

# Modélisation des processus biogéochimiques dans les sols — Application au couplage STICS/ PHREEQC— Problèmes particuliers dans les solutions concentrées

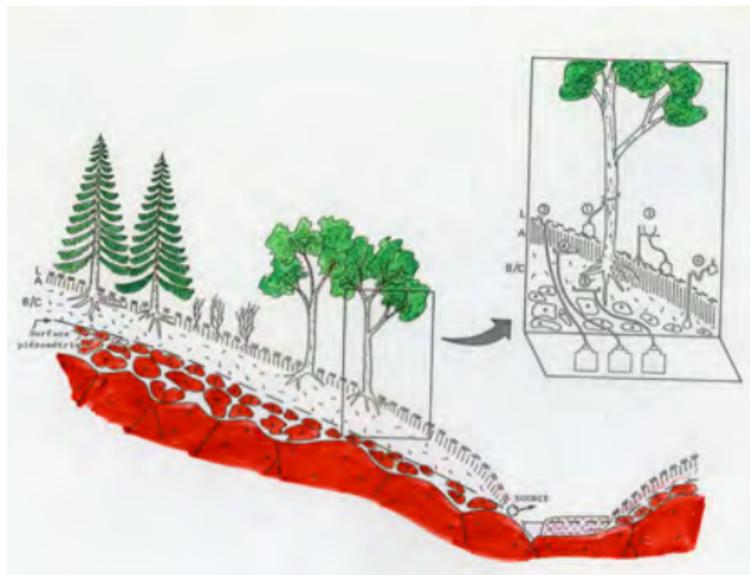
Bourrié, G.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>INRA, UMR1114, Emmah, F-84914 Avignon, France

<sup>2</sup>UAPV, UMR1114, Emmah, F-84914 Avignon, France

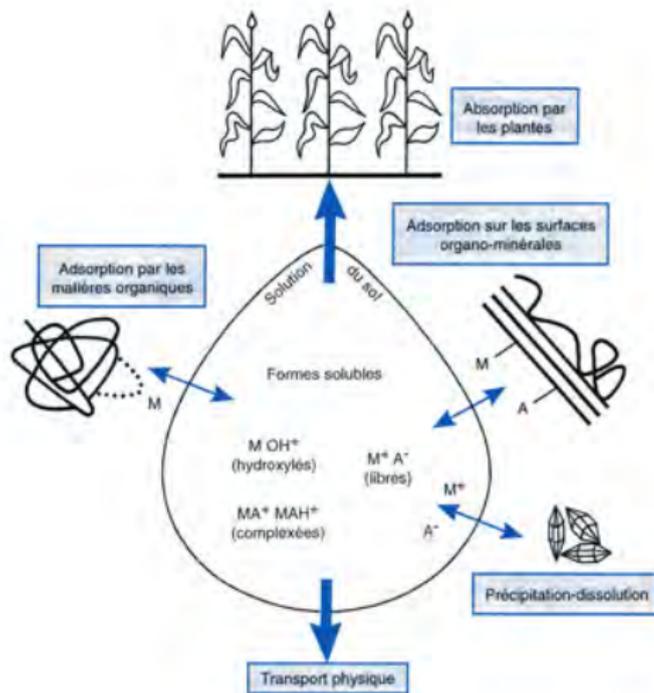
Formation Eccorev, session 2, 7–8 Octobre 2014

# L'interaction eau / sols et formations superficielles

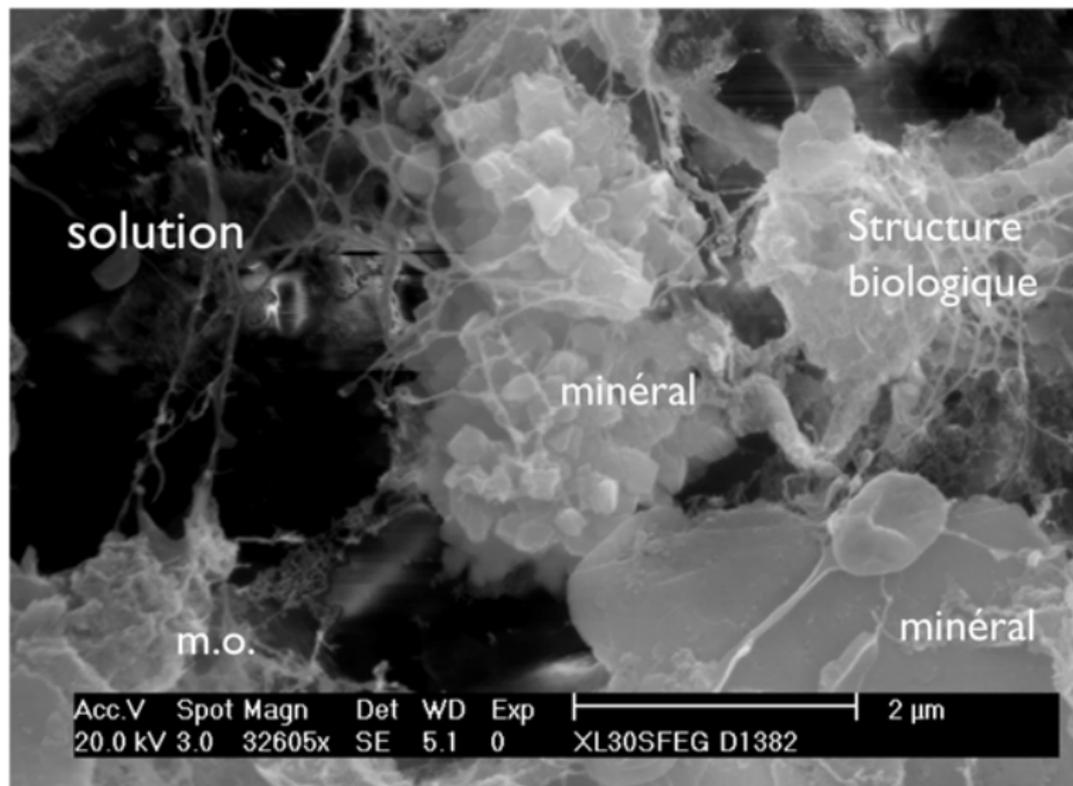


C'est en traversant les sols et les F.S. que l'eau change de composition chimique : de l'eau de pluie à l'eau de nappe et de source.

