesticide in various Indian soils. International Agrophysics 28, 479-490.

**Rao, P.S.C., Mansell, R.S., Baldwin, L.B., Laurent, M.F., 1983**. Pesticides and their Behavior in Soil and Water. Soil Science Fact Sheer. Florida Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida.

**Reemtsma, T., Alder, L., Banasiak, U., 2013**. Emerging pesticide metabolites in groundwater and surface water as determined by the application of a multimethod for 150 pesticide metabolites. Water Research 47, 5535-5545.

**SAGE de l'Est Lyonnais, 2010**. Exploitation du réseau SAGE de suivi qualitative et quantitative des eaux de l'Est Lyonnais. Campagnes 2009-2010.

**Sanchez-Martin, M.J., Crisanto, T., Lorenzo, L.F., Arienzo, M., SanchezCamazano, M., 1995.** Influence of leaching rates on C-14 metolachlor mobility. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 54(4), 562-569.

**Sardin, M., Schweich, D., Leij, F.J., Van Genuchten, M.T.**, Modeling the nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media : a review. Water Resources Reseatch 27(9), 2287-2307.

**Seybold, C.A., Mersie, W., 1996**. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine, hydroxyatrazine and metolachlor in two soil from Virginia. Journal of Environmental Quality 25, 1179-1185.

**Shaner, D.L., Brunk, G., Belles, D., Westra, P., Nissen, S., 2006.** Soil dissipation and biological activity of metolachlor and S-metolachlor in five soils. Pest Management Science 62, 617–623.

**Sheals, J., Sjoberg, S., Persson, P., 2002**. Adsorption of glyphosate on goethite: Molecular characterization of surface complexes. Environmental Science & Technology 36:3090-3095.

**Sheals, J., Persson, P., Hedman, B., 2001.** IR and EXAFS spectroscopic studies of glyphosate protonation and copper(II) complexes of glyphosate in aqueous solution. Inorganic Chemistry 40(17), 4302-4309.

**Si, Y., Takagi, K., Iwasaki, A., Zhou, D., 2009.** Adsorption, desorption and dissipation of metolachlor in surface and subsurface solids. Pest Management Science 65, 956-962.

**Sidoli, P., Baran, N., Angulo-Jaramillo, R., 2016a**. Glyphosate and AMPA adsorption in soils : laboratory experiments and pedotransfer rules.Environmental Science and Pollution Research 23(6), 5733-5742.

**Sidoli, P., Lassabatere, L., Angulo-Jaramillo, R., Baran, N., 2016b.** Experimental and modelling of the unsaturated transports of S-metolachlor and its metabolites in glaciofluvial vadose zone solids. Journal of Contaminant Hydrology 190, 1-14.

**Šimůnek, J., van Genuchten M.T. & Sejna M. 2013**. The Hydrus-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media. Version 4.16, HYDRUS Software Series 3, Department of Environmental Sciences, University of California Riverside, Riverside, California, 330p.

**Šimůnek, J., van Genuchten, M. T., 2008**. Modeling nonequilibrium flow and transport processes using Hydrus. Vadose Zone Journal 7, 782-797

**Šimůnek, J., Jarvis, N.J., van Genuchten, M.T., Gärdenäs, A. 2003**. Review and comparison of models for describing non-equilibrium and preferential flow and transport in the vadoze zone. Journal of Hydrology 272, 14-35.

**Smith, C.N., Parrish, R.S., 1993.** A field study to evaluate leaching of aldicarb, metolachlor, and bromide in a sandy loam soil. J. Environ. Qual. 22, 562-577

**Sorensen, S.R., Schultz, A., Jacobsen, O.S., Aamand, J., 2006**. Sorption, desorption and mineralisation of the herbicides glyphosate and MCPA in samples from two Danish soil and subsurface profiles. Environmental Pollution 141, 184-194.

**Sprankle, P., Meggitt, W.F., Penner, D., 1975**. Adsorption, mobility, and microbial degradation of glyphosate in soil. Weed Science 23, 229-234.

**Steele, G.V., Johnson, H.M., Sandstrom, M.W., Capel, P.D., Barbash, J.E., 2008**. Occurrence and fate of pesticides in four contrasted agricultural settings in the United States. Journal of Environmental Quality 37, 1116-1132.

**Strange-Hansen, R., Holm, P.E., Jacobsen, O.S., Jacobsen, C.S., 2004.** Sorption, mineralization and mobility of N-(phosphonomethyl)glycine (glyphosate) in five different types of gravel. Pest Management Science 60, 570-578.

**Sviridova, A.V., Shushkovaa, T.V., Ermakovaa, I.T., Ivanovaa, E.V., 2015.** Microbial degradation of glyphosate herbicides (review). Applied Biochemistry and Microbiology 51(2), 188-195.

**Toccalino, P.L., Gilliom, R.J., Lindsey, B.D., Rupert, M.G., 2014**. Pesticides in Groundwater of the United States: decadal-scale changes, 1993-2011. Groundwater-Focus 52, 112-125.

**Togola, A., Baran, N., Coureau, C., 2014**. Advantages of online SPE coupled with UPLC/MS/MS for determining the fate of pesticides and pharmaceutical compounds. Analytical and Bioanalytical Chemistry 406, 1181-1191.

**Tomlin, C.D.S., 1997**. The Pesticide Manual. The British Crop Protection Council, Farnham, Surrey.

**Topp, E., Vallaeys, T., Soulas, G., 1997.** In: van Elsas, J.D., Trevors, J.T., Wellington, E.M.H. (Eds.), Modern Soil Microbiology. Marcel Dekker, New York, pp. 547–575.

**Torrents, A., Jayasundera, S., 1997**. The sorption of nonionic pesticides onto clays and the influence of natural organic carbon. Chemosphere 35 (7), 1549-1565.

**Tuxen, N., Tüchsen, P.L., Rügge, K., Albrechsten, H.J., Bjerg, P.L., 2000**. Fate of seven pesticides in an aerobic aquifer studied in column experiments. Chemosphere 41, 1485-1494.

**United States Environmental Protection Agency, 2011**. Pesticides industry sales and usage- 2006 and 2007 market estimates.41p.

**van Genuchten, M. T. and Wierenga, P. J. 1976.** Mass transfer studies in sorbing porous media: 1. Analytical solutions. Soil Science Society of America Journal 40(4), 473–480.

**Van Stempvoort, D.R., Roy, J.W., Brown, S.J., Bickerton, G., 2014.** Residues of the herbicide glyphosate in riparian groundwater in urban catchments. Chemosphere 95, 455-463.

**Vereecken, H., Vanderborght, J., Kasteel, R., Spiteller, M., Schäffer, A., Close, M., 2011**. Do lab-derived distribution coefficient values of pesticides match distribution coefficient values determined from column and field-scale experiments? A critical analysis of relevant literature. Journal of Environmental Quality 40, 879-898.

**Vereecken, H., 2005.** Mobility and leaching of glyphosate: A review. Pest Management Science 61:1139-1151.

**Vinther, F.P., Brinch, U.C., Elsgaard, L., Fredslund, L., Iversen, B.V., Torp, S., Jacobsen, C.S., 2008.** Field-scale variation in microbial activity and soil properties in relation to mineralization and sorption of pesticides in a sandy soil. Journal of Environmental Quality 37, 1710-1718.

**Vischetti, C., Corti, G., Monaci, E., Cocco, S., Coppola, L., Agnelli, A., 2010.** Pesticide adsorption and degradation in fine earth and rock fragments of two soils of different origin. Geoderma 154, 348-352.

**Vryzas, Z., Nikolaos Papadakis, E., E. Papadopoulou-Mourkidou, E., 2012**. Leaching of BrL, metolachlor, alachlor, atrazine, deethylatrazine and deisopropylatrazine in clayey vadoze zone: A field scale experiment in north-east Greece. Water Research 46, 1979-1989.

**Vryzas, Z., Papadopoulou-Mourkidou, E., Soulios, G., Prodromou, K., 2007.** Kinetics and adsorption of metolachlor and atrazine and the conversion products (deethylatrazine, deisopropylatrazine, hydroxyatrazine) in the soil profile of a river basin. European Journal of Soil Science 58, 1186-1199.

**Wauchope, R.D., Yeh, S., Linders, J. BHJ., Kloskowski, R., Tanaka, K., Rubin, B., Katayama, A., Kördel, W., Gerstl, Z., Lane, M., Unsworth, J.B., 2002.** Pesticide soil sorption parameters; theory, measurement, uses, limitations and reliability. Review. Pest Management Science 58, 419-445.

**Weber, J., Wilkerson, G.G., Reinhardt, C.F., 2004.** Calculating pesticide sorption coefficients (Kd) using selected soil properties. Chemosphere 55, 157-166.

**Weber, J.B., McKinnon, E.J., Swain, L.R., 2003**. Sorption and mobility of $^{14}$C-labeled imazaquin and metolachlor in four soils as influenced by soil properties. Journal of Agricultural and Food Chemistry 51, 5752-5759.

**Wehrhan, A., Streck, T., Groeneweg, J., Vereecken, H., Kasteel, R., 2010.** Long-term sorption and desorption of sulfadiazine in soil: experiments and modeling. Journal of Environmental Quality 39, 654-666.

**Werner, D., Garratt, J.A., Pigott, G., 2013.** Sorption of 2,4-D and other phenoxy herbicides to soil, organic matter and minerals. Journal Soils Sediments 13, 129-139.

**Winiarski, T., Lassabatere, L., Angulo-Jaramillo, R., Goutaland, D., 2013.** Characterization of the heterogeneous flow and pollutant transfer in the unsaturated zone in the fluvio-glacial deposit. Procedia Environmental Sciences 19, 955-964.

**Wood, L.S., Scott, H.D., Marx, D.B., Lavy, T.L., 1987.** Variability in sorption coefficients of metolachlor on a captina silt loam. Journal of Environmental Quality 16(3), 251-256.

World reference base for soil resources, 2006. World Soil Resources Reports 103. FAO, Rome

**Yeasmin, S., Singh, B., Kookana, R.S., Farrell, M., Sparks, D.L., Johnston, C.T., 2014.** Influence of mineral characteristics on the retention of low molecular weight organic compounds: A batch sorption–desorption and ATR-FTIR study. Journal of Colloid and Interface Science 432, 246-257.

**Yu, Y., Zhu, Q.X., 2005**. Adsorption characteristic of pesticides methamidophos and glyphosate by two soils. Chemosphere 58, 811-816.

**Zappa, G., Bersezio, R., Felletti, F., Giudici, M., 2006**. Modeling heterogeneity of gravel-sand, braided stream, alluvial aquifers at the facies scale. Journal of Hydrology 325(1-4), 134-153.

**Zhao, B., Zhang, J., Gong, J., Zhang, H., Zhang, C., 2009**. Glyphosate mobility in soils by phosphate application: Laboratory column experiments. Geoderma 148, 290-297.

# *Annexes*

# *Annexe A Eléments de contexte sur la zone non saturée*

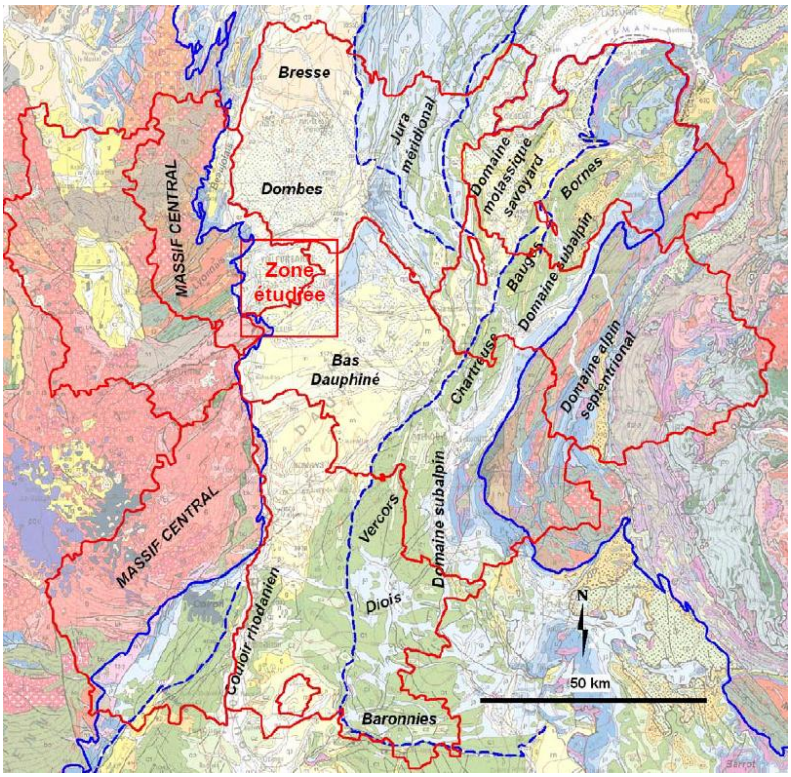



**Figure A.1 Localisation de la zone étudiée dans le contexte géologique de la région Rhône-Alpes (fond géologique à 1/1 000 000). En rouge, limites administratives des départements. En bleu, limites des principaux domaines géologiques (Castagnac et al., 2009)**

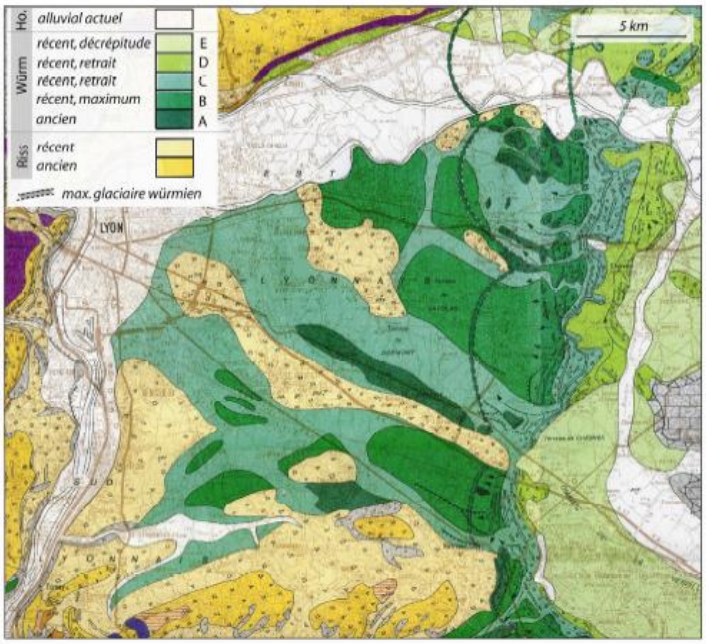



**Figure A.2 Carte géomorphologique de l'Est lyonnais (Mandier, 1984)**

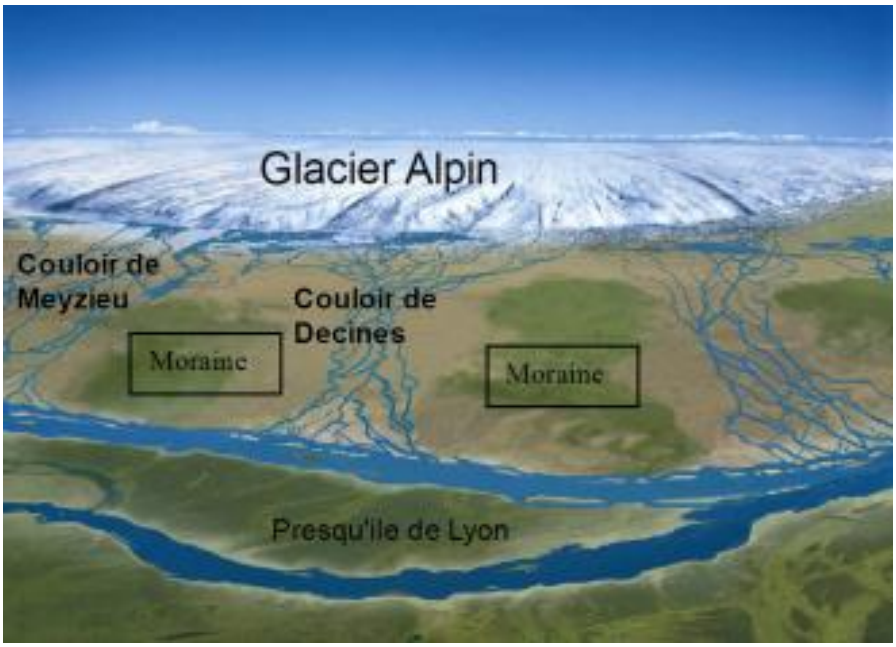



**Figure A.3 Reconstitution du paysage dans l'Est lyonnais au Würm (Couterrand 2008)**

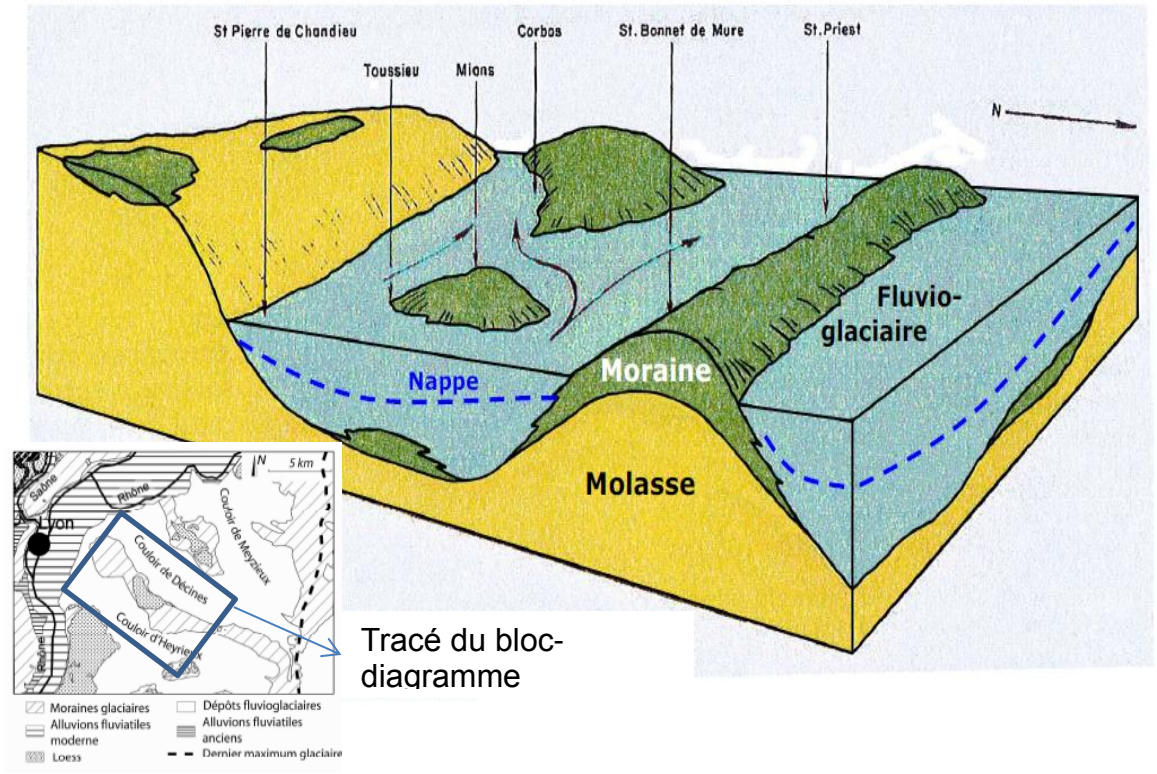



**Figure A.4 Bloc diagramme du remplissage fluvio-glaciaire dans le couloir de Décines (d'après Conseil Général du Rhône, 2011)**

Chacun des couloirs forme une entité hydrogéologique. La perméabilité des alluvions oscille entre $7.10^{-3}$ et $10.10^{-3}$ m $s^{-1}$ et la transmissivité entre 0,1 et 1,5 $m^2$ $s^{-1}$ (SAGE Est Lyonnais, 2010). Les diminutions de perméabilité sont observées vers les bordures du couloir. Les vitesses d'écoulement sont comprises entre 5 et 10 m $j^{-1}$. La perméabilité dans les couloirs est 10 à 1000 fois plus élevée que dans les moraines qui les séparent ; par conséquent, les écoulements se déroulent de manière privilégiée dans les couloirs, le long de leurs axes.

Des échanges sont possibles entre les nappes de Décines et d'Heyrieux via la colline morainique de Saint Priest- Saint Bonnet de Mure, le niveau piézométrique de la nappe d'Heyrieu y étant légèrement supérieur. La nappe de la molasse peut aussi participer à l'alimentation des couloirs fluvioglaciaire par drainance inverse (entre 10 et 55 $mm^3$ $an^{-1}$). Les caractéristiques lithologiques de la molasse (alternance irrégulière de niveaux sableux, avec plus ou moins de graviers, de fins et avec des niveaux argileux) confère à l'aquifère une succession de nappes superposées, mais formant un ensemble unique.