# La solution du sol comme un nœud

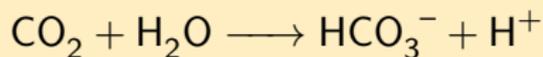


# Le sol comme réacteur

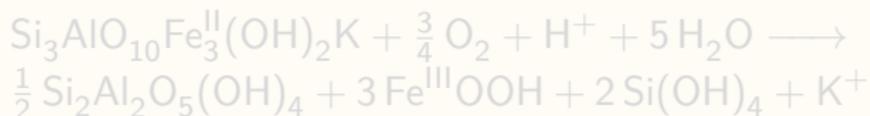


# Un exemple de couplage fort

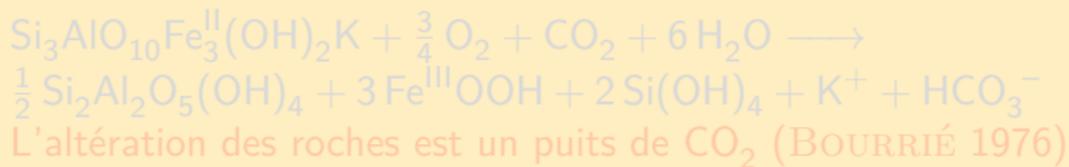
La dissociation de  $\text{CO}_2$



L'altération des minéraux des roches et la formation des sols

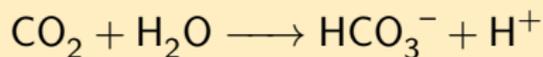


Le bilan

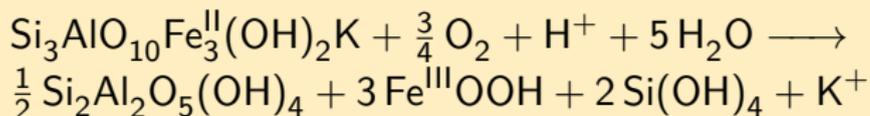


# Un exemple de couplage fort

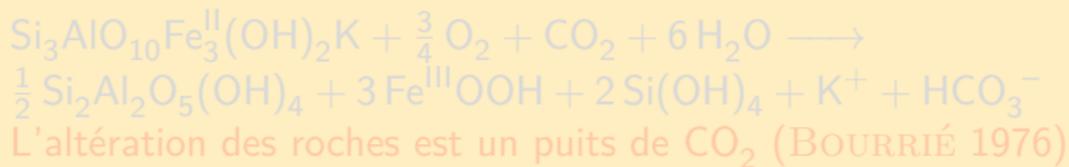
La dissociation de  $\text{CO}_2$



L'altération des minéraux des roches et la formation des sols

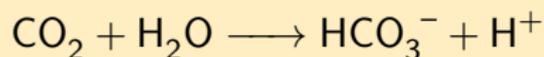


Le bilan

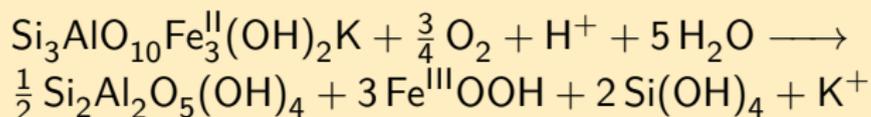


# Un exemple de couplage fort

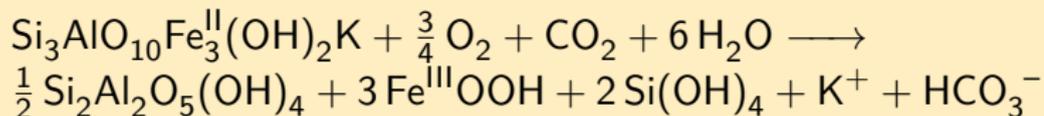
La dissociation de  $\text{CO}_2$



L'altération des minéraux des roches et la formation des sols



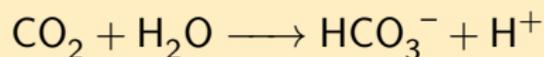
Le bilan



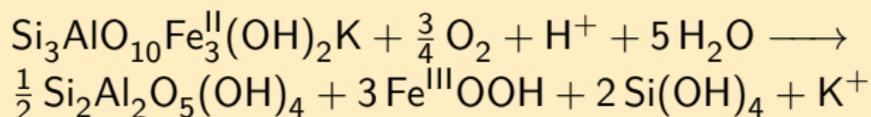
L'altération des roches est un puits de  $\text{CO}_2$  (BOURRIÉ 1976)

# Un exemple de couplage fort

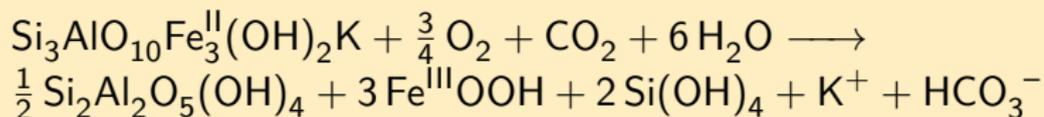
La dissociation de  $\text{CO}_2$



L'altération des minéraux des roches et la formation des sols



Le bilan



L'altération des roches est un puits de  $\text{CO}_2$  (BOURRIÉ 1976)