Dans l'Est Lyonnais, la nappe de la molasse est captive et elle est alimentée directement par les précipitations dans le Bas-Dauphiné où elle affleure. Dans le couloir de Meyzieu, l'aquifère de la molasse est très peu productif. Sa continuité hydraulique avec les alluvions fluvio-glaciaires permet des échanges entre les deux aquifères lorsque la nappe de la molasse est exploitée (drainance). La nappe de la molasse peut donc être touchée indirectement par des pollutions affectant la nappe du fluvio-glaciaire.

**Note complémentaire A-1**

L'épaisseur de la zone non saturée a été calculée à partir de la carte d'altitude et des données de piézométrie « hautes eaux » de mai 2004 des alluvions du Rhône et du fluvioglaciaire (Conseil Général du Rhône, 2011). Cette piézométrie a été utilisée comme référence car c'était la donnée la plus récente et la plus cohérente disponible sur le couloir. Les valeurs de piézométrie ont été soustraites aux données de l'altitude (BD Alti) afin d'obtenir l'épaisseur de la zone non saturée. Des données complémentaires sur la construction de la carte de niveau piézométrique et sur la carte de l'épaisseur de la zone non saturée peuvent être trouvées dans le diagnostic agricole du conseil général (Conseil Général du Rhône, 2011).

Les niveaux piézométriques ont été suivis sur 4 piézomètres implantés dans le couloir de Meyzieu (Annexe-Figure A.5) permettant ainsi d'établir des chroniques entre 2005 et 2015. Les niveaux piézométriques présentent des variations annuelles (Annexe- Figure A.6) particulièrement marquées dans la partie centrale du couloir (environ 5m de battement pour le piézomètre Azieu) à proximité des pompages agricoles et d'alimentation en eau potable. La baisse de la nappe intervient dès le mois d'avril-mai avec un minimum en septembre et une remontée à partir d'octobre. Les variations cycliques du niveau piézométrique sont donc dues à des composantes anthropiques (irrigation) et naturelles (recharge automnale et hivernale) plus ou moins marquées suivant le piézomètre étudié. L'épaisseur de la zone non saturée représentée sur dans le manuscrit sur la Figure 1.3b est donc spécifique à la piézométrie « hautes eaux » de mai 2004. L'exploitation de données issues d'une autre période de l'année aurait fourni des estimations différentes sur l'épaisseur de la zone non saturée.

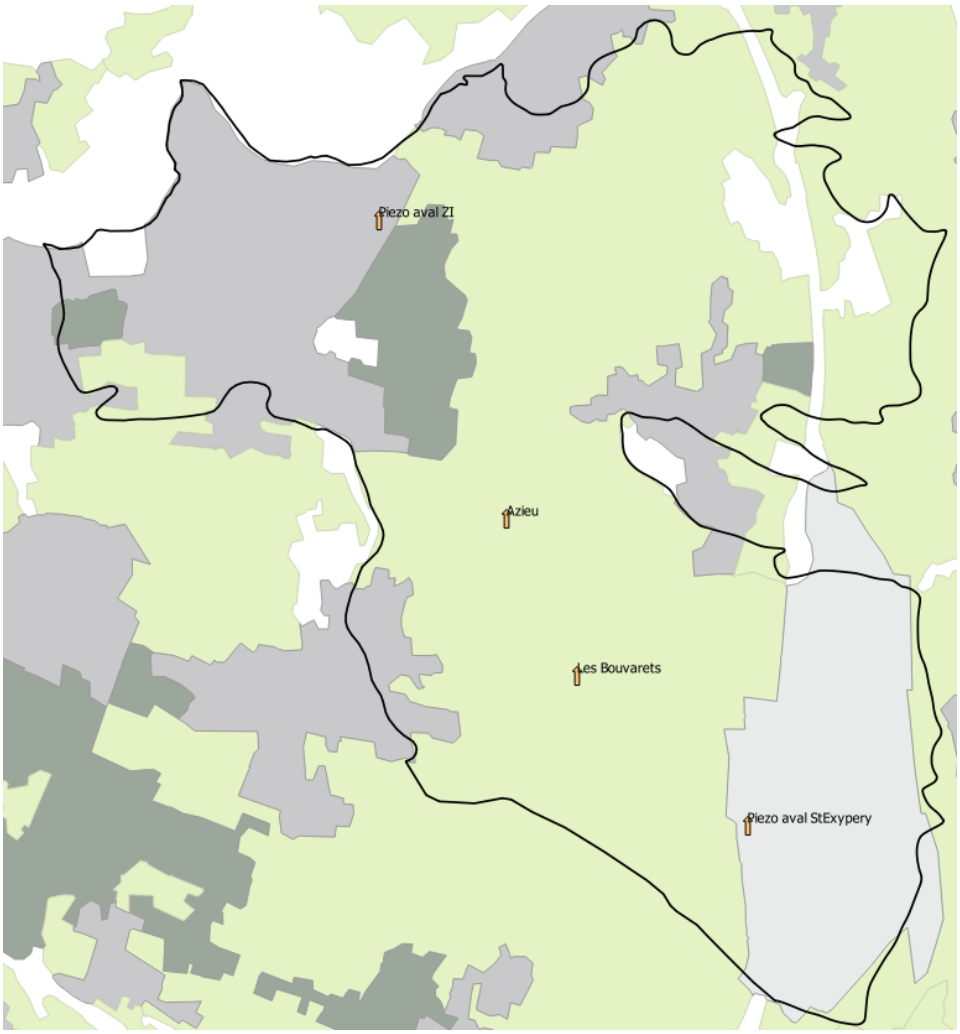



**Figure A.5 Localisation des piézomètres implantés dans le couloir de Meyzieu (flèches orange) (Gourcy et al. 2016)**

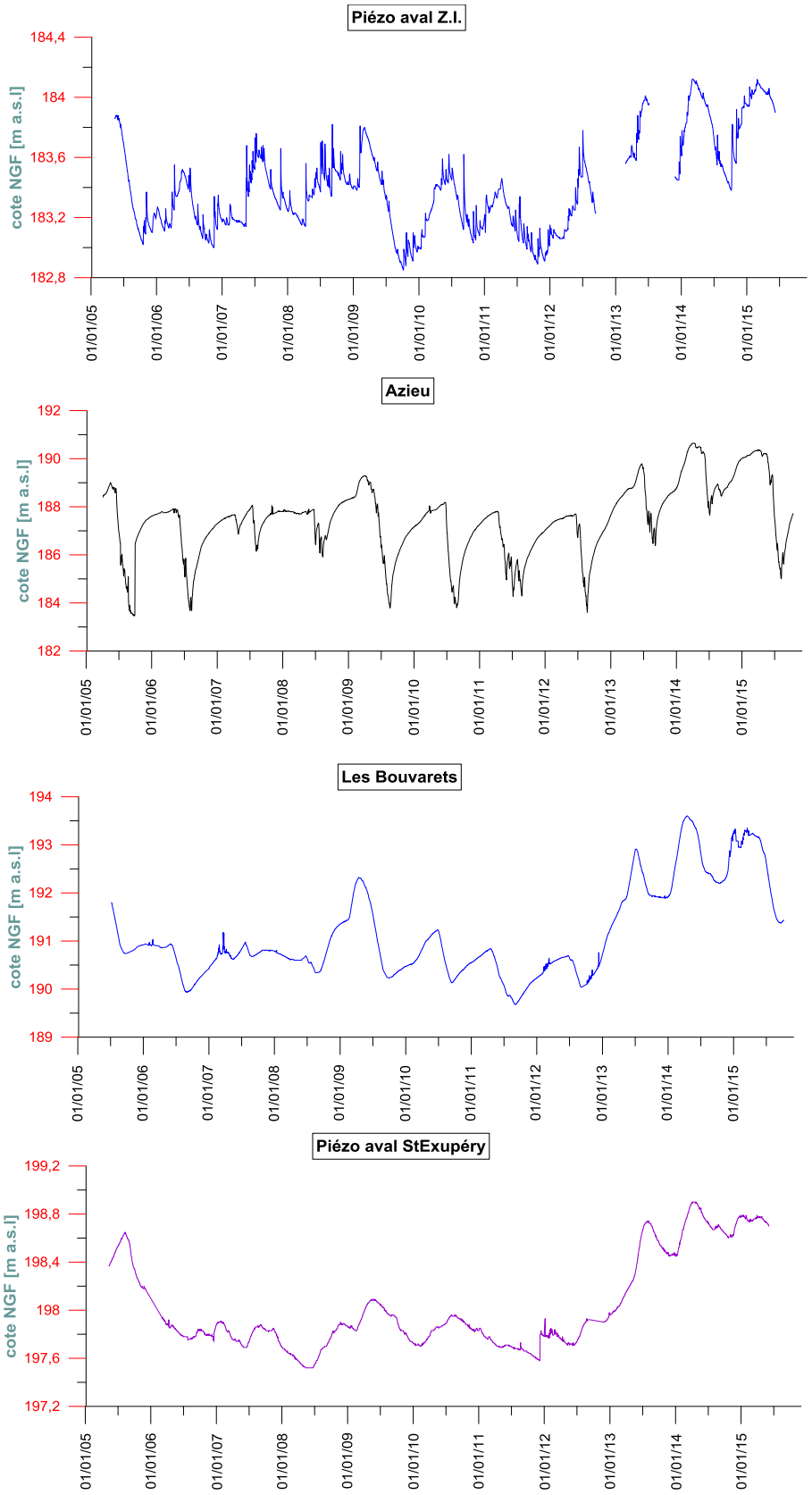



**Figure A.6 Piézométrie de la nappe fluvioglaciaire sur la période 2005-2015 mesurée sur 4 piézomètres du couloir de Meyzieu (localisation géographique Figure A.5) (Gourcy et al. 2016)**

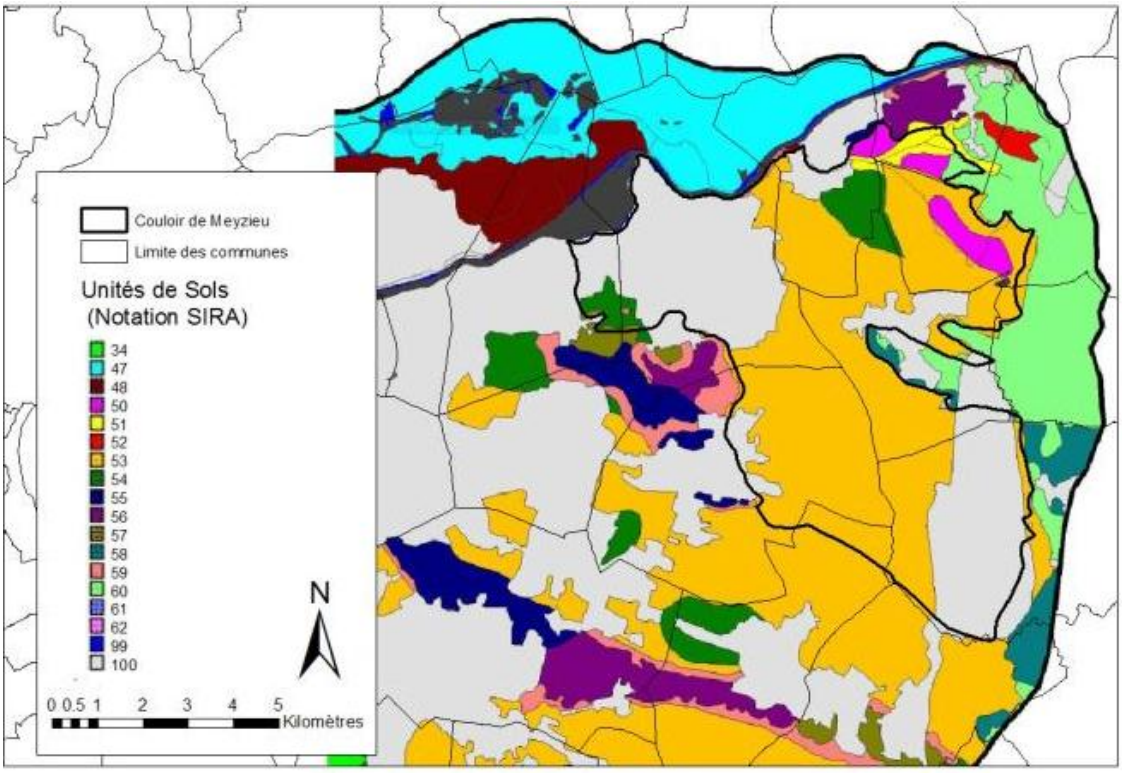



**Figure A.7 Unités de sol décrites au sein du couloir de Meyzieu (Gourcy et al., 2016, d'après Consei Général du Rhône, 2011)**

Le fersialsol (unité SIRA n°53) est majoritairement retrouvé sur le couloir de Meyzieu. Un fersialsol luvique (unité SIRA n°54) est décrit dans une zone au Nord du couloir de Meyzieu, et présente une texture limono-sableuse avec une profondeur qualifiée de moyenne. Au niveau des marais de Charvas (secteur Nord-Est du couloir, sur la commune de Villette-d'Anthon), un troisième sol est décrit (unité SIRA n°50) ; il s'agit d'un fluviosol typique, limono-argileux et profond. En périphérie du couloir, les unités de sol observées sont proches du fersialsol dominant de par leur évolution pédogénétique. Un autre fersialsol, un fersialsol décarbonaté (unité SIRA n°59), occupe des secteurs localisés au Sud et Sud-Ouest du couloir de Meyzieu. Celui-ci provient aussi d'une pédogènèse à partir d'un substrat fluvio-glaciaire. Les zones grisées sur la carte (unité n°100) correspondent à des surfaces occupées par des « zones urbaines », comme l'aéroport de Saint Exupéry dans la partie Sud du couloir, et la commune de Meyzieu au Nord-Ouest.

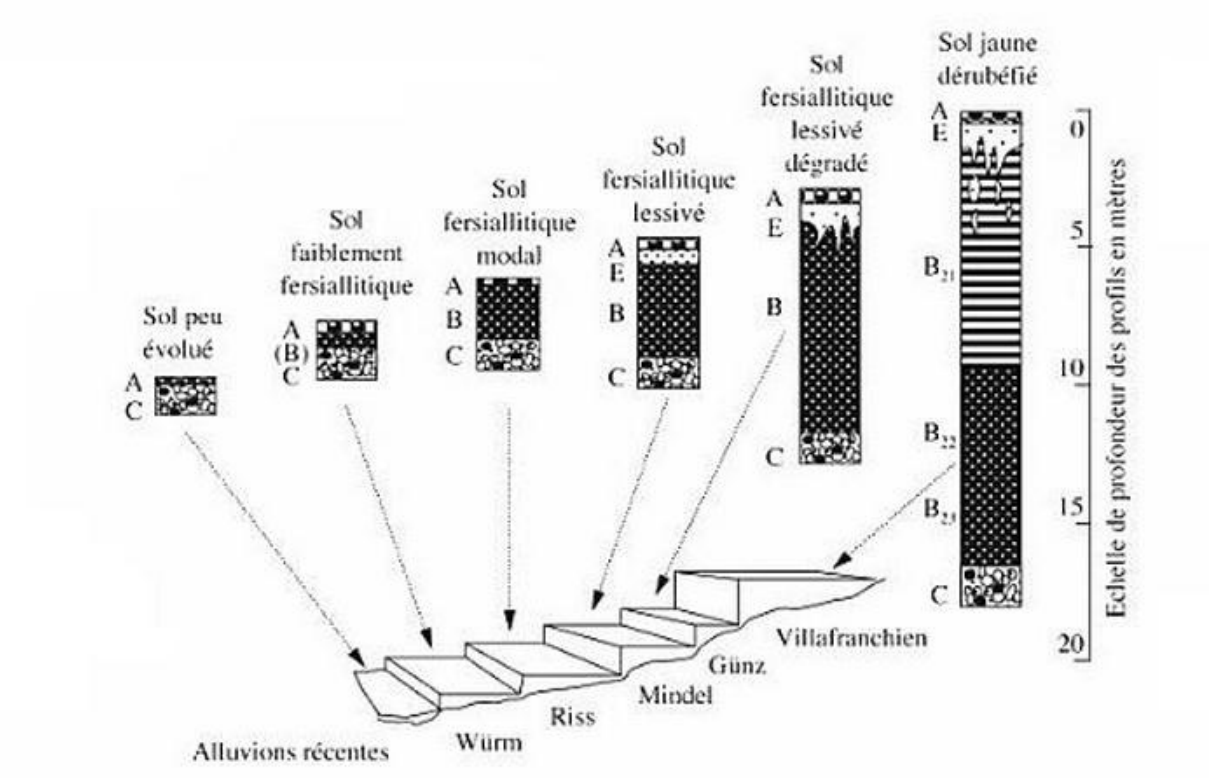



**Figure A.8 Chronoséquence des sols dans la vallée du Rhône (Bornand 1978).**

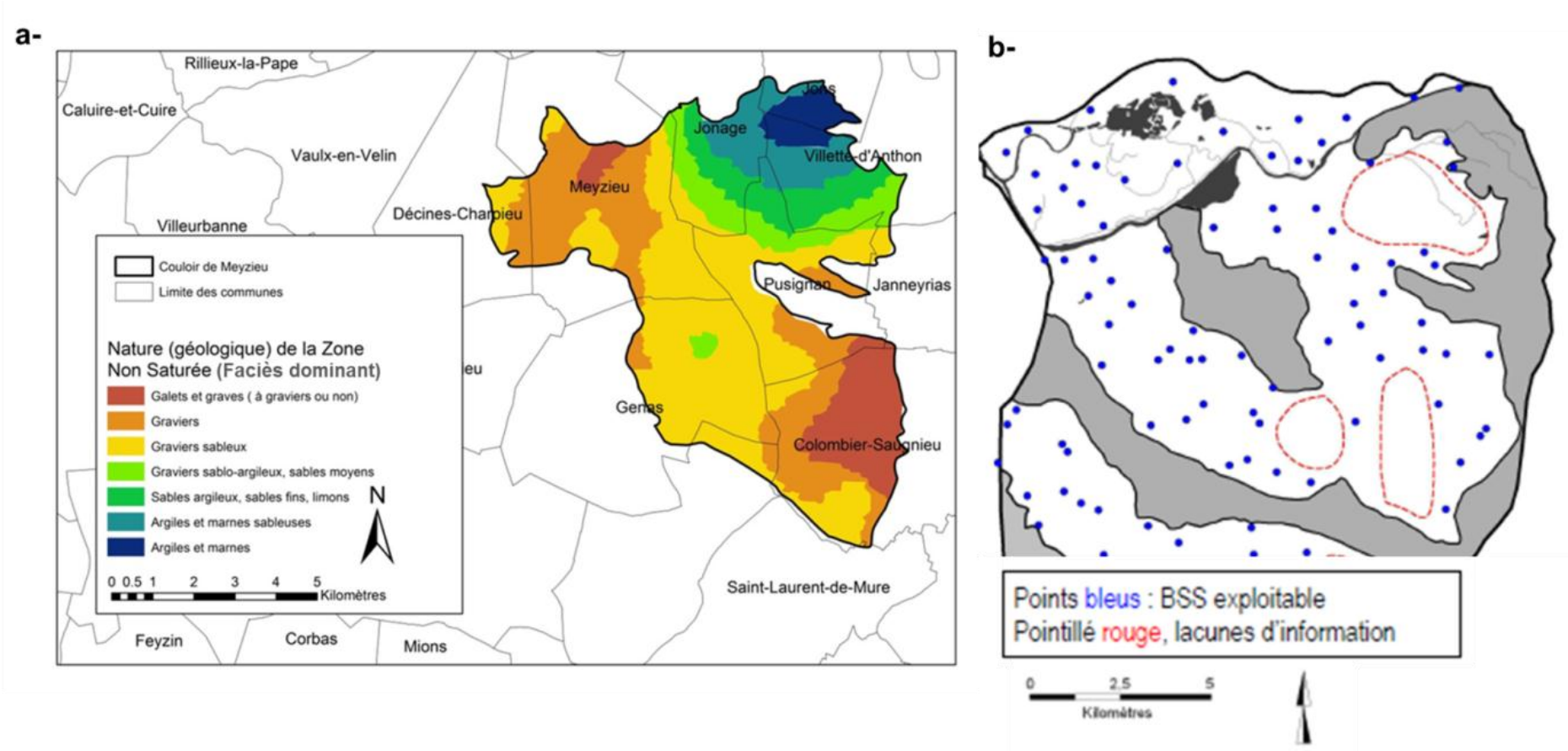



**Figure A.9 a) Faciès géologique dominant dans la zone non saturée du couloir de Meyzieu (d'après Gourcy et al 2014) établi à partir de l'exploitation b) de coupes géologiques issus de la BSS présentes sur le secteur (d'après Conseil Général du Rhône, 2011). Cf Note complémentaire A-2.**

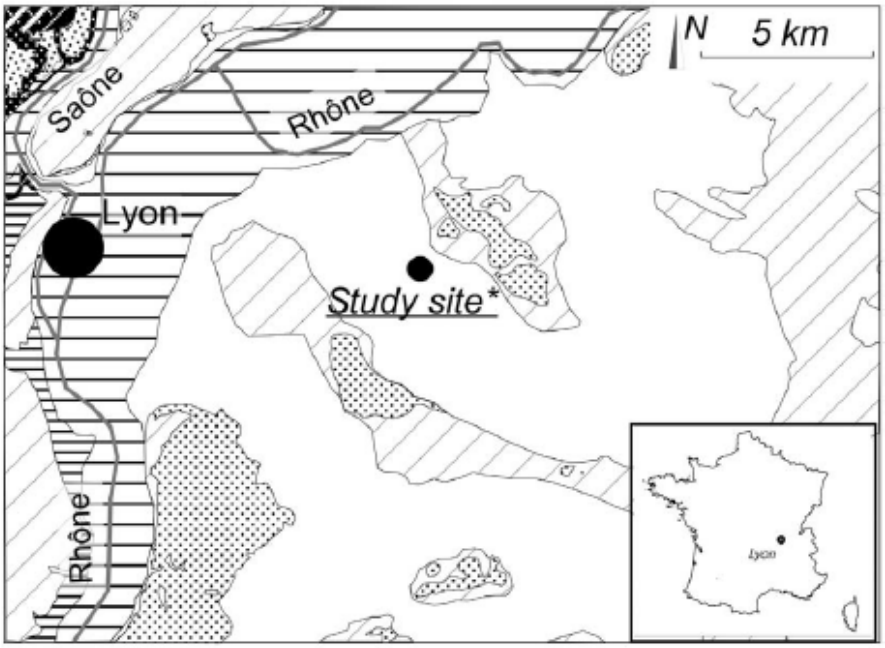
.

**Note complémentaire A-2**

La nature des lithofaciès de la zone non saturée dans le couloir de Meyzieu a été évaluée à partir de données disponibles dans la Banque du sous-sol (BSS) sur des ouvrages type puits, forages et piézomètres (Conseil Général du Rhône, 2011). Ces informations sont généralement issues de coupes géologiques fournies par les foreurs lors de l'implantation d'ouvrage. Les faciès dominants ont été représentés sur une carte à partir de 23 coupes disponibles pour le couloir de Meyzieu (Figure A.9). Les résultats étant issus d'extrapolation et non de mesures, les zonages établis sur le couloir de Meyzieu doivent être interprétés avec précaution.

La densité des ouvrages est variable selon les secteurs du couloir (Figure A.9b). Elle est particulièrement faible dans le secteur Nord-Est du couloir (sur les communes de Jonage et Villette d'Anthon) avec une large zone sans informations disponibles. Une seconde zone dans la partie Sud du couloir, entre les communes de Colombier Saugnieu et Genas, ne présente non plus aucune information. Dans ces deux secteurs, la nature de la zone non saturée est donc issue d'une extrapolation peu précise. Par conséquent, les résultats doivent être considérés avec précaution. Au vue des faibles épaisseurs de la zone non saturée au Nord-Est du couloir (Partie A, Figure 2.3), les argiles et les marnes décrits dans les coupes de forages peuvent être originaires des moraines voire de la molasse plutôt que des alluvions fluvio-glaciaires. Cette partie Nord-Est du couloir est mise de côté dans l'analyse, la fiabilité des informations n'étant pas assurée.

Globalement, la carte étant issue d'extrapolations et non de mesures, les zonages établis sur la carte doivent être exploités avec recul même dans les zones où la densité de forages est importante. Par ailleurs, la profondeur à laquelle la description de la zone non saturée a été faite n'est pas renseignée dans l'étude du Conseil général du Rhône (2011). Par conséquent, il n'est pas possible de comparer précisément la nature de la zone non saturée dans l'ensemble du couloir. La carte est réalisée pour un faciès dominant alors qu'il est très probable que la nature lithologique de la zone non saturée varie avec la profondeur




**Quaternary deposits**

Glacial morains | Modern fluvial deposits | Loess | Glaciofluvial depoits | Ancient fluvial deposits

* **GPS coordinates of the study site :** 45.7360°N / 4.9570°E

Fig. 2. a) Geological setting of the eastern part of the Lyon area and location of the study site. Goutaland et al. (2008).

**Figure A.10 Localisation d'un précédent site d'étude de la zone non saturée, dans le couloir de Décines (Goutaland et al 2013)**

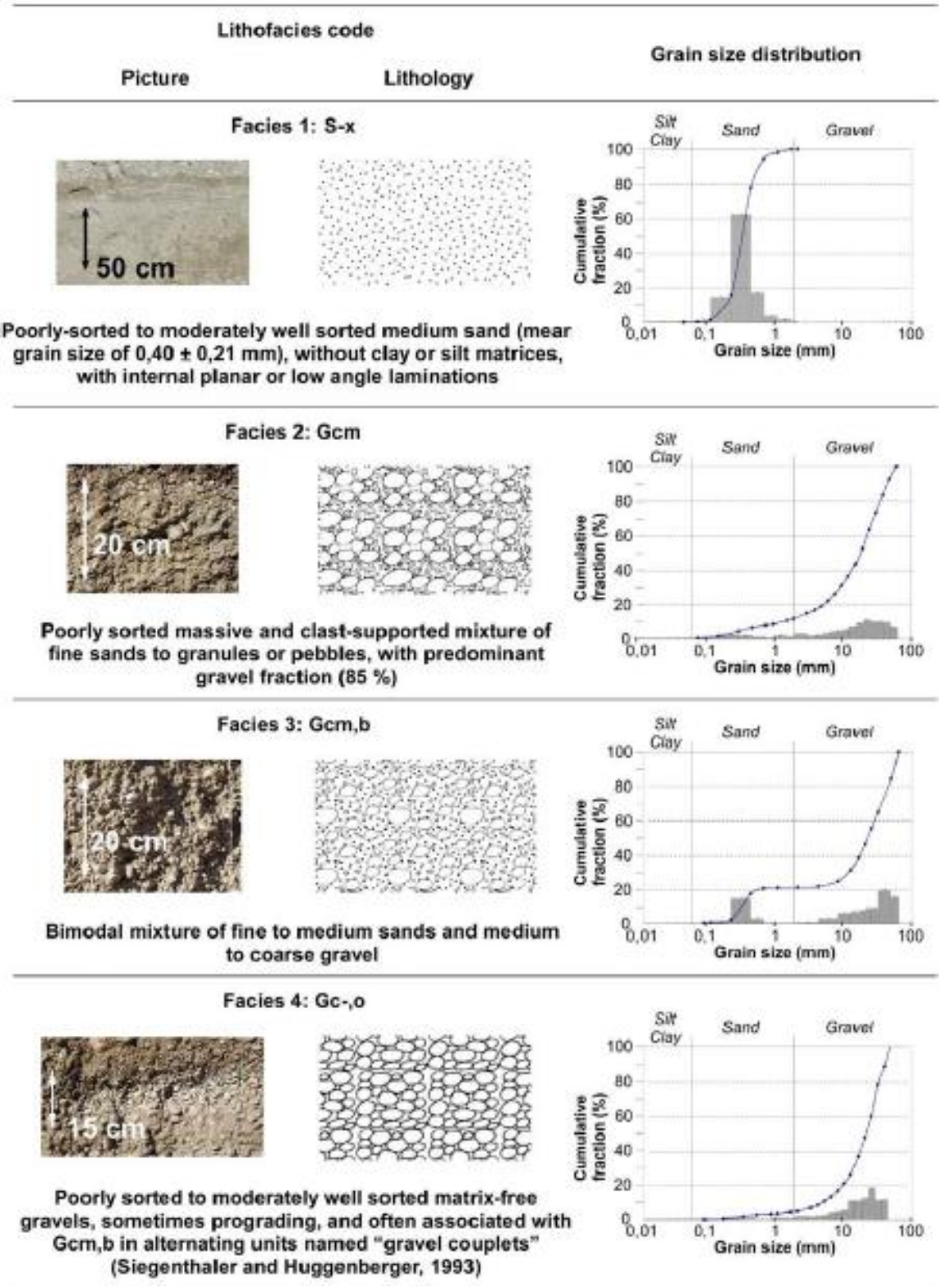



**Figure A.11 Représentation schématique, description et granulométrie des quatre lithofaciès de la zone non-saturée du couloir de Décines. Classification sur la base du code de Miall (1999).**

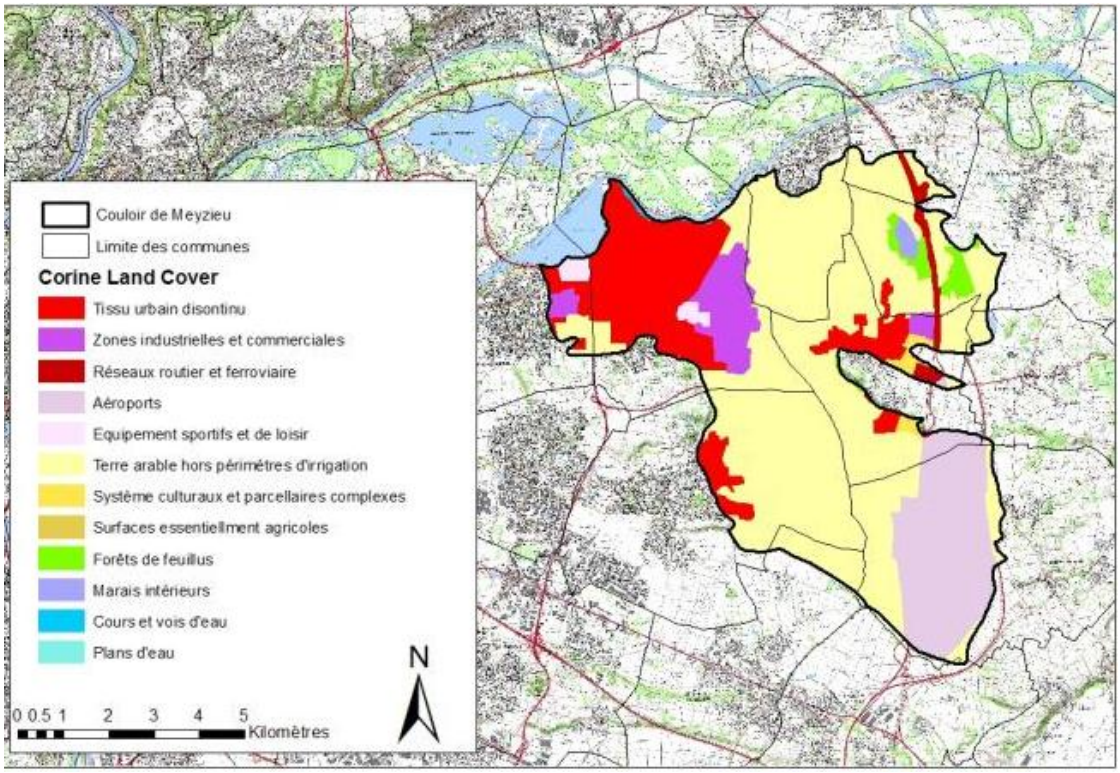



**Figure A.12 Occupation des sols du couloir de Meyzieu (Gourcy et al. 2014)**

L'occupation des sols à l'échelle du couloir de Meyzieu a été évaluée à partir du traitement de la base de données Corine Land Cover 2006 (Gourcy et al. 2014). La cartographie obtenue rend compte d'un tissu urbain intense au Nord-Ouest (communes de Meyzieu et Décines-Charpieu), à l'Est du couloir (Pusignan) et à l'Ouest (commune de Genas) (Figure 1.7). Des « zones commerciales et industrielles » sont décrites à proximité de ces zones qui soulignent l'urbanisation du couloir de Meyzieu. La partie Sud est quant à elle occupée par l'aéroport Lyon-Saint Exupéry (commune de Colombier Saugnieu). Malgré l'urbanisation relativement dense, les activités agricoles restent dominantes. Les parcelles agricoles « Terres arables hors périmètre d'irrigation » sont regroupées au centre du couloir sur les communes de Jonage, Villette-d'Anthon, Pusignan, Genas et Saint Bonnet de Mure. Seules deux zones en « Forêt de feuillus » sont recensées dans la partie Nord-Est témoignant d'un très faible boisement du couloir. Il est à noter que la zone d'étude ne comporte qu'une seule zone d'eau superficielle, le marais de Charvas, à proximité des zones boisées.

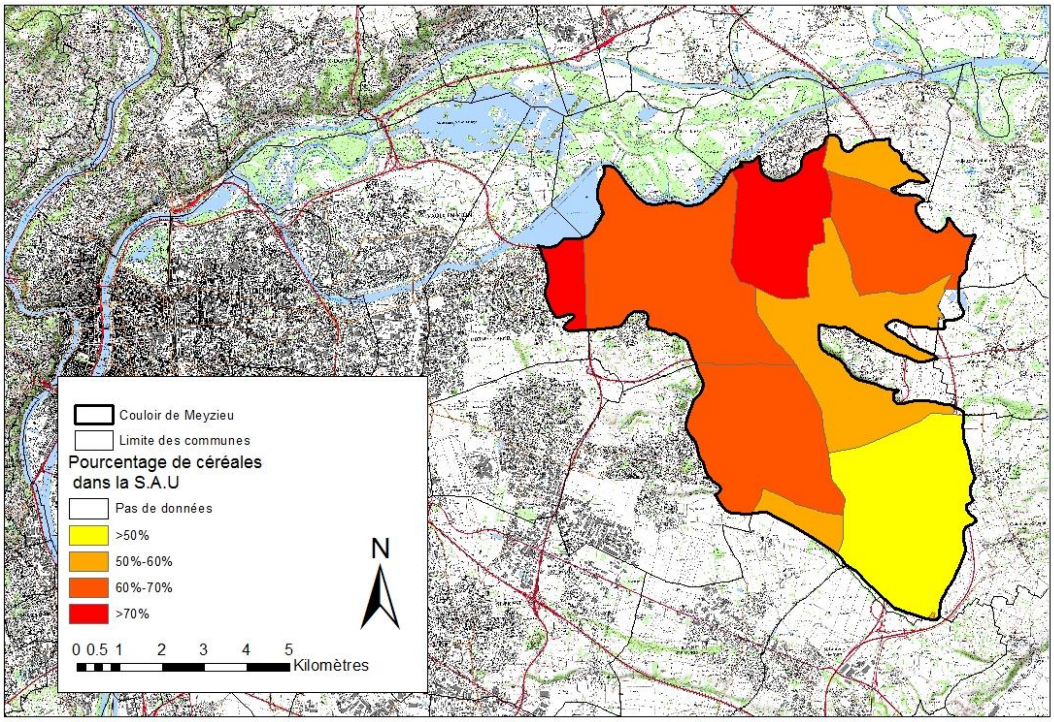



**Figure A.13 Pourcentage de céréales dans la Surface Agricole Utile (S.A.U) (en%) (Gourcy et al. 2014)**

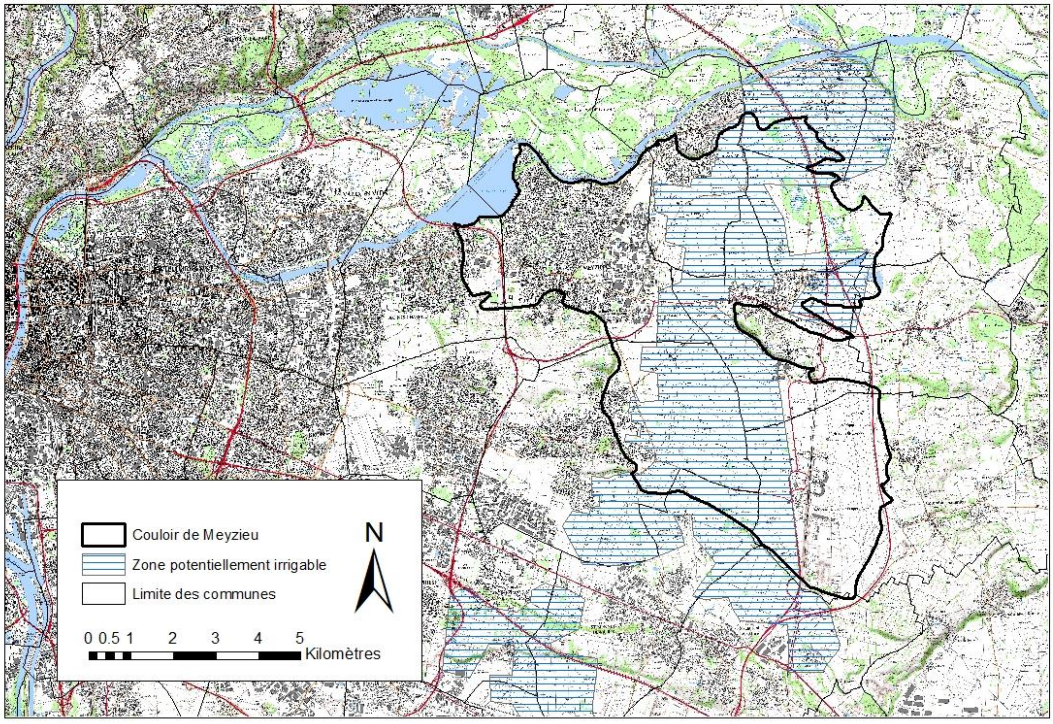



**Figure A.14 Zones potentiellement irrigables (Gourcy et al 2014)**

**Table A.1 Fréquence d'application des fongicides, insecticides et herbicides sur les différentes cultures. Données issues du diagnostic agricole dans l'Est lyonnais (Conseil Général du Rhône, 2011)**

| | Fongicides | | | Insecticides | | | Herbicides | | | Totaux | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fréquence d'application (nbre traitements /an) | Fréq min | Fréq max | Fréq moy | Fréq min | Fréq max | Fréq moy | Fréq min | Fréq max | Fréq moy | Fréq min | Fréq max | Fréq moy |
| Blé | 1 | 2 | **1.2** | 1 | 1 | 1 | 1 | 3 | 1.2 | 3 | 6 | 3.4 |
| Orgé | 1 | 2 | 1.1 | 1 | 2 | 1.3 | 1 | 2 | 1.1 | 3 | 6 | 3.5 |
| Maïs | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 1.2 | 1 | 3 | **1.7** | 3 | 6 | 3.9 |
| Maïs semence | 1 | 1 | 1 | 1 | 3 | **2** | 2 | 3 | **2.7** | 4 | 7 | **5.7** |
| Colza | 1 | 2 | **1.3** | 1 | 4 | **1.9** | 1 | 1 | 1 | 3 | 7 | 4.2 |
| Tournesol | | | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| Lupin semence | | | | | | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Pois | 1 | 2 | **1.5** | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 3 | 4 | 3.5 |
| Pomme de terre | 3 | 3 | **3** | 3 | 3 | **2** | 1 | 1 | 1 | 7 | 7 | **6** |
| Légumes sous serre | 1 | 4 | **2.7** | 5 | 5 | **5** | | | | 6 | 9 | **7.7** |
| Légumes plein champ | | | | | | | 3 | 3 | **3** | 3 | 3 | 3 |
| Chou | | | | | | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Asperge | | | | | | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |

**Table A.2 Herbicides appliqués sur le couloir de Meyzieu en 2010, d'après les données issues du diagnostic agricole de l'Est lyonnais (Conseil Général du Rhône, 2011). En gras, les produits les plus utilisés.**