# Vue en lame mince de l'altération d'un mica

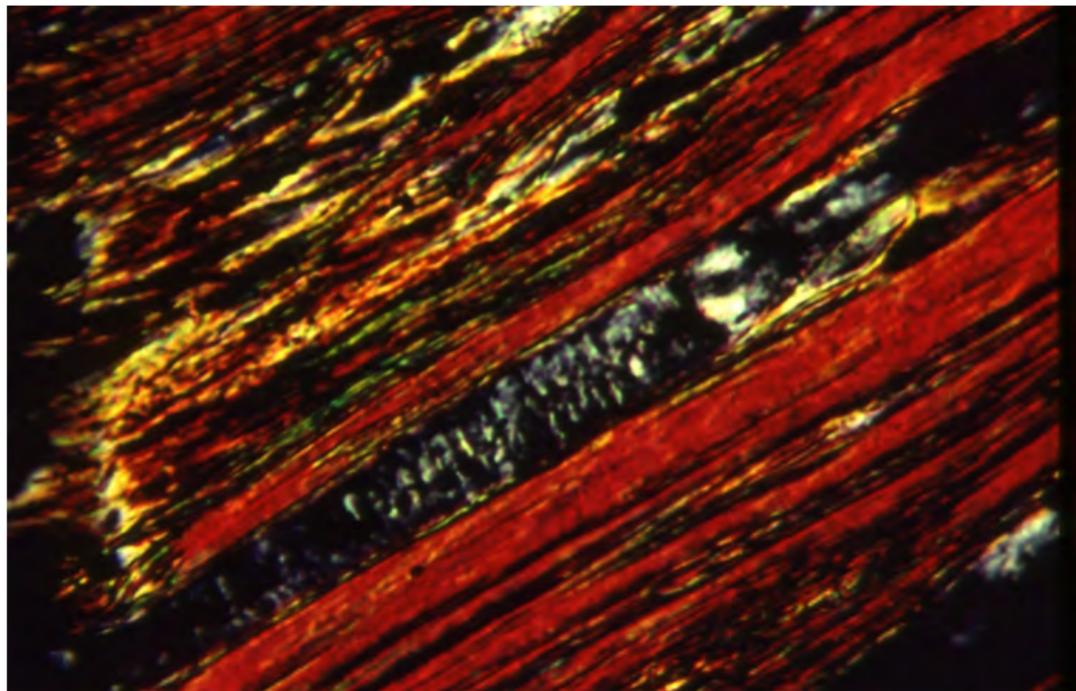
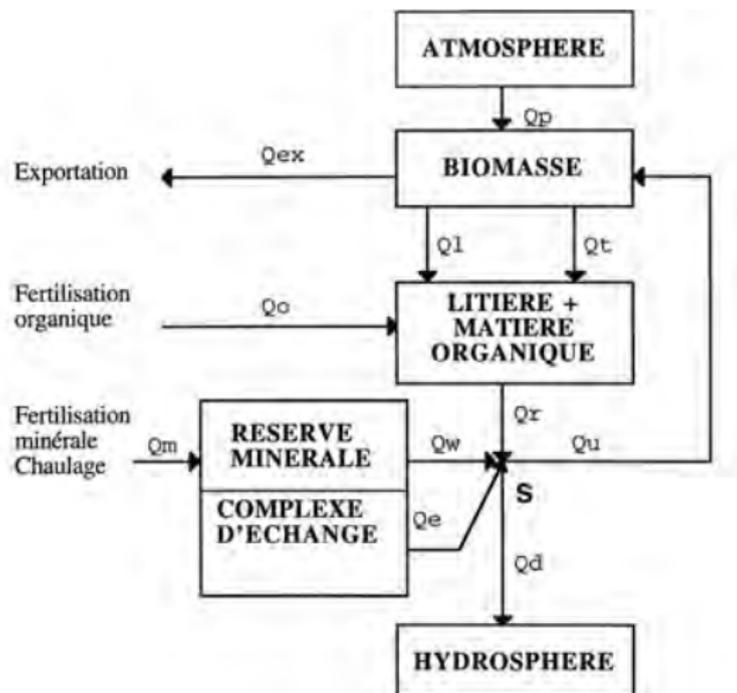
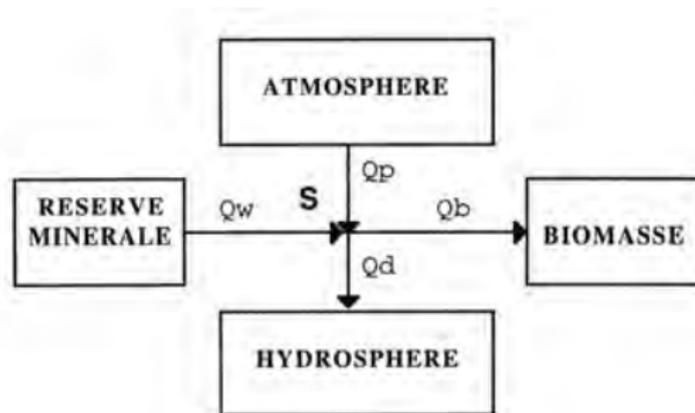


Photo P. Curmi.

# Les graphes comme moyen d'analyse des bilans

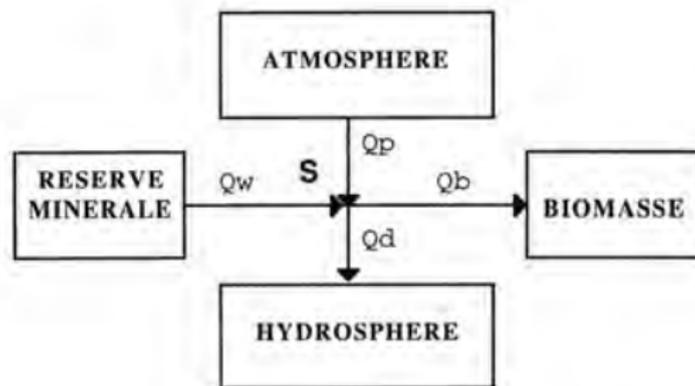


# La simplification du graphe est équivalente à la simplification des équations



Pour chaque compartiment, et pour chaque élément, on peut écrire que la somme algébrique des flux entrants et sortants est égale à la variation de stock (Loi de Kirchoff).