**HERBICIDES**

| *Produit commercial* | Molécule active | *Produit commercial* | Molécule active |
|---|---|---|---|
| *Acajou*® | isoxaflutole | *Emblem*® | bromoxynil |
| | aclonifen | *Emerode*® | isoxaflutole |
| ***Allié*®** | **metsulfuron méthyle** | *First*® | diflufénicanil |
| *Archipel*® | mésosulfuron-méthyl-sodium | | ioxynil |
| | iodosulfuron-méthyl-sodium | | bromoxynil |
| *Arbalete*® | diflufénicanil | *Hussar OF*® | iodosulfuron-méthyl-sodium |
| | ioxynil | | fénoxaprop-p-éthyl |
| | bromoxynil | | méfenpyr-diéthyl |
| *Athlet*® | chlortoluron | *Illoxan*® | diclofop-méthyl |
| | bifénox | *Isard*® | dmta-p |
| *Atlantis*® | mésosulfuron-méthyl-sodium | *Kerb Flo*® | propyzamide |
| | iodosulfuron-méthyl-sodium | *Lagon*® | isoxaflutole |
| *Banvel*® | dicamba | | aclonifen |
| *Bastille*® | flufénacet | *Matin*® | isoproturon |
| | métribuzine | *Mercantor Gold*® | s-métolachlore |
| *Basagran*® | bentazone | *Mextra*® | ioxynil |
| *Bofix*® | fluroxypyr | | mécoprop-p |
| | clopyralid | *Mikado*® | sulcotrione |
| | 2,4-mcpa | *Milagro*® | nicosulfuron |
| *Butisan*® | métazachlore | *Nikeyl*® | aclonifen |
| ***Callisto*®** | **mésotrione** | | flurtamone |
| *Camix*® | mésotrione | *Nimbus*® | clomazone |
| | s-métolachlore | | métazachlore |
| | bénoxacor | *Novall*® | quinmérac |
| *Carmina*® | diflufénicanil | | métazachlore |
| | chlortoluron | *Octogon*® | pyroxsulame |
| *Casper*® | dicamba | | florasulame |
| | prosulfuroné | | cloquintocet-mexyl |
| *Cent-7*® | isoxaben | *Prowl*® | pendiméthaline |
| *Challenge*® | aclonifen | *Pulsar 40*® | imazamox |
| *Chlortocide EL*® | chlortoluron | *Quetzal*® | diflufénicanil |
| *Cline*® | aclonifen | | isoproturon |
| | flurtamone | *Roundup*® | glyphosate |
| *Colzamid*® | napropamide | *Sencoral*® | métribuzine |
| *Colzor trio*® | napropamide | *Shadow*® | glyphosate |
| | clomazone | *Spectrum*® | dmta-p |
| | diméthachlore | *Trophée*® | acétochlore |
| *Dacthal*® | chlorthal | | dichlormide |
| *Défi*® | prosulfocarbe | *Zébra*® | clomazone |
| *Dual gold*® | s-métolachlore | | métazachlore |
| | bénoxacor | | 2,4 D |

**Table A.3 Fongicides appliqués sur le couloir de Meyzieu en 2010, d'après les données issues du diagnostic agricole de l'Est lyonnais (Conseil Général du Rhône, 2011). En gras, les produits les plus utilisés.**

**FONGICIDES**

| *Produit commercial* | Molécule active |
|---|---|
| *Acanto*® | picoxystrobine |
| *Acarius*® | Epoxiconazole |
| *Altitud*® | krésoxim-méthyl |
| | époxiconazole |
| | fenpropimorphe |
| *Amistar*® | azoxystrobine |
| *Balmora*® | tébuconazole |
| *Bell*® | boscalid |
| | époxiconazole |
| *Bravo 500*® | chlorothalonil |
| *Caramba star*® | metconazole |
| ***Density*®** | **pyraclostrobine** |
| | **époxiconazole** |
| | **krésoxim-méthyl** |
| *Fandango S*® | prothioconazole |
| | fluoxastrobine |
| *Flexity*® | métrafénone |
| ***Fungistop*®** | **chlorothalonil** |
| *Monceren L*® | pencycuron |
| *Ogam*® | krésoxim-méthyl |
| | époxiconazole |
| *Opus team*® | époxiconazole |
| | fenpropimorphe |
| *Pictor Pro*® | boscalid |
| *Priori Xtra*® | cyproconazole |
| | azoxystrobine |
| *Rhodax*® | fosétyl-al |
| | mancozèbe |
| *Rovral*® | iprodione |
| *Score*® | difénoconazole |
| *Sportak HF*® | prochloraze |
| *Sunorg pro*® | metconazole |
| *Switch*® | cyprodinil |
| | fludioxonil |
| ***Tabou*** | **tébuconazole** |

**Table A.4 Insecticides appliqués sur le couloir de Meyzieu en 2010, d'après les données issues du diagnostic agricole de l'Est lyonnais (Conseil Général du Rhône, 2011). En gras, les produits les plus utilisés.**

**INSECTICIDES**

| *Produit commercial* | Molécule active |
|---|---|
| *Clartex*® | Métaldéhyde |
| *Cythrine L*® | cyperméthrine |
| ***Décis Expert*®** | **deltaméthrine** |
| *Ducat*® | betacyfluthrine |
| ***Force 1,5 G*®** | **téfluthrine** |
| *Gaucho*® | imidaclopride |
| *Karaté Express*® | lambda-cyhalothrine |
| ***Karaté K*®** | **lambda-cyhalothrine** |
| | **pyrimicarbe** |
| *Mageos MD*® | alphaméthrine |
| *Mavrik FLO*® | tau-fluvalinate |
| *Mesurol*® | méthiocarbe |
| *Mocap 10 G RP*® | éthoprophos |
| *Ortiva*® | azoxystrobine |
| *Plénum*® | pymétrozine |
| *Redigo*® | prothioconazole |
| *Sherpa 2 GC*® | cyperméthrine |
| *Talstar Flo*® | bifenthrine |
| *Vertimec Gold*® | abamectin |

**Table A.5 Listing des molécules quantifiées (>limite de quantification et donc dans le domaine de validité) dans les eaux souterraines du couloir de Meyzieu. Sources : base de données ADES, exportée en novembre 2012.**

| | CODE_BSS | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Substance** | 06988B0337 /PZ1 | 06988B0338 /PZ2 | 06988B034 4/PZ | 06988X02 18/F | 06995C01 98/F | 06995C02 66/F | 06995X00 33/S | 06995X00 42/S | 06995X013 7/P2 | 06995X0309 /CPT | 07231X02 64/F | 07231X02 65/P | **Total général** |
| Atrazine | 1 | 1 | 1 | | | | 14 | | 9 | | | 2 | **28** |
| Atrazine déisopropyl | | | | | | | | | | | | 2 | **2** |
| Atrazine déséthyl | 1 | 1 | 1 | | | | 14 | | 14 | | | 1 | **32** |
| Bentazone | | | | 7 | 2 | 3 | 11 | | 17 | | | | **40** |
| Bromacil | | | | | | | | | | | | 19 | **19** |
| Chloroméquat chlorure | | | | | | | | | 1 | | | | **1** |
| Déisopropyl-déséthyl-atra | | | | | | | | | 1 | | | | **1** |
| Deltaméthrine | | | | | | | 1 | | | | | | **1** |
| Dinoterbe | | | | | | | 3 | | | | 10 | | **13** |
| Dithio Carbamates | | | | | | | | | 1 | | | | **1** |
| Glyphosate | | | | | | | | | | | 1 | | **1** |
| Mépiquat chlorure | | | | | | | | | 1 | | | | **1** |
| Métazachlore | | | | | | | 4 | | | | | | **4** |
| Métolachlore | | | | | | | 4 | | 3 | | | | **7** |
| Prométryne | | | | | | | | 2 | 1 | 1 | | | **4** |
| Total | 2 | 2 | 2 | 7 | 3 | 3 | 51 | 2 | 48 | 1 | 11 | 24 | 156 |

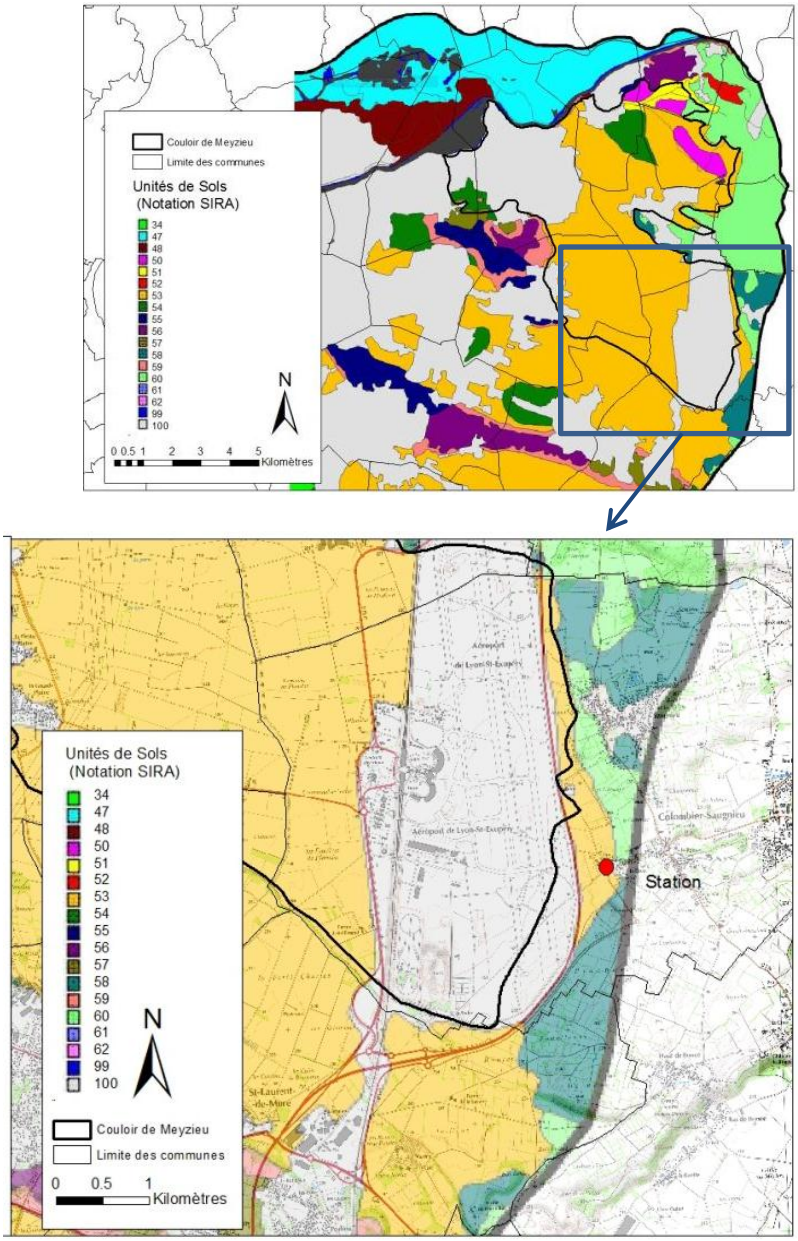



**Figure A.15 Implantation de la station expérimentale Arvalis-Institut du Végétal**

**Table A.6 Liste des molécules appliquées en 2010 (sources : Conseil Général du Rhône, 2011 et Arvalis, 2011) et retrouvées dans les eaux souterraines (ESO) du couloir de Meyzieu (source ADES) (dans le domaine de validité ou <seuil de quantification mais > à la limite de détection). Correspondance entre les molécules et les cultures cibles (source : e-phy.agriculture.gouv.fr, Ministère de l'Agriculture et de l'Agroalimentaire). Exportation des données en novembre 2012.**

**HB : herbicide, IN : insecticide et FU : fongicide, mollus. : molluscicide**

| **Molécules** | **Cat.** | **Date d'expiration en UE** | **Cultures cibles** (en couleur, les substances appliquées sur cultures céréalières) |
|---|---|---|---|
| 2,4-D | HB | 31/12/2015 | abricotier, amandier, asperge, avoine, blé, brome, canne à sucre, cerisier, cultures florales, dactyle, fétique, fléole, maïs, noisetier, orge, pêcher, poirier, pommier, prunier, ray grass, seigle, sorgho, triticale, gazon de graminées, prairies permanentes, traitements généraux, forêt |
| 2,4-MCPA | HB | | avoine, blé, brome, dactyle, fétuque, fléole, gazons de graminées, lin textile, orge, prairies permanentes, ray grass, seigle, triticale |
| Abamectin | IN | 30/04/2019 | agrumes, amandier, arbres et arbustes, aubergine, chrysanthème, concombre, courgette, cultures florales, cultures légumières, fraisier, framboisier, houblon, laitue, mâche, melon, noisetier, noyer, pêcher, plantes aromatiques, poireau, poirier, poivron, pommier, rosier, scarole, frisée, tomate, toutes espères florales |
| Acétochlore | HB | 23/06/12 | maïs |
| Aclonifène | HB | 31/07/2019 | maraîchage,ail, aneth, carotte, céleris, échalote, fenouil, féveroles, légumineuses fourragères, lentille, maïs, oignon, persil, plantes aromatiques, pois, tabac, tournesol, traitements généraux, vigne |
| AMPA | Métabolite du glyphosate | | |
| Azoxystrobine | FU | 31/12/2021 | ail, arbres et arbustes d'ornement, artichaut, asperge, aubergine, avoine, bananier, betterave, blé, cardon, carotte, céleris, chicorée, chou, ciboulette, concombre, cornichon, courgette, crucifères oléagineuses, cultures florales diverses, échalote, fenouil, féverole, fraisier, gazons de graminées, haricot, laitue, légumineuses fourragères, lentille, lupin, maïs, melon, navet, oignon, ombellifères, orge, pavot oeillette, persil, poireau, pois, poivron, pomme de terre, radis, riz, scarole, seigle, tomate, tournesol, triticale, vigne |
| Benoxacor | HB | | canne à sucre, maïs |
| Bentazone | HB | 31/12/2015 | avoine, blé, fétuque, lin, luzerne, maïs, orge, pois, ray grass, riz, seigle, sorgho, trèfle blanc, triticale |
| Betacyfluthrine | HB | 31/10/2016 | céréales, chou, crucifères oléagineuses, cultures florales, féveroles, lin, maïs, poirier, pois, , pomme de terre, pommier, rosier, vigne |
| Bifénox | HB | 31/12/2018 | avoine, blé, dactyle, fétique, gazons de graminées, orge, ray grass, seigle d'hiver, triticale |
| Bifenthrine | IN | 31/07/2019 | abricotier, arbres et arbustes d'ornement, asperge, céréales, cersisier, colza, crucifères oléagineuses, cultures florales diverses, féveroles, fraisier, laitue, lentille, maïs, melon, pêcher, plantes aromatiques, poireau, poirier, pois, pommier, rosier, scarole, frisée, vigne |
| Boscalid | FU | 31/07/2018 | abricoter, aubergine, avoine, blé, carotte, cassissier, cerisier, chou, concombre, cornichon, courgette, crucifères oléagineuses, échalote, fraisier, framboisier, haricot, laitue, lin, mâche, melon, oignon, orge, pêcher, pissenlit, poireau, poirier, pois, poivron, pommlier, prunier, scarole, frisée, salsifis, seigle, tournesol, triticale vigne |
| Bromoxynil | HB | 28/02/2015 | blé, lin, maïs, millet, moha, orge, seigle, sorgho, triticale |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Chlorothalonil | FU | 28/02/2016 | ail, arbres et arbustes d'ornement, asperge, avoine, blé carotte, champignon, chou, concombre, cornichon, courgette, cultures florales diverses, échalote, féveroles, fraisier, gazons de graminées, légumineuses fourragères, lentille, maïs, melon, oignon, orge, poireau, pois, pomme de terre, seigle, tomate, triticale, vigne |
| Chlortoluron | HB | 28/02/2016 | blé, cultures porte-graine, orge d'hiver |
| Clomazone | HB | 31/10/2018 | asperge, betteraves, carotte, céleri-rave, chanvre, chou, colza, cultures léguminières, épinard, fenouil, féveroles, haricot, lupin, pavot oeillette, pois, pomme de terre, PPAMC, soja, tabac |
| Clopyralide | HB | 30/04/2017 | avoine, betterave, blé, brome, colza, cultures porte graines, dactyle, fétuque, fléole, forêt, fraisier, gazons de graminées, lin, maïs, orge, pommier, prairies permanentes, ray grass, seigle, sorgho, traitements généraux, triticale |
| Cloquintocet-mexyl | HB | | blé, cultures porte-graine, orge, seigle, triticale |
| Cyperméthrine | IN | 28/02/2016 | abricotier, ail, arbres et arbustes d'ornement, aubergine, betterave, blé, céréales, chou, crucifères oléagineuses, cultures florales diverses, échalote, féveroles, arbres conifères, haricot, lentille, lin, maïs, navet rutabaga, oignon, orge, pavot oeillette, pêcher, poireau, poirier, pois, pomme de terre, prunier, radis, rosier, sorgho, tomate, tournesol, vigne |
| Cyproconazole | FU | 31/05/2021 | abricotier, arbres et arbustes d'ornement, avoine, betterave, blé, crucifères, feuillus de forêt, féveroles, arbres conifères, gazons de graminées, légumineuses fourragères, lupin, orge, pêcher, peuplier, platane, pois, prunier, seigle, triticale, vigne |
| Cyprodinil | FU | 30/04/2017 | abricotier, arbres et arbustes d'ornement, blé, carotte, cassissier, céleris, cerisier, cultures florales diverses, fenouil, fraisier, framboisier, gazons de graminées, haricot, laitue, orge, pêcher, poirier, pois, pommier, prunier, rosier, scarole, frisée, salsifis, traitements généraux, triticale, vigne |
| Deltaméthrine | IN | 31/10/2016 | abricotier, ail, amandier, artichaut, asperge, aubergine, betterave, carotte, cassissier, céréales, cerisier, chataîgnier, chicorée, chou, colza, concombre, cornichon, courgette, crucifères florales diverses, échalote, féveroles, figuier, fraisier, framboisier, haricot, kiwi, laitue, lentille, lin, luzerne, maïs, melon, noisetier, noyer, oignon, olivier, pêcher, pissenlit, plantes aromatiques, poireau, poirier, cognassier, pois, poivron, pomme de terre, pommier, prunier, radis, riz, rosier, scarole, frisée, sorgho, tomate, vigne |
| Dicamba | HB | 31/12/2018 | gazon de graminées, maïs, sorgho |
| Diclofop méthyl | HB | 31/05/2021 | betteraves, blé, cultures légumières, orge, pois, seigle, traitements généraux, triticale |
| Difénoconazole | FU | 31/12/2018 | abricotier, arbres et arbustes d'ornement, asperge, avoine, bananier, betterave, blé, carotte, céleris, cerisier, chicorée, chou, crucifères oléagineuses, cultures florales diverses, légumineuses fourragères, lin, orge, pêcher, persil, plantes aromatiques, plantes d'intérieur, poireau, poirier, pommier, prunier, rosier, salsifis, seigle, tomate, tournesol, toutes espères florales, triticale, vigne |
| Diflufenicanil | HB | 31/12/2018 | arbres et arbustes d'ornement, blé, gazons de graminées, lavances et lavandis, orge, ray grass, seigle, triticale |
| Dimétachlore | HB | 31/12/2019 | chanvre, colza |
| Epoxiconazole | FU | 30/04/2019 | avoine, betteraves, blé, féveroles, graminées porte-graine, légumineuses fourragères, lupin, maïs, orge, pois, seigle, triticale |
| fenoxaprop-(p)-ethyl | HB | 31/12/2018 | blé, cultures porte-graine, gazons de graminées, orge, seigle, triticale |
| Fenpropimorphe | FU | 30/04/2019 | avoine, betteraves, blé, graminées porte-graine, légumineuse fourragères, orge, seigle, tournesol, triticale |
| Florasulam | HB | 31/12/2015 | avoine, blé, brome, dactyle, fétuque, fléole, gazons de graminées, maïs, orge, prairies permanentes, ray grass, seigle, triticale |
| Fludioxonil | FU | 31/12/2018 | abricotier, arbres et arbustes d'ornement, avoine, blé, carotte, cassissier, céleris, cersisier, cultures florales diverses, fenouil, féveroles, fraisier, framboisier, gazons de graminées, haricot, laitue, lupin, maïs, orge, pêcher, poirier, pois, pomme de terre, prunier, rosier, scarole, frisée, salsifis, seigle, tabac, tournesol, triticale, vigne |
| Fluroxypyr | HB | 31/12/2021 | avoine, blé, brome, dactyle, fétuque, fléole, gazons de graminées, maïs, orge, prairies permanentes, ray grass, seigle, triticale |
| Flurtamone | HB | 31/12/2016 | blé tendre d'hiver, orge d'hiver, pois protéagineux de printemps, tournesol |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Fluvalinate-tau | IN | 31/05/2021 | arbres et arbustes d'ornement, asperge, carotte, céréales, chou, crucifères, houblon, laitue, luzerne, melon, pêcher, plantes aromatiques, poireau, poirier, pois, pomme de terre, pommier, rosier, tomate, tournesol, traitements généraux, vigne |
| fosetyl-aluminium | FU | 30/04/2017 fosetyl | agrumes, ananas, arbres et arbustes d'ornement, artichaut, aubergine, chicorée, chou, concombre, cornichon, courgette, cresson, cultures florales diverses, fraisier, gazons de graminées, houblon, laitue, mâche, melon, poirier, poivron, pommier, radis, scarole, frisée, tomate, vigne |
| Glyphosate | HB | 31/12/2015 | arbres et arbustes d'ornement, jachère semée, jardin d'amateur, poirier, pommier, traitements généraux en zones cultivées toutes cultures, arboriculture fruitières, jardins publics …, vigne |
| Imidaclopride | IN | 31/07/2019 | abricotier, betteraves, blé, céréales, conifères de forêt, orge, pêcher, pin, poirier, pommier, prunier, rosier |
| Iodosulfuron | HB | 31/10/2016 | arbres et arbustes d'ornement, blé, cultures porte graine, lin, orge, seigle, traitements généraux, triticale |
| Ioxynil | HB | 28/02/2015 | avoine, blé, dactyle, fétuque, orge, ray grass, seigle, triticale |
| Iprodione | FU | 31/10/2016 | abricotier, ail, amandier, arbres et arbustes, asperge, aubergine, betteraves, carotte, cassissier, cerisier, chicorée, chou, concombre, cornichon, courgette, cresson, crucifères, cultures florales diverses, cultures léguminières, échalote, fraisier, framboisier, gazons de graminées, haricot, kiwi, laitue, lentille, mâche, melon, noisetier, oignon, pêcher, persil, pissenlit, plantes aromatiques, pois, poivron, pomme de terre, prunier, rosier, scarole, frisée, tabac, tomate, toutes espères florales, vigne |
| Isoproturon | HB | 31/12/2015 | blé tendre d'hiver, lavandes et lavandins, orge, seigle, triticale |
| Isoxaben | HB | 31/05/2021 | abricotier, ail, arbres et arbustes d'ornement, asperge, avoine, blé, cassissier, cersisier, chicorée, colza, cultures florales diverses, échalote, gazons de graminées, glaïeul, kiwi, lupin, melon, oignon, orge d'hiver, pêcher, plantes aromatiques, poireau, poirier, pommier, prunier, rosier, seigle, traitements généraux, triticale, tulipe, vigne |
| Isoxaflutole | HB | 31/07/2016 | canne à sucre, maïs, pavot oeillette |
| Krésoxym-méthyl | FU | 31/12/2021 | abricotier, arbres et arbustes d'ornement, avoine, betteraves, blé, cassissier, chrysanthème, concombre, cornichon, cultures florales diverses, graminées, groseillier, légumineuses fourragères, melon, olivier, orge, pêcher, poirier, pommier, rosier, seigle, triticale, vigne |
| Lambda-cyhalothrine | IN | 31/12/2015 | abricotier, agrumes, ail, amandier, arbres et arbustes d'ornement, artichaut, asperge, aubergine, betterave, carotte, cassissier, céleris, céréales, cerisier, châtaignier, chicorée, chou, colza, concombre, cornichon, courgette, cresson, crucifères oléagineux, cultures florales, échalote, épinard, fenouil, féveroles, figuier, conifères, arbres feuillus, fraisier, framboisier, haricot, houblon, kiwi, laitue, légumineuses fourragères, lentille, lin, luzerne, mâche, maïs, manguier, melon, navet rutabaga, noisetier, noyer, oignon, olivier, pavot oeillette, pêcher, persil, pissenlit, plantes aromatiques, poireau, poirier, pois, poivron, pomme de terre, pommier, prunier, radis, rosier, scarole, frisée, soja, sorgho, tabac, tomate, tournesol, toutes espères florales, traitements généraux, vigne |
| Mécoprop-P | HB | 31/12/2017 | avoine, blé, dactyle, fétuque, gazons de graminées, orge, ray grass, seigle, triticale |
| Méfenpyr diethyl | | | blé, cultures porte-graine, lin, orge, seigle triticale |
| Mesosulfuron | HB | 31/01/2017 | blé, seigle, triticale |
| Mésotrione | HB | 31/07/2016 | canne à sucre, colza, lin, maïs, pavot oeillette |
| Métaldéhyde | mollus. | 31/05/2021 | traitements généraux du sol - escargots |
| Métazachlore | HB | 31/07/2019 | chou, colza, moutarde, navet rutabaga, plantes aromatiques, tournesol |
| Metconazole | FU | 31/05/2017 | avoine, blé, colza, crucifères oléagineuses, féveroles, légumineuses fourragères, lin, lupin, orge, pois, seigle, triticale |
| Metrafenone | FU | 31/01/2017 | avoine, blé, orge, seigle, triticale, vigne |
| Métribuzine | HB | 30/09/2017 | asperge, canne à sucre, carotte, cultures porte-graine mineures, pomme de terre, tomate |
| Metsulfuron | HB | 31/12/2015 | avoine, blé, dactyle, fétuque, gazons de graminées, jachère semée, lin, orge, prairies permanentes, ray grass, seigle, triticale |

| | | | |
|---|---|---|---|
| méthyle | | | |
| Napropamide | HB | 31/12/2020 | abricotier, chanvre, colza, cultures porte-graines, mâche, pêcher, plantes aromatiques, poirier, pommier, prunier, vigne |
| Nicosulfuron | HB | 31/12/2018 | maïs |
| Pencycuron | FU | 31/05/2021 | laitue, pomme de terre, scarole, frisée |
| Pendiméthaline | HB | 31/07/2016 | ail, arbres et arbustes, blé, canne à sucre, carotte, céleris-rave, chou, cultures florales diverses, échalote, féverole, légumineuses fourragères, lentille, lupin, luzerne, maïs, melon, millet, moha, oignon, orge d'hiver, plantes aromatiques, poireau, pois, pommier, rosier, salsifis, seigle, soja, sorgho, tabac, tomate, tournesol, triticale, vigne |
| Picoxystrobine | FU | 31/10/2016 | avoine, blé, orge, seigle, triticale |
| Prochloraze | FU | 31/12/2021 | ail, avoine, blé, champignon de couche, crucifères oléagineuses, cultures florales diverses, échalote, lin, maïs, orge, pois, seigle, triticale |
| Propyzamide | HB | 31/12/2017 | abricotier, amandier, arbres et arbustes d'ornement, artichaut, cardon, cassissier, cerisier, châtaignier, chicorée, chou, ciboulette, colza, conifères de forêt, cultures porte-graine, feuillus de forêt, féveroles d'hiver, forêt, groseillier, laitue, lentille, luzerne, mirabellier, noisetier, noyer, pêcher, pissenlit, plantes aromatiques, poirier, pois, pommier, prunier, rosier, scarole, frisée, salsifis, soja, tournesol, vigne |
| Prosulfocarbe | HB | 31/10/2018 | arbres et arbustes d'ornement, blé, carotte, céleri-rave, oignon, orge, pavot oeillette, plantes aromatiques, pomme de terre, seigle, triticale |
| Prosulfuron | HB | 31/12/2015 | maïs, sorgho |
| Pyraclostrobine | FU | 31/01/2017 | abricotier, ail, artichaut, aubergine, avoine, betteraves, blé, carotte, cassissier, cerisier, chou, échalote, féveroles, fraisier, framboisier, gazons de graminées, laitue, lupin, mâche, melon, oignon, orge, pêcher, pissenlit, poireau, poirieir, cognassier, pois, poivron, pomme de terre, pommier, prunier, scarole frisée, salsifis, seigle, tomate, triticale, vigne |
| Métolachlore | HB | 31/03/2015 | ananas, betteraves, canne à sucre, haricot, maïs, soja, sorgho, tournesol |
| Sulcotrione | HB | 31/08/2019 | lin, maïs, prairies permanentes, ray grass, sorgho |
| Tébuconazole | FU | 31/08/2019 | abricotier, ail, arbres et arbustes d'ornement, asperge, avoine, blé, céleris, cerisier, chicorée, chou, colza, crucifères oléagineuses, cultures flroales diverses, échalote, féveroles, gazons de graminées, légumineuses fourragères, lin, lupin, melon, orge, pavot oeillette, pêcher, poireau, poirier, pois, pommier, prunier, rosier, seigle, triticale, vigne |
| Tefluthrine | IN | 31/12/2021 | betteraves, céleri-branche, céréales, chicorée, chou, maïs, graminées, légumineuses fourragères, porte graine potagère, tabac |

**Table A.7 Principales propriétés physico-chimiques (sources : dossier homologation UE et The Pesticide Manual-16th edition, 2012), date limite d'autorisation en Union européenne (UE) (état en novembre 2012) et quelques données chiffrées sur les ventes de substances actives aux Etats-Unis en 2007 (source : US Environmental Protection Agency, 2011[1]) et dans l'Union européenne entre 1992 et 2003 (source : Eurostat, 2007[2]) des 14 pesticides pré-sélectionnés pour l'étude.**

| | | | Quantités substances actives vendues | | Caractéristiques physico-chimiques | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Pesticides (HB= herbicide, FU= fongicide)** | Famille chimique | Date limite autorisation UE | UE 1992-2003 | USA 2007 | Formule brute | PM (g/mol) | Solubilité eau (20°C) (g/L) | $\log K_{ow}$ (pH 7) | pKa | Constante de Henry (25°C) (Pa $m^3$ $mol^{-1}$) |
| **2,4-D (HB)** | Acide phénoxyalcanoïque | 31/12/15 | 5e HB | 7e PP | $C_8H_6Cl_2O_3$ | 221 | 23.18 | -0,83 (25°C) | 2,87 | $1.32\ 10^{-5}$ |
| **Bentazone (HB)** | Benzothiadiazone | 31/12/15 | n.r. | n.r. | $C_{10}H_{12}N_2O_3S$ | 240.3 | 0.57 | -0,46 (22°C) | 3,28 (24°C) | $7.2\ 10^{-5}$ |
| **Glyphosate (HB)** | Organophosphoré | 31/12/15 | 1er HB | 1er PP | $C_3H_7NO_5P$ | 169.1 | 10.5 | -3,2 (20°C) | 0,8 ; 2,23 ; 5,46 ; 10,14 | $<2.1\ 10^{-7}$ |
| **Dicamba (HB)** | Acide benzoïque | 31/12/18 | n.r. | n.r. | $C_8H_6Cl_2O_3$ | 221 | >250 | -1,88 | 1,87 (25°C) | $1.0\ 10^{-4}$ |
| **S-métolachlore (HB)** | Chloroacétamide | 31/03/15 | 8ème HB | 4ème PP | $C_{15}H_{22}ClNO_2$ | 283.8 | 0.480 | 3.05 (25°C) | - | $2.2\ 10^{-3}$ |
| **Diquat (HB)** | Bipyridylium | 31/12/15 | n.r. | n.r. | $C_{12}H_{12}N_2$ | 184.2 | 718 | -4,6 (20°) | - | $<5\ 10^{-12}$ |
| **Nicosulfuron (HB)** | Sulfonylurée | 31/12/18 | n.r. | n.r. | $C_{15}H_{18}N_6O_6S$ | 410.4 | 7.4 | -1.8 (20°) | 4.6 (25°C) | $1.48\ 10^{-11}$ |
| **Metsulfuron – methyl (HB)** | Sulfonylurée | 31/12/15 | n.r. | n.r. | $C_{14}H_{15}N_5O_6S$ | 381.4 | 2.79 | -1.87 (20°) | 3,8 (20°C) | $4.5\ 10^{-11}$ |
| **Mésotrione (HB)** | Trikétone | 30/09/13 | n.r. | n.r. | $C_{14}H_{13}NO_7S$ | 339.3 | 0.1 | 0.11 (20°C) | 3.12 | $<5.1\ 10^{-7}$ |
| **Mésosulfuron (HB)** | Sulfonylurée | 31/03/14 | n.r. | n.r. | $C_{16}H_{19}N_5O_9S_2$ | 503.5 | 0.483 | -0,48 (25°C) | 4,35 | $2.43\ 10^{-10}$ |
| **Sulcotrione (HB)** | Trikétone | 31/08/19 | n.r. | n.r. | $C_{14}H_{13}ClO_5S$ | 328.8 | 0.165 [b] | <-1 [a] | 2.9 [b] | $9.96\ 10^{-6}$ |
| **Boscalid (FU)** | Amide | 31/07/18 | n.r. | n.r. | $C_{18}H_{12}Cl_2N_2O$ | 343.2 | 0.0046 | 2,96 | - | $5.178\ 10^{-5}$ |
| **Tébuconazole (FU)** | Conazole | 31/08/19 | 8ème FU | n.r. | $C_{16}H_{22}ClN_3O$ | 307.8 | 0.036 | 3.7 (20°C) | - | $1\ 10^{-5}$ |
| **Epoxiconazole (FU)** | Conazole | 30/04/19 | n.r. | n.r. | $C_{17}H_{13}ClFN_3O$ | 329.8 | 0.00061 | 3.33 | - | $<4.71\ 10^{-4}$ |

PP: pesticides, n.r : non-renseigné. (–) non pertinent

[1] United States Environmental Protection Agency, 2011. Pesticides industry sales and usage- 2006 and 2007 market estimates.41p.

[2] Eurostat, 2007. The use of plant protection products in the European Union- Data 1992-2003. 215p.

**Table A.8 Données bibliographiques succinctes et non-exhaustives du devenir dans les sols des 14 pesticides d'intérêt. ND : non disponible à notre connaissance**

| | Adsorption dans les sols | | | | Dégradation | | Produits de dégradation clés | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Nom** | $K_f$ ou $K_{oc}$ ($L\ kg^{-1}$) | Risque de transport | Facteurs impliqués | Références | DT50 lab (20°C, aérobie) | Références | Nom | Références |
| **2,4-D** | 5- 212 | Elevé à modéré | pH, ions échangeables | a, e, * | 2-59 j | * | 2,4-DCP, 2-CP, 4-CP, et 2,4-DCA | * |
| **Bentazone** | 13 – 176 | Elevé à modéré | MO, pH, oxydes de fer, ions échangeables | e, g, * | 8-102 j | * | 8-hydroxy-bentazone ; 6-hydroxy-bentazone ; 2-amino-N-isopropyl-benzamide (AIBA) ; des-isopropyl-bentazon ; 8-chloro-bentazon | n |
| **Glyphosate** | 8.5- 10231 | Elevé à faible | pH, oxydes Fe et Al, $C_{org}$ et argiles | l, s, t, u, x | 1-130j | ** | Aminomethylphosphonic acid (AMPA) | *** |
| **Dicamba** | 3.5 -21 | Faible | pH, argiles, MO | b, c, ** | <14j | ** | 3,6-dichlorosalicylic acid | m |
| **S-métolachlore** | 61-369 | Elevé à modéré | $C_{org}$ | h, ** | 7-96 j | ** | ESA-métolachlore ; OXA-métolachlore | *** |
| **Diquat** | 32 000- 7 900 000 | Faible | $C_{org}$, ions échangeables ($Cu^{2+}$) | f, * | Pas de dégradation mesurée après 1 an | * | ND | |
| **Nicosulfuron** | 30 | Elevé | pH, MO et argiles | i, j, k, l, m, *** | 16.4 | *** | 2-amino-4,6-bis(dimethoxy)-pyrimidine, N,N-dimethyl-2-sulfamoylpyridine-3-carboxamide, 2-((carbamimidoylcarbamoyl)sulfamoyl)-N,N-dimethylpyridine-3-carboxamide | v, *** |
| **Metsulfuron methyl** | 4.6- 61 | Elevé | pH | y | 23.2-63 | x, *** | Ester sulfonamide, acide sulfonamide, phenylurea saccharin, triazine amine, carbamoyl guanidine, O-desmethyl metsulfuron | *** |
| **Mésotrione** | 29-390 | Elevé à modéré | pH et $C_{org}$ | d, ** | 4-114 j | ** | 4-methylsulfonyl-2-nitrobenzoic acid (MNBA) 2-amino-4-methylsulfonylbenzoic acid (AMBA) | ** |
| **Mésosulfuron** | 92 | Elevé à modéré | ND | ** | 5,7-83,8 | * | ND | |
| **Sulcotrione** | 33- 142 | Elevé à modéré | MO, argile, pH | o, p, q | 45-65 | q | 2-chloro-4-mesyl benzoic acid (CMBA) ; 1,3-cyclohexanedione (CHD) ; phenylheptanoic acid (PHD) | q |
| **Boscalid** | ***12.6*** | Modéré | ND | *** | 108-384 | * | ND | |
| **Tébuconazole** | ***7.7-15.9*** | Modéré | acides humiques, oxydes de fer et illite | r, *** | 365 | *** | 1,2,4-triazole | * |
| **Epoxiconazole** | ***4.8- 21.9*** | Modéré à faible | ND | *** | 226 à >400 | w, *** | 1,2,4-triazole | * |

Références

a Surdyk et al., 2008
b Zao et al., 1996
c Villaverde et al., 2008
d Dyson et al., 2002
e Clausa et Fabricius, 2001
f Pateiro-Moure et al., 2009
g Ali and Dzombak, 1996
h Bedmar et al., 2011
i Carrizosa et al., 2004
j Blair and Martin, 1988
k Beyer et al., 1988
l Piccolo et Celano, 1994
m Krueger et al., 1991
n Kim et al., 1997
o Mamy et Barriuso, 2007
p Wilson and Foy, 1992
q Chaabane et al., 2005
r Cadkova et al., 2012
s Dousset et al. 2004
t Mamy and Barriuso, 2005
u Zhou et al., 2004
v Theng 1974
W Bromilow et al., 1999
x Trabue et al., 2006
y Walker et al., 1989
* Dossier homologation UE
** Pesticides Properties Database
*** The Pesticide Manual 16th edition, 2012