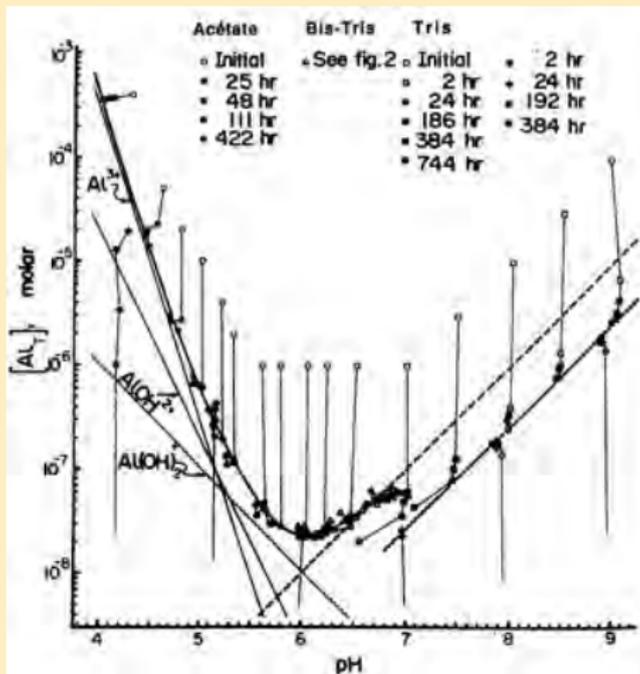
# La simplification du graphe est équivalente à la simplification des équations



Pour chaque compartiment, et pour chaque élément, on peut écrire que la somme algébrique des flux entrants et sortants est égale à la variation de stock (Loi de Kirchoff).

# Les diagrammes d'équilibre comme moyen d'analyse des contraintes

## La solubilité de l'aluminium dépend du pH



# Le modèle géochimique PHREEQC

Les avantages de PHREEQC (US Geological Survey et Université d'Amsterdam) sont les suivants :

- le grand nombre de processus pris en compte (dissolution, précipitation, adsorption/désorption, oxydo-réduction, cinétiques...);
- les bases de données thermodynamiques étendues, adaptées à différents besoins;
- la possibilité d'inversion de modèles;
- l'existence d'une communauté active qui le fait progresser (Poitiers...);
- c'est un logiciel libre de droits.

# Le modèle géochimique PHREEQC

Les avantages de PHREEQC (US Geological Survey et Université d'Amsterdam) sont les suivants :

- le grand nombre de processus pris en compte (dissolution, précipitation, adsorption/désorption, oxydo-réduction, cinétiques...);
- les bases de données thermodynamiques étendues, adaptées à différents besoins;
- la possibilité d'inversion de modèles;
- l'existence d'une communauté active qui le fait progresser (Poitiers...);
- c'est un logiciel libre de droits.

# Le modèle géochimique PHREEQC

Les avantages de PHREEQC (US Geological Survey et Université d'Amsterdam) sont les suivants :

- le grand nombre de processus pris en compte (dissolution, précipitation, adsorption/désorption, oxydo-réduction, cinétiques...);
- les bases de données thermodynamiques étendues, adaptées à différents besoins;
- la possibilité d'inversion de modèles;
- l'existence d'une communauté active qui le fait progresser (Poitiers...);
- c'est un logiciel libre de droits.

# Le modèle géochimique PHREEQC

Les avantages de PHREEQC (US Geological Survey et Université d'Amsterdam) sont les suivants :

- le grand nombre de processus pris en compte (dissolution, précipitation, adsorption/désorption, oxydo-réduction, cinétiques...);
- les bases de données thermodynamiques étendues, adaptées à différents besoins;
- la possibilité d'inversion de modèles;
- l'existence d'une communauté active qui le fait progresser (Poitiers...);
- c'est un logiciel libre de droits.

# Le modèle géochimique PHREEQC

Les avantages de PHREEQC (US Geological Survey et Université d'Amsterdam) sont les suivants :

- le grand nombre de processus pris en compte (dissolution, précipitation, adsorption/désorption, oxydo-réduction, cinétiques...);
- les bases de données thermodynamiques étendues, adaptées à différents besoins;
- la possibilité d'inversion de modèles;
- l'existence d'une communauté active qui le fait progresser (Poitiers...);
- c'est un logiciel libre de droits.

# le modèle STICS



# Les données permettant l'interfaçage



Les données climatiques, des enquêtes agronomiques sur les techniques culturales et le modèle STICS permettent l'évaluation :

- des termes du bilan hydrologique, pluviosité  $P$ , évapotranspiration  $E$ , Irrigation  $I$ ;
- du rendement  $R$ ;

# Exemple : la nappe de la Crau, composition et équilibres

33 échantillons de 1998 à 2007 (Arles)

N°	pH	t	Alc.	<i>SI</i> Calcite	<i>SI</i> Gypse
Moyenne	7,28	16,66	3,86	0,08	-1,45
Écart-type	0,36	1,33	0,20	0,34	0,02

t en °C, Alcalinité en mmol L<sup>-1</sup>.

## Composition de l'eau d'irrigation

	pH	t	[Alc · ]	SiO <sub>2</sub>
Moyenne	8,29	13	3,520	0,100
	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Moyenne	0,454	0,047	0,028	0,692
	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
Moyenne	0,043	0,450	1,925	0,476

t en °C, concentrations en mmol L<sup>-1</sup>.

## Équilibres Minéraux / Solutions

Calcite	0,6 à 1,0	Quartz	0,0
Gibbsite	1,2	Kaolinite	3,4

## Composition de l'eau d'irrigation

	pH	t	[Alc · ]	SiO <sub>2</sub>
Moyenne	8,29	13	3,520	0,100
	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Moyenne	0,454	0,047	0,028	0,692
	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
Moyenne	0,043	0,450	1,925	0,476

t en °C, concentrations en mmol L<sup>-1</sup>.

## Équilibres Minéraux / Solutions

Calcite	0,6 à 1,0	Quartz	0,0
Gibbsite	1,2	Kaolinite	3,4

## Le facteur de concentration

$$f_c = \frac{I}{I + P - E} = \frac{I}{D}$$

où  $D = I + P - E$  est la quantité d'eau qui draine.

Exemple : Première coupe 2006

$$\begin{aligned} f_c &= \frac{I}{I + P - E} = \frac{I}{D} \\ &= \frac{730.12}{730.12 + 47.53 - 234.19} = \frac{730.12}{543.46} = 1.343 \end{aligned}$$

## Le facteur de concentration

$$f_c = \frac{I}{I + P - E} = \frac{I}{D}$$

où  $D = I + P - E$  est la quantité d'eau qui draine.