# *Annexe B Caractérisation des solides de la zone non saturée*

**Table B.1 Propriétés physico-chimiques des sols de surface prélevés dans le couloir de Meyzieu. Les sols 1 à 17* ont été sélectionnés pour l'étude expérimentale.**

| | | CEC et équilibre chimique | | | | | | | Analyse granulométrique (%) | | | | | Analyse chimique | | | | Eléments (mg/kg) | | | | | | | | | | | | | | Oxy/hydroxydes (%) | | | | | | | | Matière organique, C/N | | | | | | | Eléments traces métalliques et autres éléments (mg/kg sec) | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| N° parcelle | Nom abbrév | CEC (meq/100g) | Ca /CEC (%) | Ca meq/100g | K / CEC (%) | Mg / CEC (%) | Mg meq/100g | Taux de saturation (%) | Argile | Limons fins | Limons grossiers | Sables fins | Sables grossiers | pH eau | pH KCl | CaCO3 Total % | CaO (mg/kg) | $P_2O_5$ Olsen | P2O5 Joret Hébert | K2O | MgO | Na2O | Zn | Mn | Cu | Fe EDTA | B | Si Mehra-Jackson | Fe Mehra-Jackson | Al Mehra-Jackson | Si Tamm | Al Tamm | Fe Tamm | Al total (-HF) | Fe total (HF) | MO g/kg | C org g/kg | Azote total N % | Azote ammoniacal aqueux (mg/100g) | Azote nitrique aqueux (mg/100g) | C/N | K2 % | Cadmium | Chrome | Cuivre | Mercure | Nickel | Plomb | Zinc | Cobalt | Mo total |
| 1 | *Al2** | 7.6 | 148 | 11.2 | 5.6 | 7.8 | 11.5 | >100 | 12.3 | 17.3 | 19.1 | 13.2 | 36 | 7.7 | 6.8 | <0,1 | 3147 | 97 | 182 | 200 | 119 | 5 | 39 | 6.5 | 64.6 | 0.23 | 0.119 | 0.992 | 0.208 | 0.043 | 0.172 | 0.314 | 3.2 | 1.67 | 24.3 | 14.1 | 0.13 | 0.27 | 0.5 | 9.3 | 1.8 | 0.33 | 19.67 | 15.97 | 0.05 | 12.74 | 23.4 | 44.84 | 5.64 | <0,81 |
| 2 | *Al3** | 8.3 | 55.7 | 4.6 | 5.9 | 4.1 | 2.3 | 65.7 | 15 | 18 | 19.3 | 13.3 | 32 | 6.1 | 4.9 | <0,1 | 1290 | 50 | 100 | 230 | 68 | 1.1 | 33 | 1.7 | 61.2 | 0.17 | 0.101 | 1.11 | 0.274 | 0.041 | 0.223 | 0.265 | 3.4 | 1.82 | 24.2 | 14 | 0.13 | 0.17 | 2.59 | 9 | 1.3 | 0.29 | 30.29 | 8.38 | 0.05 | 17.35 | 23.2 | 42.79 | 7.65 | <0,74 |
| 3 | *Al4** | 8.2 | 88 | 7.2 | 3.9 | 6.8 | 6.0 | 98.8 | 15.1 | 19 | 20.1 | 14.4 | 29 | 6.5 | 5.7 | <0,1 | 2017 | 99 | 291 | 151 | 112 | 3.7 | 70 | 6 | 84 | 0.22 | 0.132 | 1.09 | 0.242 | 0.049 | 0.195 | 0.289 | 3.51 | 1.82 | 22.5 | 13 | 0.13 | 0.19 | 1.51 | 9.4 | 1.5 | 0.33 | 29.83 | 15 | 0.05 | 16.46 | 22.8 | 49.35 | 7.27 | <0,79 |
| 4 | *Al6** | 8.1 | 81.5 | 6.6 | 7.4 | 6.9 | 5.6 | 95.9 | 14.9 | 17.5 | 20.6 | 13 | 32 | 6.9 | 6 | <0,1 | 1841 | 67 | 115 | 279 | 112 | 1.9 | 58 | 2.4 | 54.6 | 0.23 | 0.124 | 1.12 | 0.256 | 0.04 | 0.193 | 0.275 | 3.6 | 1.86 | 23.5 | 13.6 | 0.12 | 0.16 | 0.76 | 9.3 | 1.5 | 0.29 | 35.89 | 10.3 | 0.04 | 18.67 | 21.8 | 48.68 | 8.38 | <0,73 |
| 5 | *Bv** | 8.2 | 89.4 | 7.3 | 7.6 | 8.5 | 7.6 | >100 | 15.3 | 17.8 | 23.7 | 11.8 | 29 | 7.5 | 6.6 | <0,1 | 2041 | 86 | 77 | 291 | 138 | 1.4 | 49 | 3.4 | 55.1 | 0.32 | 0.122 | 1.28 | 0.248 | 0.047 | 0.2 | 0.274 | 3.78 | 2.1 | 27.6 | 16 | 0.14 | 0.18 | 0.5 | 9.4 | 1.7 | 0.33 | 40.22 | 14.56 | 0.05 | 20.98 | 30.8 | 52.39 | 9.46 | 0.54 |
| 6 | *Ca5** | 8.3 | 86.9 | 7.2 | 6.8 | 7 | 6.1 | >100 | 15 | 18.6 | 21.7 | 12.7 | 30 | 7 | 6.1 | <0,1 | 2025 | 73 | 150 | 264 | 117 | 2.1 | 80 | 4.7 | 73.6 | 0.24 | 0.127 | 1.15 | 0.236 | 0.049 | 0.188 | 0.272 | 3.84 | 2 | 25.5 | 14.7 | 0.12 | 0.12 | 0.53 | 9.7 | 1.7 | 0.36 | 35.55 | 15.37 | 0.08 | 19.07 | 32 | 50.55 | 9.26 | <0,94 |
| 7 | *Ca5C** | 8.4 | 89.1 | 7.5 | 4.6 | 7.9 | 7.0 | >100 | 15 | 16.6 | 22.4 | 12.4 | 32 | 6.9 | 6.1 | <0,1 | 2096 | 75 | 166 | 181 | 133 | 1.8 | 66 | 3.6 | 62.6 | 0.27 | 0.12 | 1.15 | 0.222 | 0.047 | 0.178 | 0.256 | 3.75 | 1.97 | 23.4 | 13.4 | 0.1 | 0.14 | 0.81 | 10.3 | 1.6 | 0.3 | 29.1 | 13.18 | 0.07 | 17.58 | 29.5 | 46.97 | 8.04 | <0,75 |
| 8 | *Fou** | 6 | 95.8 | 5.7 | 6.8 | 8.3 | 8.0 | >100 | 11.4 | 14.3 | 20 | 18.6 | 34 | 7.2 | 6.3 | <0,1 | 1606 | 108 | 228 | 191 | 99 | 1.5 | 72 | 2.7 | 92.3 | 0.19 | 0.105 | 0.884 | 0.179 | 0.041 | 0.149 | 0.263 | 3.22 | 1.62 | 14.3 | 8.29 | 0.09 | 0.16 | 0.47 | 8.6 | 1.9 | 0.27 | 29.16 | 8.89 | 0.03 | 15.83 | 19.4 | 37.09 | 7.09 | <0,69 |
| 9 | *GP1** | 8.2 | 97.4 | 8.0 | 7 | 10.6 | 10.3 | >100 | 15.4 | 18.3 | 18 | 10.7 | 35 | 7.3 | 6.5 | <0,1 | 2226 | 58 | 90 | 269 | 173 | 1.8 | 53 | 6.2 | 54.8 | 0.2 | 0.113 | 1.35 | 0.254 | 0.05 | 0.214 | 0.322 | 4.13 | 2.17 | 25.7 | 14.8 | 0.13 | 0.19 | 0.88 | 10.8 | 1.7 | 0.3 | 35.3 | 20.89 | 0.08 | 20.73 | 40 | 60.14 | 9.56 | <0,74 |
| 10 | *GP3** | 7.7 | 82.1 | 6.3 | 9.9 | 7.2 | 5.9 | 99.2 | 14.8 | 17.2 | 18.4 | 11.7 | 36 | 6.7 | 5.8 | <0,1 | 1770 | 56 | 92 | 357 | 111 | 2 | 47 | 5.2 | 67.6 | 0.31 | 0.11 | 1.15 | 0.245 | 0.04 | 0.203 | 0.287 | 3.55 | 1.85 | 29.9 | 17.3 | 0.15 | 0.2 | 1.45 | 9.1 | 1.6 | 0.28 | 31.25 | 18.33 | 0.12 | 17.36 | 44.3 | 53.61 | 8.33 | <0,69 |
| 11 | *Po** | 9.6 | 174 | 16.7 | 11.2 | 13.5 | 23.5 | >100 | 11.8 | 15.8 | 26.5 | 20.4 | 22 | 8 | 7.2 | <0,1 | 4684 | 202 | 627 | 508 | 259 | 9.2 | 25 | 5 | 125 | 0.49 | 0.147 | 0.856 | 0.146 | 0.048 | 0.124 | 0.299 | 3.48 | 1.64 | 40 | 23.1 | 0.19 | 0.33 | 3.5 | 9.2 | 1.5 | 0.27 | 25.26 | 16.05 | 0.04 | 16.05 | 24.3 | 55.53 | 6.97 | <0,67 |
| 12 | *QL** | 8.2 | 91.3 | 7.5 | 7.2 | 9.6 | 8.8 | >100 | 13.9 | 16.9 | 17.2 | 12.8 | 37 | 7 | 6.1 | <0,1 | 2109 | 82 | 196 | 280 | 158 | 16 | 53 | 4.5 | 72 | 0.34 | 0.113 | 1.18 | 0.205 | 0.052 | 0.188 | 0.301 | 3.81 | 2.01 | 27.8 | 16.1 | 0.14 | 0.2 | 1.66 | 9.8 | 1.7 | 0.42 | 35.42 | 17.77 | 0.06 | 20.42 | 40.3 | 119.5 | 10.13 | <0,69 |
| 13 | *RP** | 6.6 | 102 | 6.7 | 4 | 7.5 | 7.6 | >100 | 14.6 | 18.1 | 21.9 | 12.1 | 32 | 6.3 | 5.4 | <0,1 | 1865 | 43 | 79 | 123 | 98 | 2.1 | 63 | 3.9 | 81.6 | 0.23 | 0.132 | 1.06 | 0.208 | 0.048 | 0.181 | 0.283 | 3.67 | 1.89 | 22.3 | 12.9 | 0.12 | 0.12 | 0.21 | 7.4 | 1.3 | 0.34 | 33.84 | 14.33 | 0.06 | 18.66 | 29 | 50.17 | 8.5 | <0,85 |
| 14 | *Sa3** | 5 | 117 | 5.8 | 5.8 | 11 | 12.8 | >100 | 8.9 | 11.8 | 19.7 | 24.7 | 33 | 7.3 | 6.5 | <0,1 | 1640 | 76 | 179 | 136 | 110 | 1.8 | 53 | 1.7 | 74 | 0.17 | 0.12 | 0.684 | 0.158 | 0.038 | 0.132 | 0.219 | 2.89 | 1.28 | 15.9 | 9.21 | 0.1 | 0.21 | 0.51 | 8.8 | 1.9 | 0.13 | 21.32 | 6.85 | 0.01 | 11.31 | 13.4 | 29.87 | 5.53 | <0,71 |
| 15 | *SPdt** | 5.6 | 102 | 5.7 | 5.6 | 9.8 | 10.0 | >100 | 8.9 | 11.1 | 18.4 | 24.5 | 36 | 7.4 | 6.5 | <0,1 | 1604 | 119 | 268 | 148 | 110 | 1.9 | 47 | 4.2 | 76.5 | 0.39 | 0.118 | 0.689 | 0.164 | 0.041 | 0.136 | 0.21 | 2.92 | 1.29 | 15.7 | 9.06 | 0.07 | 0.14 | 0.46 | 9 | 1.9 | 0.25 | 25.12 | 11.37 | 0.03 | 12.75 | 13.5 | 34.25 | 6.25 | <0,62 |
| 16 | *Sva** | 4.4 | 85.6 | 3.8 | 8.1 | 9.1 | 7.8 | >100 | 9.7 | 13.4 | 17.2 | 12.6 | 46 | 6.5 | 5.6 | <0,1 | 1064 | 106 | 250 | 170 | 81 | 1.4 | 50 | 2 | 86 | 0.12 | 0.11 | 0.77 | 0.176 | 0.034 | 0.146 | 0.245 | 2.82 | 1.42 | 13.4 | 7.22 | 0.08 | 0.15 | 0.33 | <9,7 | 1.8 | 0.3 | 23.54 | 9.12 | 0.02 | 12.8 | 16.3 | 39.27 | 6.18 | <0,71 |
| 17 | *Ta** | 7.6 | 82.4 | 6.3 | 10.4 | 8.9 | 7.3 | >100 | 12.7 | 15.4 | 17 | 12.5 | 40 | 6.7 | 5.9 | <0,1 | 1755 | 140 | 247 | 372 | 135 | 2.5 | 41 | 2.6 | 65.3 | 0.24 | 0.121 | 1.04 | 0.204 | 0.044 | 0.173 | 0.265 | 3.38 | 1.79 | 26 | 15 | 0.13 | 0.24 | 1.25 | 9.1 | 1.7 | 0.28 | 35.66 | 11.32 | 0.09 | 16.51 | 24.6 | 44.24 | 7.54 | <0,47 |
| 18 | Al8 | 6.8 | 80.1 | 5.4 | 5.1 | 7.5 | 6.0 | 92.7 | 12.2 | 14.3 | 23.4 | 19 | 30 | 6.6 | 5.7 | <0,1 | 1537 | 60 | 101 | 163 | 103 | 2.8 | 41 | 6.4 | 70.7 | 0.27 | 0.125 | 1.02 | 0.191 | 0.048 | 0.16 | 0.304 | 3.31 | 1.76 | 19.1 | 11.1 | 0.09 | 0.14 | 0.67 | 9.9 | 1.6 | 0.31 | 22.88 | 16.21 | 0.09 | 14.25 | 33 | 43.79 | 6.51 | <0,77 |
| 19 | Al9 | 7.7 | 69.3 | 5.3 | 9.3 | 7.4 | 5.1 | 86.1 | 15.1 | 19.4 | 19.4 | 13.9 | 30 | 6.7 | 5.7 | <0,1 | 1498 | 46 | 77 | 338 | 114 | 1 | 48 | 1.6 | 52.7 | 0.3 | 0.122 | 1.03 | 0.234 | 0.038 | 0.183 | 0.258 | 3.38 | 1.71 | 26.9 | 15.6 | 0.13 | 0.21 | 0.17 | 10 | 1.6 | 0.31 | 30 | 8.13 | 0.04 | 16.41 | 20.6 | 38.59 | 7.51 | <0,78 |
| 20 | Ca1 | 7.3 | 101 | 7.4 | 4.1 | 8.7 | 8.8 | >100 | 15.8 | 18.1 | 21 | 11.7 | 32 | 7.2 | 6.4 | <0,1 | 2068 | 86 | 131 | 141 | 128 | 1.3 | 64 | 2.7 | 66.5 | 0.17 | 0.121 | 1.16 | 0.246 | 0.048 | 0.194 | 0.27 | 3.69 | 1.98 | 20.5 | 11.9 | 0.11 | 0.11 | 0.61 | 8.7 | 1.7 | 0.29 | 35.86 | 10.85 | 0.07 | 18 | 25.1 | 42.57 | 8.14 | <0,71 |
| 21 | Ca2 | 9.2 | 88 | 8.1 | 7.4 | 9.1 | 8.0 | >100 | 16 | 18.5 | 19 | 12.6 | 31 | 7 | 6.2 | <0,1 | 2270 | 88 | 212 | 319 | 167 | 3 | 72 | 6.5 | 81.4 | 0.29 | 0.139 | 1.28 | 0.249 | 0.054 | 0.205 | 0.295 | 3.87 | 2.13 | 32.7 | 18.9 | 0.14 | 0.13 | 1.08 | 10.8 | 1.6 | 0.33 | 33.71 | 20.8 | 0.13 | 20.17 | 41.1 | 58.71 | 9.36 | <0,80 |
| 22 | Ca3 | 7.7 | 84.2 | 6.5 | 9.2 | 7.7 | 6.5 | >100 | 13.5 | 16.9 | 21.5 | 13.6 | 33 | 7 | 6.1 | <0,1 | 1814 | 86 | 176 | 332 | 118 | 2.6 | 76 | 3.9 | 77.5 | 0.22 | 0.127 | 1.05 | 0.198 | 0.044 | 0.16 | 0.267 | 3.48 | 1.81 | 23.1 | 13.3 | 0.1 | 0.17 | 1.58 | 9.7 | 1.6 | 0.26 | 30.66 | 13.42 | 0.06 | 17.1 | 31.2 | 46.19 | 8.42 | <0,66 |
| 23 | Ca5B | 8.2 | 92 | 7.5 | 8.7 | 9.3 | 8.6 | >100 | 14.5 | 18.4 | 19.5 | 14.8 | 31 | 7.1 | 6.3 | <0,1 | 2109 | 95 | 245 | 335 | 152 | 2.4 | 68 | 3.2 | 87.6 | 0.26 | 0.14 | 1.11 | 0.211 | 0.053 | 0.173 | 0.293 | 3.72 | 1.95 | 24.1 | 13.9 | 0.12 | 0.18 | 0.94 | 9.4 | 1.6 | 0.35 | 28.88 | 10.52 | 0.05 | 16.12 | 22.4 | 40.77 | 7.16 | <0,43 |
| 24 | Ca6 | 9.2 | 90.7 | 8.3 | 5 | 6.3 | 5.7 | >100 | 13.1 | 15.2 | 14.3 | 11.4 | 43 | 6.6 | 5.9 | <0,1 | 2326 | 78 | 169 | 216 | 116 | 3.6 | 74 | 8.9 | 88.3 | 0.39 | 0.136 | 1.23 | 0.216 | 0.05 | 0.179 | 0.265 | 4.02 | 2.12 | 36.6 | 21.2 | 0.18 | 0.17 | 3 | 10.1 | 1.4 | 0.32 | 35 | 27.82 | 0.14 | 21.09 | 48.8 | 66.56 | 9.52 | <0,78 |
| 25 | Ca8 | 7.7 | 103 | 7.9 | 10.5 | 9.8 | 10.1 | >100 | 14.4 | 15.8 | 17.3 | 12.5 | 38 | 6.9 | 6.1 | <0,1 | 2226 | 120 | 266 | 380 | 152 | 1.5 | 54 | 2.3 | 62.1 | 0.28 | 0.12 | 1.16 | 0.261 | 0.046 | 0.209 | 0.266 | 3.56 | 1.89 | 27.3 | 15.8 | 0.16 | 0.2 | 0.83 | 8.7 | 1.7 | 0.37 | 34.88 | 11.71 | 0.04 | 19.4 | 25.4 | 50 | 8.66 | <0,61 |
| 26 | GP2 | 8.8 | 96.6 | 8.5 | 6.1 | 7.3 | 7.1 | >100 | 15.3 | 16.8 | 15.7 | 10.9 | 39 | 7.1 | 6.3 | <0,1 | 2380 | 82 | 155 | 251 | 129 | 2.5 | 56 | 7.1 | 68.5 | 0.2 | 0.11 | 1.29 | 0.226 | 0.046 | 0.194 | 0.308 | 3.86 | 2.12 | 27.8 | 16.1 | 0.13 | 0.14 | 1.1 | 10.7 | 1.6 | 0.41 | 35.13 | 22.03 | 0.15 | 19.46 | 49.1 | 60.95 | 8.51 | <0,68 |
| 27 | Sa1 | 5 | 171 | 8.6 | 8.1 | 14.7 | 25.2 | >100 | 7 | 12.5 | 22 | 22.8 | 32 | 8.2 | 7.5 | <0,1 | 2382 | 92 | 318 | 189 | 146 | 2.2 | 31 | 2.9 | 129 | 0.31 | 0.147 | 0.632 | 0.147 | 0.261 | 0.288 | 0.23 | 4.53 | 2.17 | 47.8 | 27.7 | 0.11 | 0.29 | 0.9 | 17.8 | 1.9 | 0.16 | 23.84 | 15.66 | 0.02 | 28.5 | 15 | 36.84 | 11 | <0,84 |
| 28 | Sa2 | 5.8 | 94.6 | 5.5 | 9.5 | 9.7 | 9.2 | >100 | 8.9 | 10.7 | 15.4 | 14 | 49 | 6.8 | 5.9 | <0,1 | 1537 | 71 | 151 | 258 | 112 | 2.2 | 26 | 2.4 | 61.8 | 0.29 | 0.103 | 0.753 | 0.163 | 0.039 | 0.144 | 0.236 | 2.59 | 1.33 | 21.4 | 12.4 | 0.12 | 0.28 | 1.69 | 10.4 | 1.9 | 0.17 | 21.66 | 9.5 | 0.02 | 11.83 | 17 | 37.34 | 5.5 | <0,83 |