## Exemple : Première coupe 2006

$$\begin{aligned} f_c &= \frac{I}{I + P - E} = \frac{I}{D} \\ &= \frac{730.12}{730.12 + 47.53 - 234.19} = \frac{730.12}{543.46} = 1.343 \end{aligned}$$

## Simulation avec PHREEQC

[...] the composition of irrigation water

REACTION 1

H2O -1.0

14.20 moles

EQUILIBRIUM PHASES 1

Calcite 0.0

Gibbsite 1.0

CO2(g) -1.7

SAVE solution 2

END

TITLE Factor of 1.343 more solution

MIX

2 1.343

SAVE solution 3

END

## Variation de pH due à l'évaporation

Le pH doit augmenter lors de l'évaporation puisque l'alcalinité est positive et que  $f_c > 1$ .

## La $p\text{CO}_2$ du sol

La  $p\text{CO}_2$  équilibrante dans la nappe varie de  $6 \times 10^{-2}$  atm à  $8 \times 10^{-4}$  atm, *i.e.* de 2,5 à 300 fois la  $p\text{CO}_2$  atmosphérique.

$p\text{CO}_2 = 2 \times 10^{-3}$  atm est utilisée pour les simulations.

En s'équilibrant avec une  $p\text{CO}_2$  plus grande, le pH doit diminuer.

## Variation de pH due à l'évaporation

Le pH doit augmenter lors de l'évaporation puisque l'alcalinité est positive et que  $f_c > 1$ .

## La $p\text{CO}_2$ du sol

La  $p\text{CO}_2$  équilibrante dans la nappe varie de  $6 \times 10^{-2}$  atm à  $8 \times 10^{-4}$  atm, *i.e.* de 2,5 à 300 fois la  $p\text{CO}_2$  atmosphérique.

$p\text{CO}_2 = 2 \times 10^{-3}$  atm est utilisée pour les simulations.

En s'équilibrant avec une  $p\text{CO}_2$  plus grande, le pH doit diminuer.

## Simulation avec PHREEQC

[...] the composition of irrigation water

REACTION 1

H2O -1.0

14.20 moles

EQUILIBRIUM PHASES 1

Calcite 0.0

Gibbsite 1.0

CO2(g) -1.7

SAVE solution 2

END

TITLE Factor of 1.343 more solution

MIX

2 1.343

SAVE solution 3

END

# Résultats de la simulation

## Comparaison avec l'eau de nappe

L'effet de  $p\text{CO}_2$  domine : le pH diminue à 7,1. Après évaporation et équilibration avec la  $p\text{CO}_2$  de l'atmosphère du sol, la solution du sol n'est pas statistiquement différente de l'eau de nappe moyenne.

Variable	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$
Moyenne	0,739	1,21	0,045	0,547	3,23
Simulation 1	0,598	0,913	0,058	0,611	2,768
test 1 $t$	-2,01	-1,42	0,80	0,78	-2,00

Test de Student.  $P = 0.05$ ,  $\nu = 42$ ,  $t = 2.02$ .

L'eau d'irrigation satisfait presque tous les besoins en nutriments des cultures

L'apport par l'eau d'irrigation satisfait les besoins en nutriments du foin de Crau, sauf partiellement pour P et K.

Élément	Ca <sup>2+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	K <sup>+</sup>
Bilan	1,41	<b>-0.02</b>	0,30	0,31	0,47	<b>-0.14</b>

en mol/m<sup>2</sup> pour la première coupe.

# Composition des fertilisants

## Les fertilisants comme mélange de minéraux très solubles

Un fertilisant P-K fertilizer est constitué de :

- Ca-dihydrogénophosphate monohydrate,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ;
- gypse,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ;
- arcanite,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ;
- sylvite,  $\text{KCl}$ .

PHREEQC est utilisé pour simuler la dissolution des fertilisants. La quantité dissoute est ajustée sur l'exportation de K vers la nappe, donc avec un léger excès de P.

# Composition des fertilisants

## Les fertilisants comme mélange de minéraux très solubles

Un fertilisant P-K fertilizer est constitué de :

- Ca-dihydrogénophosphate monohydrate,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ;
- gypse,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ;
- arcanite,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ;
- sylvite,  $\text{KCl}$ .

PHREEQC est utilisé pour simuler la dissolution des fertilisants. La quantité dissoute est ajustée sur l'exportation de K vers la nappe, donc avec un léger excès de P.

# Composition des fertilisants

## Les fertilisants comme mélange de minéraux très solubles

Un fertilisant P-K fertilizer est constitué de :

- Ca-dihydrogénophosphate monohydrate,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ;
- gypse,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ;
- arcanite,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ;
- sylvite,  $\text{KCl}$ .

PHREEQC est utilisé pour simuler la dissolution des fertilisants. La quantité dissoute est ajustée sur l'exportation de K vers la nappe, donc avec un léger excès de P.

# Composition des fertilisants

## Les fertilisants comme mélange de minéraux très solubles

Un fertilisant P-K fertilizer est constitué de :

- Ca-dihydrogénophosphate monohydrate,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ;
- gypse,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ;
- arcanite,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ;
- sylvite,  $\text{KCl}$ .

PHREEQC est utilisé pour simuler la dissolution des fertilisants. La quantité dissoute est ajustée sur l'exportation de K vers la nappe, donc avec un léger excès de P.

# Composition des fertilisants

## Les fertilisants comme mélange de minéraux très solubles

Un fertilisant P-K fertilizer est constitué de :

- Ca-dihydrogénophosphate monohydrate,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ;
- gypse,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ;
- arcanite,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ;
- sylvite,  $\text{KCl}$ .

PHREEQC est utilisé pour simuler la dissolution des fertilisants. La quantité dissoute est ajustée sur l'exportation de K vers la nappe, donc avec un léger excès de P.

# Simulation de la dissolution des fertilisants

## Instructions pour PHREEQC

```
TITLE P-K fertilizers dissolve without precipitation
USE solution 3
REACTION 2
  Ca-diHphosphate 0.16655
  Gypsum 0.33345
  Sylvite 0.882
  Arcanite 0.059
  0.302 mmoles in 1 step
SAVE solution 4
END
```

# Composition de la récolte

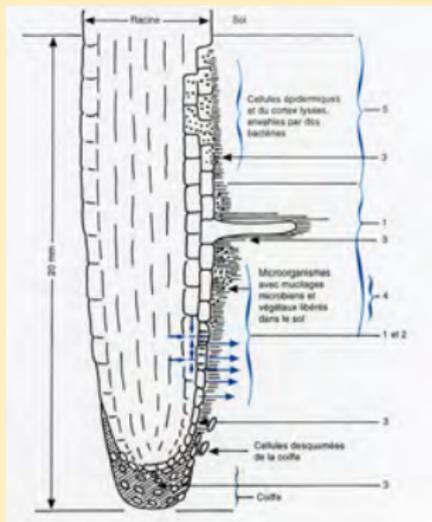
Pour simuler l'absorption par les racines, la composition minérale de la culture est transformée en un assemblage de minéraux.