**Table B.2 Propriétés physico-chimiques des sols prélevés dans 4 fosses pédologiques dans le couloir de Meyzieu**

| | | CEC et équilibre chimique | | | | | Analyse granulométrique (%) | | | | | Analyse chimique | | | | | | Eléments (mg/kg) | | | | | | | Oxy/hydroxydes (%) | | | | | | | | Matière organique, C/N | | | | | | Eléments traces métalliques et autres éléments (mg/kg sec) | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fosse | Prof. horizon (cm) | CEC (meq/100g) | Ca /CEC (%) | K / CEC(%) | Mg / CEC(%) | Taux de saturation (%) | Argile | Limons fins | Limons grossiers | Sables fins | Sables grossiers | pH eau | pH KCl | CaCO3 Total % | CaO (mg/kg) | $P_2O_5$ Olsen (mg/kg) | P2O5 Joret Hébert (mg/kg) | K2O | MgO | Zn | Mn | Cu | Fe EDTA | B | Si Mehra-Jackson | Fe Mehra-Jackson | Al Mehra-Jackson | Si Tamm | Al Tamm | Fe Tamm | Al total (-HF) | Fe total (HF) | MO (g/kg) | C org (g/kg) | Azote total N (%) | Azote ammoniacal | Azote nitrique aqueux | C/N | K2 % | Cadmium | Chrome | Cuivre | Mercure | Nickel | Plomb | Zinc | Cobalt | Mo total |
| Croix d'Azieu | 0-40 | 7.6 | 95.4 | 4.4 | 7.6 | >100 | 16 | 18 | 16.4 | 13 | 35.2 | 7.4 | 6.6 | <0,1 | 2025 | 34 | 43 | 158 | 115 | 2 | 69 | 7.5 | 59 | 0.2 | 0.12 | 1.18 | 0.24 | 0.05 | 0.2 | 0.27 | 3.7 | 1.98 | 20.6 | 11.9 | 0.1 | 0.09 | 0.09 | 11.7 | 1.6 | 0.34 | 25.8 | 21.2 | 0.11 | 17 | 44.2 | 45.7 | 7.34 | <0,83 |
| | 40-90 | 6.4 | 94.4 | 2.9 | 9 | >100 | 15 | 14 | 12.6 | 13 | 44.9 | 7.6 | 6.7 | <0,1 | 1687 | 15 | 10 | 88 | 115 | <1 | 12 | 1.1 | 28 | 0.1 | 0.13 | 1.34 | 0.27 | 0.06 | 0.2 | 0.23 | 3.9 | 2.22 | 5.92 | 3.42 | 0.06 | 0.08 | 0.3 | <10,4 | 1.9 | 0.15 | 35 | 8.55 | 0.03 | 21 | 14 | 41.8 | 7.9 | <0,8 |
| | 90-180 | 2.5 | 951 | 1.5 | 16 | >100 | 3.8 | 5.6 | 4.5 | 8.6 | 73.3 | 8.8 | 8 | 3.3 | 6733 | 10 | 19 | 18 | 79 | <1 | 9.9 | 0.6 | 20 | 0.1 | 0.11 | 0.53 | 0.09 | 0.05 | 0.09 | 0.12 | 2.7 | 1.26 | 2.88 | 1.67 | 0.02 | 0.08 | 0.11 | <28,2 | 1.9 | 0.3 | 25.5 | 6.36 | 0.01 | 17.4 | 7.43 | 29.4 | 6.36 | <0,75 |
| Les Taches | 0-30 | 7.4 | 89.2 | 4.8 | 9.5 | >100 | 15 | 16 | 17.8 | 13 | 36.8 | 7.1 | 6.2 | <0,1 | 1851 | 76 | 14 | 167 | 141 | 3 | 21 | 2.7 | 53 | 0.2 | 0.12 | 1.18 | 0.23 | 0.05 | 0.19 | 0.3 | 3.7 | 2.02 | 17.3 | 10 | 0.09 | 0.09 | 0.15 | 10.2 | 1.7 | 0.27 | 33.7 | 11.2 | 0.24 | 19.2 | 24.4 | 53.8 | 8.03 | <0,65 |
| | 30-60 | 7.2 | 85.4 | 1.9 | 11 | 97.9 | 15 | 12 | 7.2 | 8.1 | 56.9 | 7.1 | 6.3 | <0,1 | 1717 | 27 | 17 | 63 | 152 | <1 | 14 | 0.8 | 32 | 0.1 | 0.14 | 1.35 | 0.24 | 0.06 | 0.19 | 0.26 | 4 | 2.3 | 5.69 | 3.29 | 0.05 | 0.13 | 0.13 | <14,8 | 1.7 | 0.29 | 42.7 | 14.7 | 0.04 | 25.4 | 15.7 | 51.2 | 8.68 | 1.18 |
| | 60-150 | 2 | 1481 | 5 | 18 | >100 | 2.4 | 3.5 | 1.8 | 7.8 | 63 | 9.2 | 8.3 | 21 | 8298 | 12 | 25 | 47 | 70 | <1 | 4.6 | 0.6 | <10 | <0 | 0.1 | 0.45 | 0.08 | 0.07 | 0.09 | 0.13 | 3 | 1.31 | 7.99 | 4.62 | 0.02 | 0.11 | 0.13 | <14,2 | 1.9 | 0.15 | 17.7 | 6.85 | 0.01 | 11.7 | 5 | 23.7 | 4.72 | <0,71 |
| Les Sables | 0-50 | 4.4 | 104 | 6.1 | 9.8 | >100 | 10 | 12 | 15.1 | 17 | 44.3 | 7.2 | 6.3 | <0,1 | 1280 | 44 | 75 | 125 | 86 | <1 | 6.1 | 1.8 | 38 | 0.1 | 0.11 | 0.8 | 0.17 | 0.04 | 0.16 | 0.26 | 2.8 | 1.45 | 10.8 | 6.26 | 0.05 | 0.15 | 0.39 | <11,1 | 1.9 | 0.13 | 17.5 | 7.92 | 0.02 | 11.3 | 1.2 | 29.5 | 5.27 | <0,71 |
| | 50-60 | 4.9 | 79.4 | 4.1 | 8.9 | 92.5 | 11 | 7.7 | 7.3 | 15 | 59.1 | 6.9 | 5.8 | <0,1 | 1083 | 59 | 55 | 94 | 87 | <1 | <4 | 0.8 | 29 | 0.1 | 0.13 | 0.98 | 0.22 | 0.05 | 0.18 | 0.24 | 3.2 | 1.75 | 3.61 | 2.09 | 0.03 | 0.16 | 0.13 | <8 | 1.9 | 0.15 | 22.9 | 7.49 | 0.01 | 16.5 | 9.11 | 31.5 | 5.88 | <0,82 |
| | 60-100 | 3.5 | 106 | 4 | 11 | >100 | 5.4 | 4.3 | 7.7 | 37 | 44.6 | 7.6 | 6.7 | <0,1 | 1035 | 38 | 44 | 65 | 77 | <1 | 4 | 0.6 | 19 | <0 | 0.14 | 0.68 | 0.17 | 0.06 | 0.15 | 0.18 | 3.2 | 1.55 | 1.81 | 1.05 | 0.02 | 0.16 | 0.16 | <14,8 | 1.9 | 0.19 | 24.8 | 6.42 | 0.01 | 15.9 | 7.93 | 27.6 | 6.23 | <0,47 |
| | 100-180 | 2 | 1479 | 4.1 | 22 | >100 | 2.5 | 2 | 0.5 | 7.3 | 71.3 | 9 | 8.1 | 16 | 8284 | <10 | 21 | 39 | 87 | <1 | 14 | 0.5 | 30 | <0 | 0.09 | 0.35 | 0.07 | 0.05 | 0.06 | 0.09 | 2 | 0.89 | 3.99 | 2.3 | 0.02 | 0.14 | 0.03 | <11,6 | 1.9 | 0.14 | 14.6 | 5.4 | 0.01 | 10.5 | 4.74 | 19.9 | 3.94 | <0,70 |
| La Grande Parcelle | 0-40 | 9 | 80.5 | 7.1 | 7.1 | 94.9 | 16 | 16 | 16.5 | 11 | 38.9 | 6.8 | 6 | <0,1 | 2040 | 89 | 182 | 303 | 129 | 2 | 58 | 6.8 | 79 | 0.2 | 0.13 | 1.34 | 0.25 | 0.05 | 0.22 | 0.32 | 4 | 2.19 | 28 | 16.2 | 0.12 | 0.14 | 1.66 | 11.1 | 1.5 | 0.31 | 35.8 | 21.4 | 0.17 | 19.7 | 50.2 | 60 | 9.37 | <0,78 |
| | 40-70 | 5.8 | 102 | 4.3 | 9.6 | >100 | 10 | 7 | 6 | 5.9 | 69.4 | 7.4 | 6.5 | <0,1 | 1634 | 20 | 19 | 115 | 110 | <1 | 12 | 1.3 | 29 | 0.1 | 0.13 | 1.25 | 0.23 | 0.07 | 0.19 | 0.23 | 4 | 2.13 | 4.84 | 2.8 | 0.04 | 0.13 | 0.64 | <15,5 | 1.9 | 0.17 | 35 | 11.8 | 0.03 | 21.8 | 13.5 | 48 | 8 | <0,84 |
| | 70-200 | 2 | 1784 | 9.8 | 29 | >100 | 2.1 | 3.4 | 4.3 | 4.7 | 61.2 | 9.1 | 8.3 | 23.6 | 9995 | <10 | 15 | 92 | 117 | <1 | 6 | 0.6 | 12 | 0.1 | 0.05 | 0.41 | 0.04 | 0.02 | 0.03 | 0.06 | 2.3 | 0.97 | 3.55 | 1.94 | 0.02 | 0.12 | 0.21 | <20,6 | 1.9 | 0.16 | 22.2 | 8.75 | 0.01 | 12.5 | 5.93 | 36.9 | 5.78 | <0,76 |

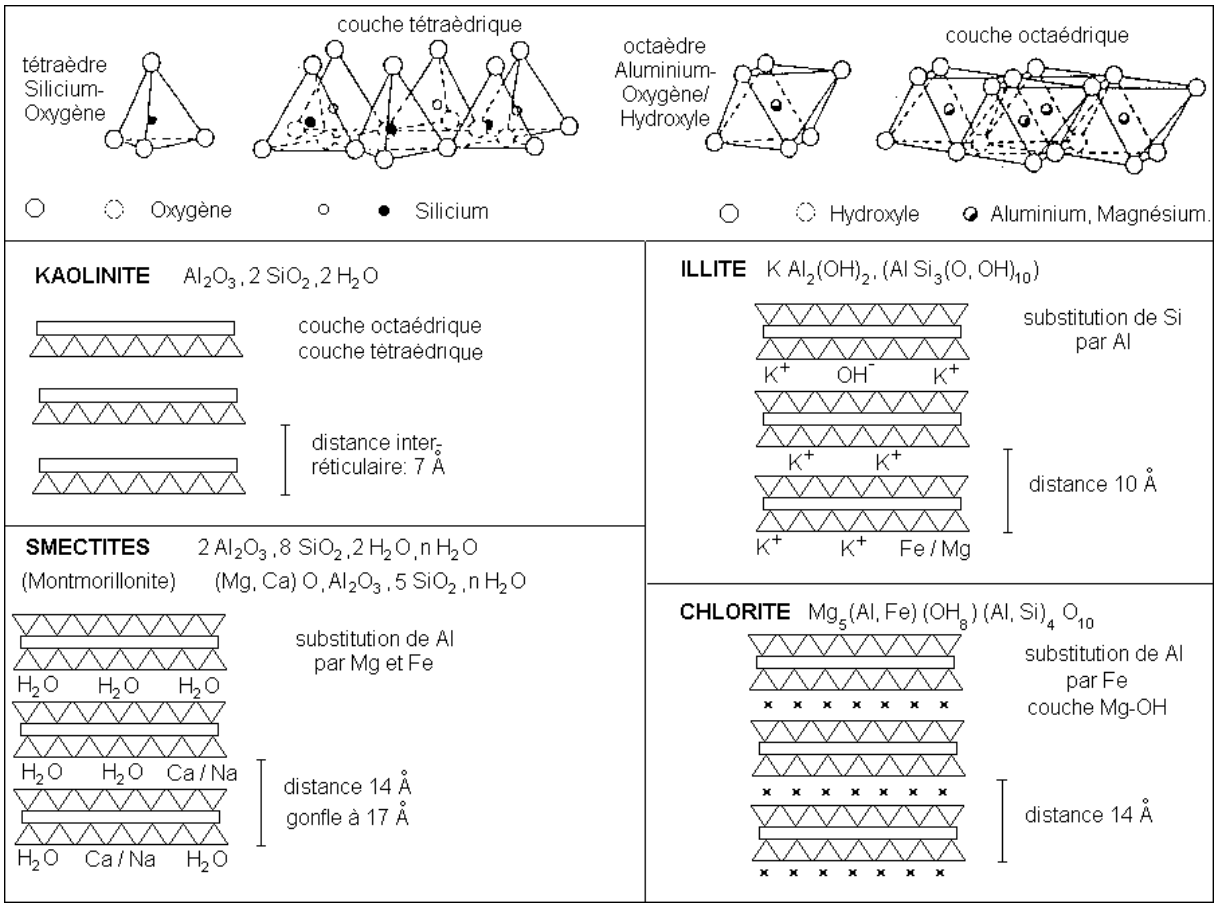



**Figure B.1 Structure des minéraux argileux (https://u-picardie.fr/beauchamp/mst/argiles.htm)**

# *Annexe C Approche expérimentale en colonnes*

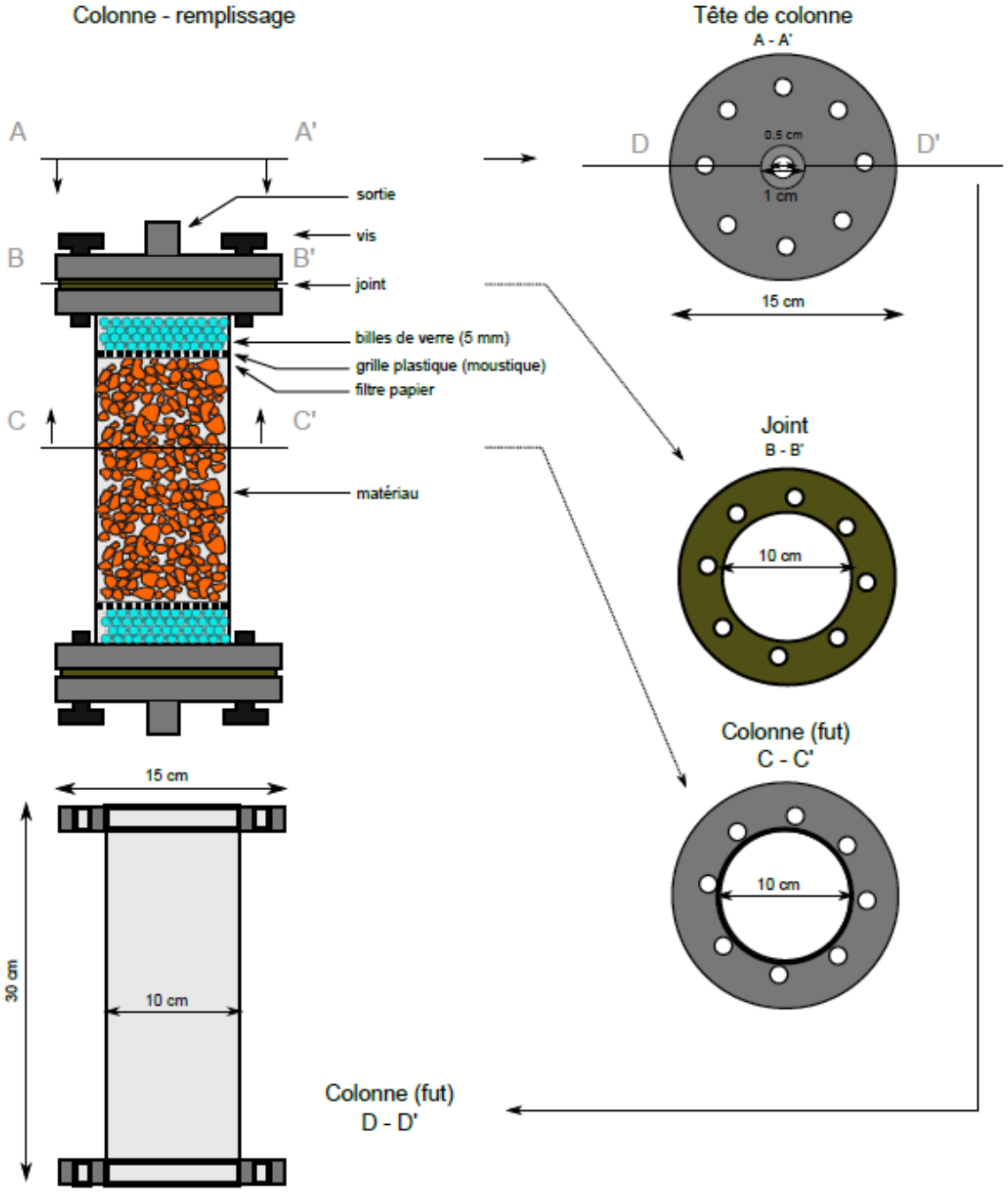



**Figure C.1 Dimensionnement des colonnes et description du remplissage**

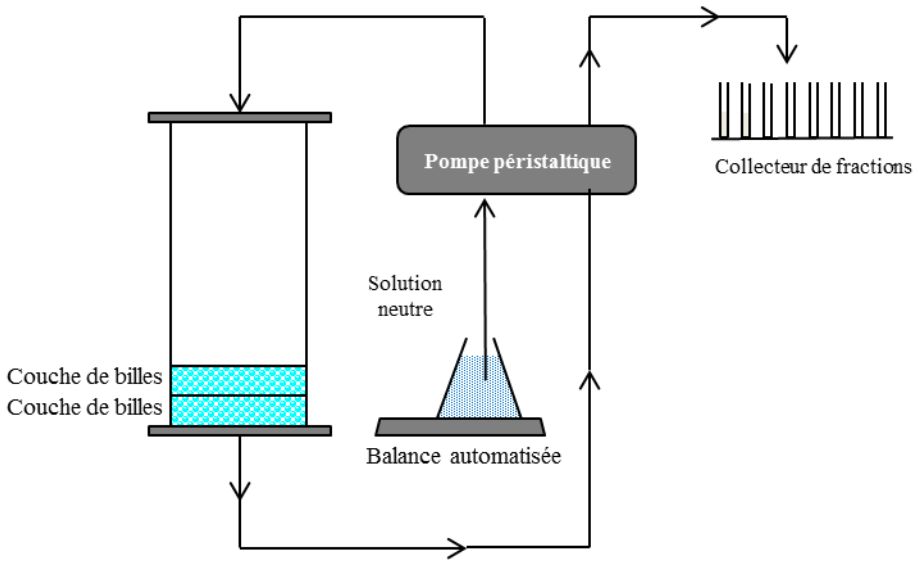



**Figure C.2 Dispositif expérimental pour l'estimation du volume mort d'eau contenu entre les billes.**

Le volume mort contenu dans les billes a été calculé à partir d'une colonne remplie uniquement avec une couche de billes de 5cm d'épaisseur, soit la même hauteur de billes que celle utilisée dans les essais de percolation de pesticide (2 x 2.5 cm) (Figure B.2). L'injection de la solution neutre est réalisée en sommet de colonne à une vitesse de Darcy de 0.025 cm/min. Lorsque le régime permanent est maintenu constant (équivalence des débits en entrée et sortie de colonne), la percolation de la solution neutre est arrêtée et la colonne est pesée. La différence entre l'état initial, avant percolation de la solution neutre, et l'état final est attribuée à la présence d'eau entre les billes dans la colonne. Ce volume d'eau est estimé à 30 mL.

Pour les essais de percolation de pesticide, toutes les colonnes sont construites avec une couche de billes en entrée et en sortie de colonne de même épaisseur (2.5 cm). Le volume de billes contenu dans les colonnes peut être considéré comme similaire, et donc le volume de vides contenu entre les billes aussi. Par conséquent, le volume mort d'eau présent entre les billes peut être approximé pour la même valeur de 30mL dans toutes les colonnes. Il n'en demeure pas moins que cette valeur reste une approximation du volume mort réel présent dans les colonnes qui permet un calcul plus précis de la teneur en eau dans le milieu poreux (lithofaciès). Le volume mort représente entre 6.5 et 7.4 % du volume d'eau total ($V_0$) présent dans les colonnes Gcm,b et entre 4.7 et 5.6 % du volume d'eau total ($V_0$) présent dans les colonnes S-x (Table B.1).