## Éléments minéraux dans la culture (première coupe)

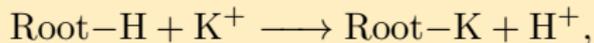
Coupe	Ca	P	Mg	Na	S	K
$\text{g kg}_{\text{MS}}^{-1}$	10,5	3	2,21	2,50	2,19	18,79

# La pompe à protons racinaire

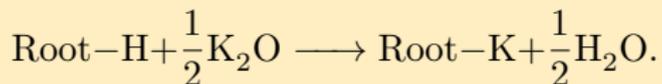
## Racines et échange d'ions



Pour chaque cation absorbé, un proton est relâché :



ce qui est simulé sous la forme :



L'absorption racinaire est simulée avec PHREEQC en retirant de la solution les sels suivants, en fonction de la composition de la récolte

Minéral	1 <sup>re</sup> coupe	2 <sup>e</sup> coupe	3 <sup>e</sup> coupe
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,048	0,048	0,065
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ gypse	0,068	0,073	0,103
CaO chaux	0,145	0,153	0,157
$\text{K}_2\text{O}$ oxyde de potassium	0,234	0,165	0,167
$\text{Na}_2\text{O}$ oxyde de sodium	0,054	0,061	0,091
MgO périclase	0,091	0,105	0,137

en  $\text{mol kg}_{\text{MS}}^{-1}$ .

En retirant un excès de bases, par rapport à des sels neutres, PHREEQC simule l'effet acidifiant de la pompe à protons dans la rhizosphère.

L'absorption racinaire est simulée avec PHREEQC en retirant de la solution les sels suivants, en fonction de la composition de la récolte

Minéral	1 <sup>re</sup> coupe	2 <sup>e</sup> coupe	3 <sup>e</sup> coupe
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,048	0,048	0,065
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ gypse	0,068	0,073	0,103
CaO chaux	0,145	0,153	0,157
$\text{K}_2\text{O}$ oxyde de potassium	0,234	0,165	0,167
$\text{Na}_2\text{O}$ oxyde de sodium	0,054	0,061	0,091
MgO périclase	0,091	0,105	0,137

en mol  $\text{kg}_{\text{MS}}^{-1}$ .

En retirant un excès de bases, par rapport à des sels neutres, PHREEQC simule l'effet acidifiant de la pompe à protons dans la rhizosphère.

L'absorption racinaire est simulée avec PHREEQC en retirant de la solution les sels suivants, en fonction de la composition de la récolte

Minéral	1 <sup>re</sup> coupe	2 <sup>e</sup> coupe	3 <sup>e</sup> coupe
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,048	0,048	0,065
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ gypse	0,068	0,073	0,103
CaO chaux	0,145	0,153	0,157
$\text{K}_2\text{O}$ oxyde de potassium	0,234	0,165	0,167
$\text{Na}_2\text{O}$ oxyde de sodium	0,054	0,061	0,091
MgO périclase	0,091	0,105	0,137

en mol  $\text{kg}_{\text{MS}}^{-1}$ .

En retirant un excès de bases, par rapport à des sels neutres, PHREEQC simule l'effet acidifiant de la pompe à protons dans la rhizosphère.

# Instructions pour PHREEQC

## Instructions pour PHREEQC

```
TITLE Plant absorbs some elements that are removed
USE solution 4
REACTION 3
  Ca-diHphosphate -0.04843
  Gypsum -0.06830
  Lime -0.14526
  K2O -0.23390
  Na2O -0.05437
  Periclase -0.09093
  0.68266 mmoles in 1 step
SAVE solution 5
END
```

## Précipitation d'apatite et rééquilibration avec la calcite

```
TITLE Solution drains under the root zone and equili-  
brates with calcite, gibbsite and hydroxyapatite  
USE solution 5  
EQUILIBRIUM PHASES 1  
    Calcite 0.0  
    Gibbsite 1.0  
    CO2(g) -1.7  
    Hydroxyapatite 0.0  
END
```

## Résultats de la simulation 2

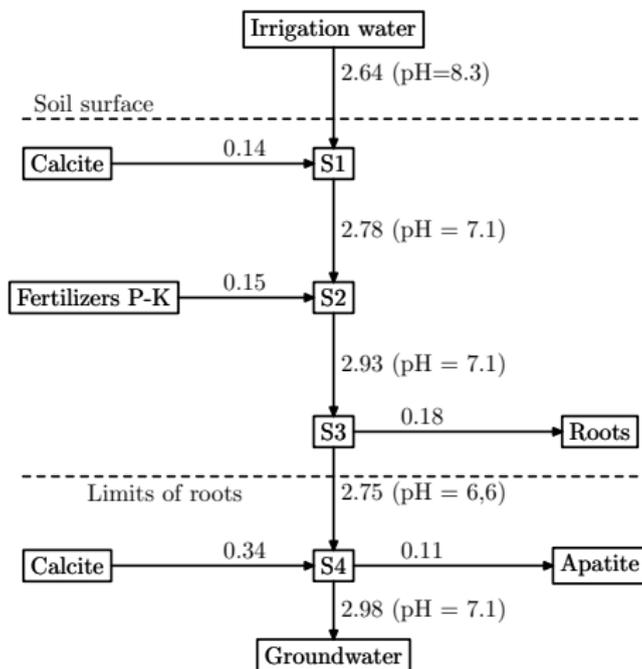
### Comparaison avec la nappe

Variable	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$
Moyenne	0,739	1,21	0,045	0,547	3,23
Simulation 1	0,598	0,913	0,058	0,611	2,768
test 1 $t$	-2,01	-1,42	0,80	0,78	-2,00
Simulation 2	0,865	0,986	0,045*	0,550	2,977
test 2 $t$	1,80	-1,06	—*	0,04	-1,09

Test de Student.  $P = 0.05$ ,  $\nu = 42$ ,  $t = 2.02$ .