**Table C.1 Volumes d'eau entre les billes ($V_m$) estimés pour les colonnes à lithofaciès bimodale (Gcm,b) et sableux (S-x). Ce volume mort ($V_m$) est rapporté au volume total d'eau ($V_0$) dans les colonnes. La teneur en eau $\theta_t$ est alors calculée à partir du volume d'eau corrigé du volume mort ($V_0 - V_m$) pour le volume de lithofaciès ($V_u$) dans la colonne.**

| | *Gcm,b [0,10]mm* | | | | *S-x [0,2]mm* | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **1** | **2** | **3** | **4** | **1** | **2** | **3** | **4** |
| $\rho_d$ (g/cm$^3$) | 1.86 | 1.83 | 1.81 | 1.87 | 1.43 | 1.44 | 1.41 | 1.42 |
| $V_m$ (cm$^3$) | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| $V_0$ (cm$^3$) | 404 | 404 | 432 | 464 | 559 | 562 | 632 | 538 |
| $V_m / V_0$ (%) | 7.4 | 7.4 | 6.9 | 6.5 | 5.4 | 5.3 | 4.7 | 5.6 |
| $V_u$ (cm$^3$) | 1773 | 1773 | 1773 | 1999 | 1848 | 1886 | 1843 | 1810 |
| $\theta_t$ (cm$^3$/cm$^3$) | 0.211 | 0.211 | 0.227 | 0.217 | 0.286 | 0.282 | 0.326 | 0.280 |

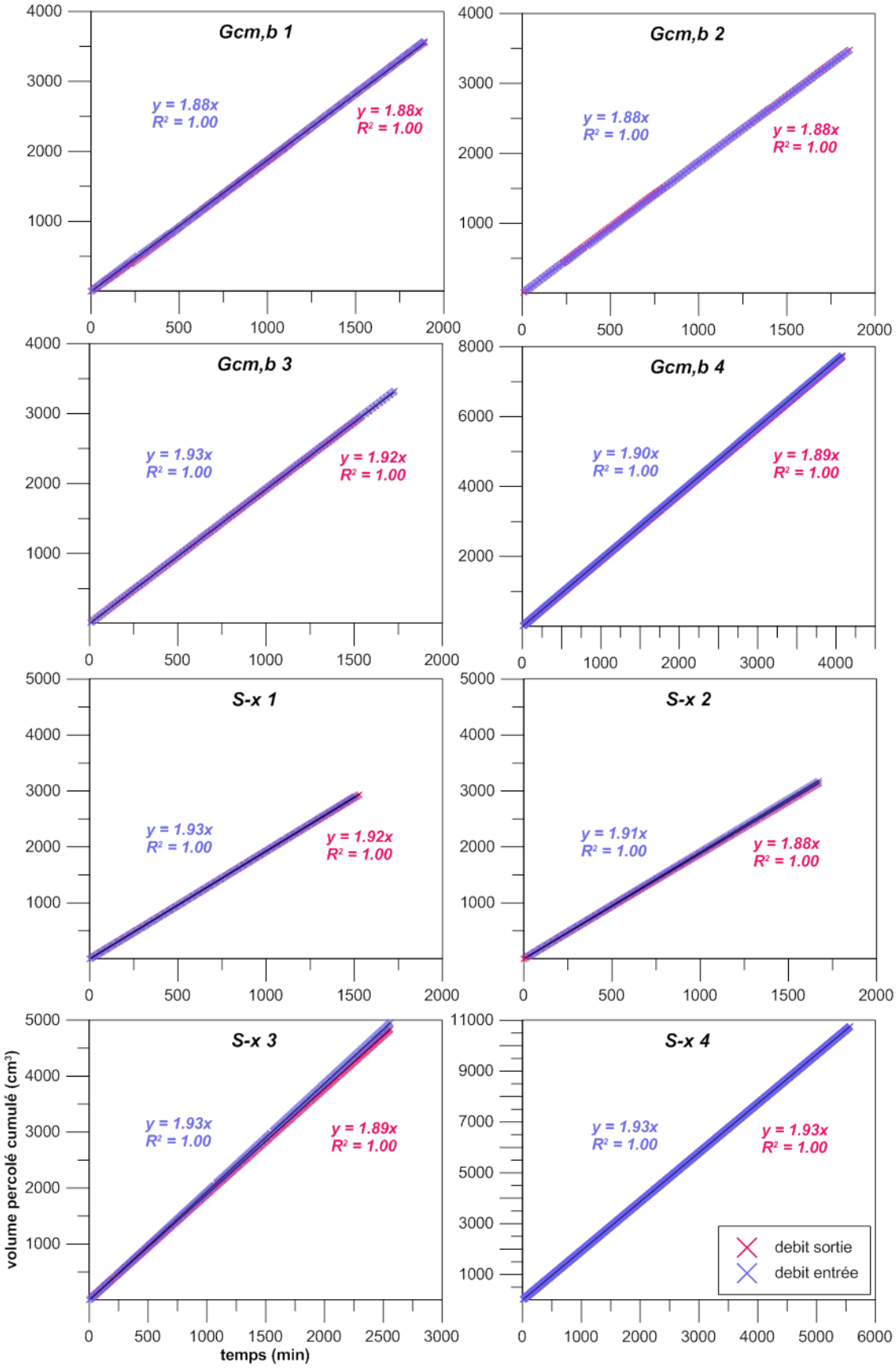



**Figure C.3 Suivi des débits en entrée et sortie des colonnes non-saturées de sable (S-x) et de bimodal (Gcm,b)**

**Table C.2 Caractéristiques des modèles classiques 1D du transport réactif de pesticides (Köhne et al. 2009)**

| | RZWQM | MACRO | HYDRUS-1D[a] | CRACK-NP | SIMULAT | PLM |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Documentation | Ahuja et al. (2000a,b), Malone et al. (2004a), Wauchope et al. (2004), Ma et al. (2007) | Larsbo and Jarvis (2003, 2005) | Šimůnek et al. (2005), Šimůnek and van Genuchten (2008) | Armstrong et al. (2000b) | Diekkrüger (1996) | Hall (1994), Nicholls and Hall (1995) |
| Model concept (s) | DPM, DP-MIM | SPM, DPM | SPM, MIM, DPM, DP-MIM | MIM | DPM | DP-MIM |
| *Solute transport* | | | | | | |
| a) Matrix | Convection, partial mixing | Convection–dispersion | Convection–dispersion | Immobile | Convection–dispersion | Immobile |
| b) PF domain | Convection, mixing (expon. depth decrease) | Convection | Convection–dispersion | Convection | Convection | Convection |
| *Solute transfer* | | | | | | |
| a) PFdomain-matrix | Instant mixing with a boundary matrix layer | First-order advection–diffusion | First-order advection–diffusion | Advection (Philip)–diffusion (Fick) | Advection (Darcy) | Advection |
| b) Matrix-Pfdomain | Instant mixing with a boundary matrix layer | Advection (routing), first-order diffusion | First-order advection–diffusion | Diffusion-like[c], Peds-peds/peds-PFdomain | Advection(?)[c] | – |
| c) DP-MIM: mo-im | First-order diffusion | – | First-order diffusion | – | – | Diffusion-like[c] |
| *Sorption* | | | | | | |
| a) Matrix | Linear, Freundlich, three-site (equilibrium, kinetic, bound or aged residues, pH-dependence) | Linear, Freundlich, two-site (equilibrium, kinetic), aging approximation | Linear, Freundlich, Langmuir, two-site (equilibrium, kinetic)[b] | Linear, Freundlich, (equilibrium) | Linear, Freundlich, Langmuir, (equilibrium, three sites) | Linear, (equilibrium), aging approximation in top 5 cm |
| b) PFdomain | No | Linear, Freundlich | Linear, Freundlich, Langmuir, two-site (equil.-kin.) | No | No | No/Yes (only in slow mobile water) |
| *Degradation* | | | | | | |
| a) Matrix | First-order, function of T, θ (aerobic or anaerobic) | First-order, function of T, θ | First-order, function of T, θ; Degradation on solid | First-order, function of T, θ | First-order or Michaelis Menten or (co)metabolic, function of T, θ | First-order, function of T, θ |
| b) PFdomain | No | first-order, function of T, θ | First-order, function of T, θ; Degradation on solid | No | No | No |
| Heat flux | Yes | Yes | Yes | No | Yes | No |
| Root growth | Yes | Yes | Yes | Yes | Yes | Yes |
| Root uptake | Water, Solute | Water, Solute | Water, Solute | Water | No | No |
| Volatilization | Yes | (Yes)–lumped dissipation rate | Yes | No | No | No |
| Surface runoff | Yes | (Yes) | (Yes) | (Yes) | No | No |
| Solute in runoff | Yes | No | No | No | No | No |
| Management options | Crop rotations, tillage, fertilizer, manure, pestic. application mode | Tillage | No | No | No | No |
| Tile drainage | Yes | Yes | Yes | (Yes) | Yes | (Yes) |
| Inverse method | No | SUFI | Levenberg–Marquardt | No | No | No |
| GUI | Yes | Yes | Yes | No | No | No |
| Selected further features | Pesticide degradation on crop foliage and residue, crop growth and yield, organic matter and nutrient cycle, ion dissociation, chemical transfer to surface runoff, erosion | Swell-shrink dynamics, compaction, surface sealing, pesticide intersection canopy dissipation and washoff, uncertainty estimation, metabolites | Particle transport, $CO_2$ transport, chemistry of carbonate system, major ion chemistry, metabolites | Swelling-shrinking, canopy interception | | Time step is 1 day, space increment is 5 cm, no groundwater table |

(ET—evapotranspiration, T—temperature, mo—mobile region, im—immobile region, PF—preferential flow, $K_D$—Sorption distribution coefficient, θ—soil moisture content, (Yes) means: is considered, but in a simplified way, SPM—single porosity model, MIM—mobile-immobile water model, DMP—dual-permeability model, DP-MIM—dual-permeability model with immobile water), GUI—Graphical User Interface.

[a]Similar features are included in HYDRUS-2D and HYDRUS (2D/3D).

[b]Multi-site sorption concepts such as kinetic, irreversible, and attachment-detachment based approaches are included in a special HYDRUS-1D versions (e.g., Wehrhan et al., 2007).

[c]In publications, the equations used for process description were not indicated.

# *Annexe D Eléments sur les interactions physico-chimiques entre les pesticides / métabolites et les solides de la zone non saturée*

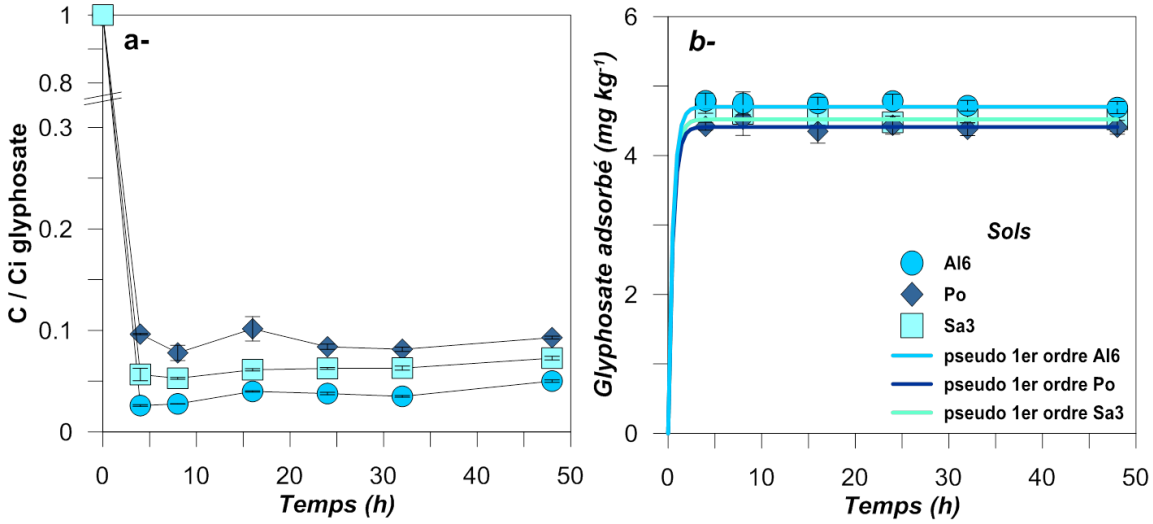



**Figure D.1 Cinétiques d'adsorption du glyphosate sur les sols Al6, Po et Sa3. La variation de concentration en glyphosate quantifiée dans les surnageants relative à la concentration initiale (1 mg L-1) est exprimée en fonction du temps (a). Les quantités de glyphosate adsorbées par masse de sol et en fonction du temps ont été ajustées par une cinétique d'adsorption de 1er ordre (b).**

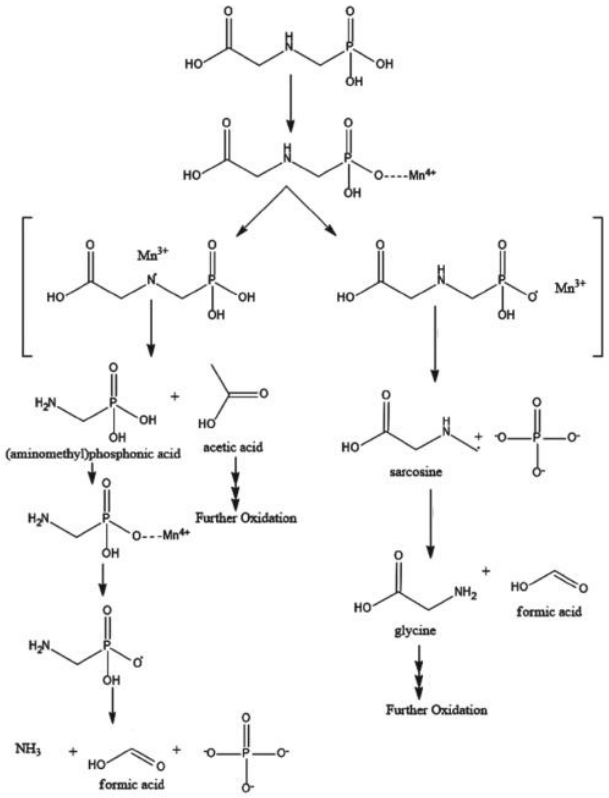



**Figure D.2 Mécanismes de dégradation abiotique du glyphosate catalysé par la birnessite (oxyde de manganèse) proposés par Paudel et al. 2015**

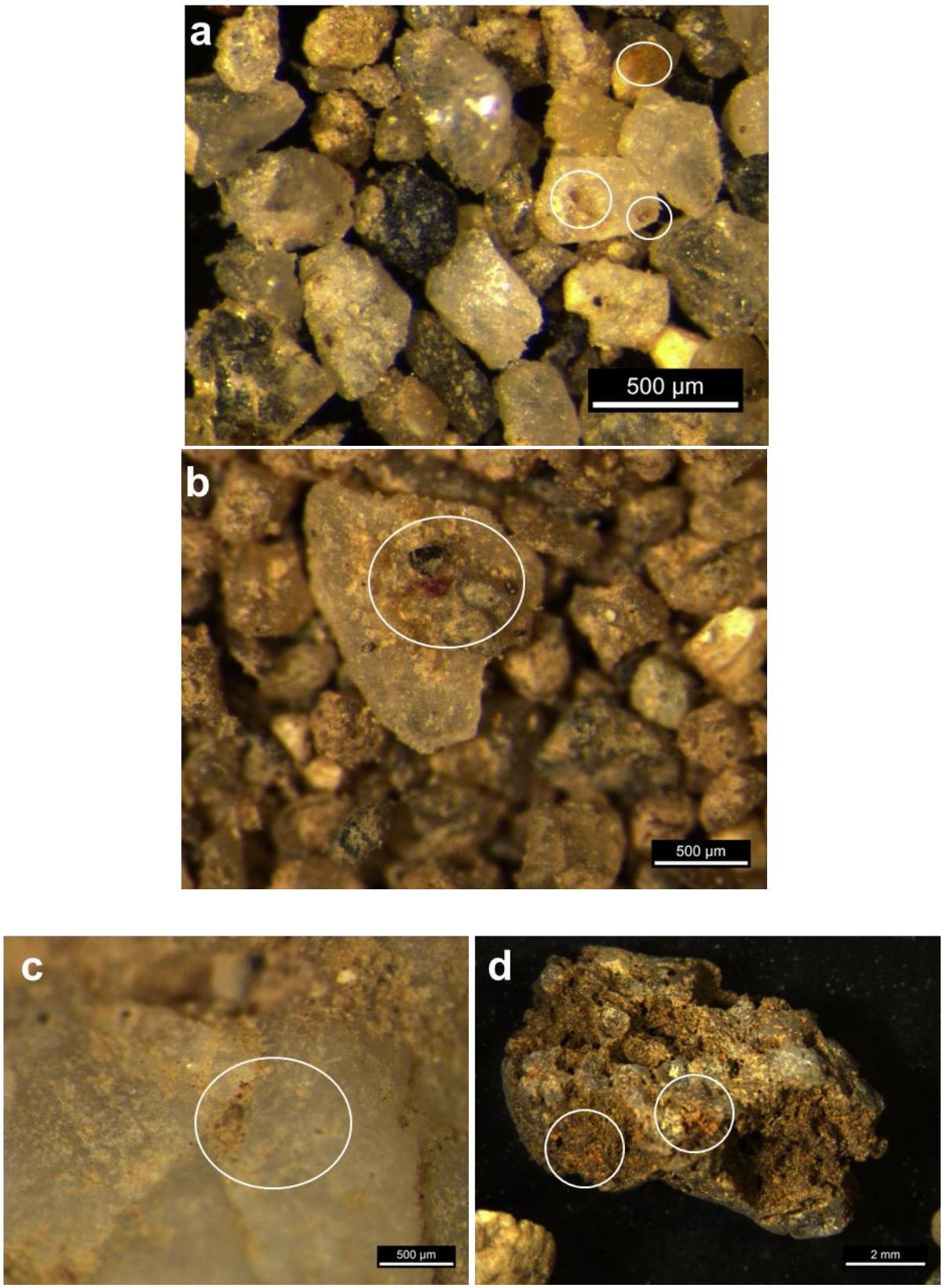



**Figure D.3 Observation de tâches rougeâtres (encerclées) à la surface des grains du S-x (a), du Gcm,b [0,2]mm (b) et du Gcm,b ]2,10]mm (c et d) qui sont probablement des oxyhydroxydes de fer.**

**Table D.1 Conversion des quantités de fer cristallisés ($Fe_{MJ}$) analysés dans les échantillons fluvio-glaciaires S-x, Gcm,b [0,2] et ]2,10]mm en goethite (FeOOH), rapportées aux masse de solide et volume de solution utilisés dans les expérimentations en batch de l'adsorption**

| | | En batch : | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Echantillons** | Quantité de $Fe_{MJ}$ (g/100g solide) | Masse solide (g) | Volume solution glyphosate (mL) | $Fe_{MJ}$ (g / masse solide batch) | $Fe_{MJ}$ (g dans masse solide / L solution en batch) | $Fe_{MJ}$ (mol dans masse solide / L solution en batch) | **FeOOH** (mol dans masse solide / L solution en batch) |
| **Gcm,b [0,2]mm** | 0.404 | 2 | 10 | 0.0081 | 0.808 | 0.0145 | 0.0145 |
| **S-x [0,2]mm** | 0.3 | 2 | 10 | 0.0060 | 0.6 | 0.0107 | 0.0107 |
| **Gcm,b ]2,10]mm** | 0.308 | 10 | 50 | 0.0308 | 3.08 | 0.0551 | 0.0551 |

**Table D.2 Calcul de saturation des sites d'adsorption à la surface de la goethite (FeOOH) dans les expérimentations en batch de l'adsorption du glyphosate et de l'AMPA sur les solides fluvio-glaciaires, dans l'hypothèse où les concentrations en glyphosate et en AMPA (1 mg / L) sont entièrement adsorbées. Les calculs sont réalisés dans les cas de formation de complexe de sphère interne monodentate et bidentate.**

| | **Monodentate** | | | **Bidentate** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Echantillons** | densité totale de sites à la surface de FeOOH* (mole / L) | saturation glyphosate (%) | saturation AMPA (%) | densité totale de sites à la surface de FeOOH* (mole / L) | saturation glyphosate (%) | saturation AMPA (%) |
| **Gcm,b [0,2]mm** | $1.30\ 10^{-3}$ | 0.46 | 0.69 | $6.50\ 10^{-4}$ | 0.91 | 1.39 |
| **S-x [0,2]mm** | $9.6610^{-4}$ | 0.62% | 0.93 | $4.83\ 10^{-4}$ | 1.23 | 1.87 |
| **Gcm,b ]2,10]mm** | $4.96\ 10^{-3}$ | 0.12 | 0.18 | $2.48\ 10^{-3}$ | 0.24 | 0.36 |

* La densité totale de sites à la surface de la goethite est calculée pour les teneurs en goethite présentes dans les batchs d'adsorption (et calculées dans la Table ). La surface spécifique de la goethite est estimée à 105 $m^2\ g^{-1}$ et la densité de site à 6.15 sites $nm^{-2}$ (Hiemstra and van Riemsdijk 1996). Les concentrations en glyphosate et en AMPA adsorbées sont fixées à 1 mg / L, soit $5.96\ 10^{-6}$ mol/l et $9.01\ 10^{-6}$ mol / L pour le glyphosate et l'AMPA respectivement.

# Résumé

La zone non saturée joue un rôle clé sur le transfert des pesticides et la qualité des eaux souterraines. Les connaissances sur les processus d'écoulement et de rétention dans les matériaux géologiques de la zone non saturée au-delà des sols sont toutefois parcellaires. Le transfert du glyphosate et du S-métolachlore (SMOC), et de leurs métabolites AMPA, ESA-métolachlore (MESA) et OXA-métolachlore (MOXA) est étudié en colonne pour deux matériaux fluvio-glaciaires issus d'un aquifère de l'Est lyonnais : un sable, S-x, et un mélange bimodal de graviers et de sables, Gcm,b. Pour des conditions de non-saturation en eau, l'écoulement dans les colonnes est fractionné en deux zones, eau mobile et eau immobile, d'importance variable suivant le solide. La sortie du SMOC est retardée par rapport au traceur de l'eau ; son bilan de masse déficitaire traduit une rétention de la molécule lors de son transfert. A l'inverse, le MESA et le MOXA se comportent comme le traceur de l'eau. Le glyphosate et l'AMPA sont très peu mobiles dans la colonne de Gcm,b (seul matériau étudié) avec des quantités éluées inférieures à 1% de la quantité appliquée. La modélisation montre que le transfert des molécules est affecté de manière variable suivant le matériau par la cinétique physique d'échange entre les zones d'eau mobile et immobile et par la cinétique chimique des molécules. Cette cinétique chimique est décrite par des expérimentations complémentaires de sorption en batch. La caractérisation des matériaux révèle la présence d'oxydes et de minéraux argileux qui pourrait expliquer leur forte réactivité, qui s'avère parfois supérieure à celle des sols de la zone d'étude.

Mots clés : pesticides, zone non saturée, transfert, eaux souterraines