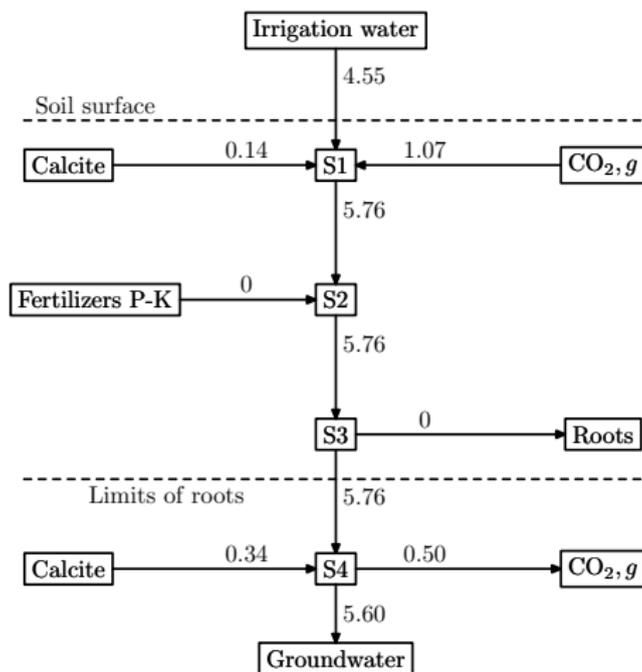
\*Utilisé pour ajuster la quantité de fertilisant dissoute.

# Bilan du calcium et variations de pH



En  $\text{mmol kg}^{-1}$ , pour 1 kg d'eau atteignant la nappe.

# Le bilan du carbone



En  $\text{mmol kg}^{-1}$ , pour 1 kg d'eau atteignant la nappe.

# Conclusions

L'acquisition des solutés se produit principalement dans la partie supérieure du sol

Les horizons supérieurs du sol jouent un rôle majeur dans l'acquisition des solutés :

- concentration des solutés par évapotranspiration ;
- équilibration avec la  $p\text{CO}_2$  du sol ;
- dissolution /précipitation de calcite ;
- dissolution de fertilisants ;
- absorption de nutriments par les plantes, et acidification de la solution par l'effet rhizosphère (pompe à protons).

Modèle de culture et modèle géochimique peuvent être utilisés ensemble pour simuler l'interaction sol / solution. La croissance des plantes est un moteur des cycles biogéochimiques. (BOURRIÉ et al. 2013)

# Conclusions

L'acquisition des solutés se produit principalement dans la partie supérieure du sol

Les horizons supérieurs du sol jouent un rôle majeur dans l'acquisition des solutés :

- concentration des solutés par évapotranspiration ;
- équilibration avec la  $p\text{CO}_2$  du sol ;
- dissolution /précipitation de calcite ;
- dissolution de fertilisants ;
- absorption de nutriments par les plantes, et acidification de la solution par l'effet rhizosphère (pompe à protons).

Modèle de culture et modèle géochimique peuvent être utilisés ensemble pour simuler l'interaction sol / solution. La croissance des plantes est un moteur des cycles biogéochimiques. (BOURRIÉ et al. 2013)

# Conclusions

L'acquisition des solutés se produit principalement dans la partie supérieure du sol

Les horizons supérieurs du sol jouent un rôle majeur dans l'acquisition des solutés :

- concentration des solutés par évapotranspiration ;
- équilibration avec la  $p\text{CO}_2$  du sol ;
- dissolution /précipitation de calcite ;
- dissolution de fertilisants ;
- absorption de nutriments par les plantes, et acidification de la solution par l'effet rhizosphère (pompe à protons).

Modèle de culture et modèle géochimique peuvent être utilisés ensemble pour simuler l'interaction sol / solution. La croissance des plantes est un moteur des cycles biogéochimiques. (BOURRIÉ et al. 2013)

# Conclusions

L'acquisition des solutés se produit principalement dans la partie supérieure du sol

Les horizons supérieurs du sol jouent un rôle majeur dans l'acquisition des solutés :

- concentration des solutés par évapotranspiration ;
- équilibration avec la  $p\text{CO}_2$  du sol ;
- dissolution /précipitation de calcite ;
- dissolution de fertilisants ;
- absorption de nutriments par les plantes, et acidification de la solution par l'effet rhizosphère (pompe à protons).

Modèle de culture et modèle géochimique peuvent être utilisés ensemble pour simuler l'interaction sol / solution. La croissance des plantes est un moteur des cycles biogéochimiques. (BOURRIÉ et al. 2013)

# Conclusions

L'acquisition des solutés se produit principalement dans la partie supérieure du sol

Les horizons supérieurs du sol jouent un rôle majeur dans l'acquisition des solutés :

- concentration des solutés par évapotranspiration ;
- équilibration avec la  $p\text{CO}_2$  du sol ;
- dissolution /précipitation de calcite ;
- dissolution de fertilisants ;
- absorption de nutriments par les plantes, et acidification de la solution par l'effet rhizosphère (pompe à protons).

Modèle de culture et modèle géochimique peuvent être utilisés ensemble pour simuler l'interaction sol / solution. La croissance des plantes est un moteur des cycles biogéochimiques. (BOURRIÉ et al. 2013)

# Conclusions

L'acquisition des solutés se produit principalement dans la partie supérieure du sol

Les horizons supérieurs du sol jouent un rôle majeur dans l'acquisition des solutés :

- concentration des solutés par évapotranspiration ;
- équilibration avec la  $p\text{CO}_2$  du sol ;
- dissolution /précipitation de calcite ;
- dissolution de fertilisants ;
- absorption de nutriments par les plantes, et acidification de la solution par l'effet rhizosphère (pompe à protons).

Modèle de culture et modèle géochimique peuvent être utilisés ensemble pour simuler l'interaction sol / solution. La croissance des plantes est un moteur des cycles biogéochimiques. (BOURRIÉ et al. 2013)

# Les bases de données de PHREEQC

## Les coefficients d'activité

Les coefficients d'activité peuvent être calculés de trois façons :

- suivant la loi de Debye-Hückel :

$$\log \gamma_i = -\frac{A_\gamma z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i B_\gamma \sqrt{I}} + bI \quad (1)$$

- suivant les équations de Pitzer ;
- suivant le modèle d'interaction spécifique (SIT), de Scatchard et Guggenheim.

# Les bases de données de PHREEQC

## Les coefficients d'activité

Les coefficients d'activité peuvent être calculés de trois façons :

- suivant la loi de Debye-Hückel :

$$\log \gamma_i = -\frac{A_\gamma z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i B_\gamma \sqrt{I}} + bI \quad (1)$$

- suivant les équations de Pitzer ;
- suivant le modèle d'interaction spécifique (SIT), de Scatchard et Guggenheim.

# Les bases de données de PHREEQC

## Les coefficients d'activité

Les coefficients d'activité peuvent être calculés de trois façons :

- suivant la loi de Debye-Hückel :

$$\log \gamma_i = -\frac{A_\gamma z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i B_\gamma \sqrt{I}} + bI \quad (1)$$

- suivant les équations de Pitzer ;
- suivant le modèle d'interaction spécifique (SIT), de Scatchard et Guggenheim.

# Les précautions : Caveat !

Dans PHREEQC, il n'y a pas de séparation nette entre modèle et paramètres :

- utiliser la base de données phreeqc.dat (base par défaut) implique d'utiliser la loi de Debye-Hückel « étendue » ;
- utiliser la base de données pitzer.dat implique d'utiliser les équations de Pitzer, mais :
  - seuls les éléments majeurs sont paramétrés ;
  - le modèle est surparamétré.
- utiliser la base de données sit.dat implique d'utiliser le modèle SIT, introduit avec la version 3, qui repose sur une extension de la loi de Debye-Hückel plus ancienne que celle de Pitzer, due à Scatchard et Guggenheim, et contient moins de paramètres.

# Les précautions : Caveat !

Dans PHREEQC, il n'y a pas de séparation nette entre modèle et paramètres :

- utiliser la base de données phreeqc.dat (base par défaut) implique d'utiliser la loi de Debye-Hückel « étendue » ;
- utiliser la base de données pitzer.dat implique d'utiliser les équations de Pitzer, mais :
  - seuls les éléments majeurs sont paramétrés ;
  - le modèle est surparamétré.
- utiliser la base de données sit.dat implique d'utiliser le modèle SIT, introduit avec la version 3, qui repose sur une extension de la loi de Debye-Hückel plus ancienne que celle de Pitzer, due à Scatchard et Guggenheim, et contient moins de paramètres.

# Les précautions : Caveat !

Dans PHREEQC, il n'y a pas de séparation nette entre modèle et paramètres :

- utiliser la base de données phreeqc.dat (base par défaut) implique d'utiliser la loi de Debye-Hückel « étendue » ;
- utiliser la base de données pitzer.dat implique d'utiliser les équations de Pitzer, mais :
  - seuls les éléments majeurs sont paramétrés ;
  - le modèle est surparamétré.
- utiliser la base de données sit.dat implique d'utiliser le modèle SIT, introduit avec la version 3, qui repose sur une extension de la loi de Debye-Hückel plus ancienne que celle de Pitzer, due à Scatchard et Guggenheim, et contient moins de paramètres.

# Les précautions : Caveat !

Dans PHREEQC, il n'y a pas de séparation nette entre modèle et paramètres :

- utiliser la base de données phreeqc.dat (base par défaut) implique d'utiliser la loi de Debye-Hückel « étendue » ;
- utiliser la base de données pitzer.dat implique d'utiliser les équations de Pitzer, mais :
  - seuls les éléments majeurs sont paramétrés ;
  - le modèle est surparamétré.
- utiliser la base de données sit.dat implique d'utiliser le modèle SIT, introduit avec la version 3, qui repose sur une extension de la loi de Debye-Hückel plus ancienne que celle de Pitzer, due à Scatchard et Guggenheim, et contient moins de paramètres.

# Les précautions : Caveat !

Dans PHREEQC, il n'y a pas de séparation nette entre modèle et paramètres :

- utiliser la base de données phreeqc.dat (base par défaut) implique d'utiliser la loi de Debye-Hückel « étendue » ;
- utiliser la base de données pitzer.dat implique d'utiliser les équations de Pitzer, mais :
  - seuls les éléments majeurs sont paramétrés ;
  - le modèle est surparamétré.
- utiliser la base de données sit.dat implique d'utiliser le modèle SIT, introduit avec la version 3, qui repose sur une extension de la loi de Debye-Hückel plus ancienne que celle de Pitzer, due à Scatchard et Guggenheim, et contient moins de paramètres.

## Les précautions : Caveat !

Les données thermodynamiques tabulées ne sont pas toujours cohérentes d'une base à une autre : à l'utilisateur de vérifier si les données sont adaptées à son problème ! De plus, les données thermodynamiques sont obtenues par extrapolation à  $I = 0$  de mesures en solution plus concentrées. Il n'est donc pas *a priori* cohérent d'utiliser des données thermodynamiques avec un autre modèle que celui qui a servi à faire cette extrapolation.

## Les précautions : Caveat !

Les données thermodynamiques tabulées ne sont pas toujours cohérentes d'une base à une autre : à l'utilisateur de vérifier si les données sont adaptées à son problème ! De plus, les données thermodynamiques sont obtenues par extrapolation à  $I = 0$  de mesures en solution plus concentrées. Il n'est donc pas *a priori* cohérent d'utiliser des données thermodynamiques avec un autre modèle que celui qui a servi à faire cette extrapolation.

Merci pour votre attention



Adam de Craponne, 1526–1576



Le canal de Craponne



BOURRIÉ, G. (1976). "Relation entre le pH, l'alcalinité, le pouvoir tampon et les équilibres de  $\text{CO}_2$  dans les eaux naturelles". *Science du Sol* 3, p. 141–159.



BOURRIÉ, G., F. TROLARD, A. CHANZY, F. RUGET, R. LECERF et F. CHARRON (2013). "Sustainable intensive agriculture : evidence from aqueous geochemistry". *Procedia Earth and Planetary Science* 7, p. 93–96.