



**HAL**  
open science

## La diffusion de l'ion NO<sub>3</sub> influencee par la structure et l'humidite du sol

A.M. de Cockborne, R. Guennelon

► **To cite this version:**

A.M. de Cockborne, R. Guennelon. La diffusion de l'ion NO<sub>3</sub> influencee par la structure et l'humidite du sol. *Zeszyty problemowe postepow nauk rolniczych*, 1986, 312, pp.45-74. hal-02724991

**HAL Id: hal-02724991**

**<https://hal.inrae.fr/hal-02724991>**

Submitted on 2 Jun 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LA DIFFUSION DE L'ION  $\text{NO}_3^-$  INFLUENCÉE PAR LA STRUCTURE  
ET L'HUMIDITÉ DU SOL

A. M. de Cockborne, R. Guennelon

I.N.R.A. - Science du Sol, Avignon

1. INTRODUCTION

Le coefficient de diffusion des ions solubles tels que  $\text{NO}_3^-$  est un paramètre important pour l'étude de leurs déplacements dès que le fluide vecteur ne circule plus en régime saturé. Le phénomène de diffusion joue ainsi un rôle dans les accumulations de sels, la disponibilité pour les racines, les accidents de pollution progressive des nappes et des cours d'eau, ... Il importe donc de connaître les variations des ordres de grandeur de ce paramètre, quand les conditions physiques (densité, teneur en eau, voire même température) changent dans la gamme des variations naturelles.

Plusieurs auteurs ont étudié à cet égard des ions, intéressants sur le plan de l'agriculture (constituants des engrais, oligo-éléments) [1, 2] ou celui de la pollution, radioactive par exemple (Sr, Cs, Zn, etc...) [7, 9]. On peut cependant noter (et certains résultats contradictoires le montrent) que la façon dont sont traités les échantillons de sol introduisent une diversité de comportement en fonction des variations d'un paramètre.

Aussi avons-nous repris cette étude pour essayer de mieux cerner les mécanismes qui jouent sur la diffusion et pour tenter de proposer des formules prédictives simples, correspondant à une assez grande variabilité de matériaux.

2. PRINCIPE DE LA MÉTHODE

La mesure du coefficient de diffusion  $D$  des lois de Fick est réalisée dans les conditions initiales suivantes:

- le milieu est fini,

- le soluté est contenu dans un élément de milieu absolument identique à celui vers lequel il va diffuser,

- au bout d'un temps infini, la totalité du soluté est également réparti dans les deux compartiments.

La solution de l'équation de diffusion a alors été donnée par Schofield et Graham-Bryce [8] et s'exprime pour la concentration moyenne diffusée par :

$$\frac{Q}{Q_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp \left\{ - \left( \frac{(2n+1)\pi}{L} \right)^2 Dt \right\}, \quad (1)$$

où :

$Q$  est la quantité ayant diffusé dans le milieu initialement vide de l'élément au temps  $t$ ,

$Q_{\infty}$  étant la valeur de  $Q$  pour  $t = \infty$ , c'est-à-dire le moitié de la quantité présente initialement dans le milieu d'origine,

$L$  est la longueur de chaque élément.

Si l'on mesure  $Q$  au bout d'un temps tel que  $\frac{Q}{Q_{\infty}}$  soit inférieur à 0,5, on a alors une expression simplifiée [5].

$$\frac{Q}{Q_{\infty}} = \frac{2}{L} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}. \quad (2)$$

La quantité  $Q$  ayant diffusé au temps  $t$  étant mesurée, on a :

$$D = \frac{\pi}{4} \cdot \frac{L^2}{t} \left( \frac{Q}{Q_{\infty}} \right)^2. \quad (3)$$

Ce coefficient  $D$  qui est le coefficient de diffusion dans le milieu peut être comparé au coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau,  $D_0$  et donne le facteur d'impédance:  $f = \frac{D}{D_0}$ , qui est l'inverse du paramètre dit de tortuosité [6].

### 3. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

#### 3.1. Préparation du matériel

L'étude a porté sur cinq sols différents, dont les caractéristiques sont données au tableau 1.

Les agrégats naturels de 0,05 à 2 mm ont été séparés par tamisage, séchés pendant quatre jours à 105°C et réhumectés ensuite par de l'eau distillée bouillie, additionnée de chlorure mercuri-

T a b l e a u 1. Caractéristiques texturales des matériaux étudiés

T a b e l a 1. Charakterystyka granulometryczna badanych gleb

Particules comprises entre: mm	Caumont (84)	Montluel	St. Paul (84)	Marsillargue	Versailles
0,000-0,001	9,2	10,5	27,0	36,1	25,3
0,001-0,002	3,9	0,9	8,2	9,8	4,3
0,002-0,020	22,6	28,2	43,1	31,7	27,6
0,020-0,050	20,7	39,8	10,6	11,4	40,4
0,050-0,100	17,5	14,0	6,5	3,5	1,4
0,100-0,200	14,0	1,7	3,0	1,3	0,2
0,200-0,500	11,7	2,1	0,8	1,5	0,2
0,500-1,000	0,3	1,7	0,4	1,7	0,1
1,000-2,000	0,1	1,1	0,4	3,0	0,5

que (1 mg de  $\text{HgCl}_2$  par litre), pour éviter la prolifération microbienne.

Dans une boîte à fermeture hermétique, on dispose un certain poids d'agrégats (environ 700 g) que l'on recouvre d'une couche de coton hydrophile imbibée, soit d'eau distillée, soit d'une solution normale de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . On prépare ainsi deux échantillons pour lesquels on s'efforce d'obtenir la même humidité pondérale (moins de 1,5 point d'écart), l'un d'eux étant "marqué" à l'ion  $\text{NO}_3^-$ . L'humidité du coton et le temps de contact sont deux facteurs permettant d'obtenir des humidités variables pour des couples d'échantillons.

Après avoir retiré le coton d'humectation, on laisse le sol pendant quatre jours dans le récipient hermétiquement clos pour assurer une homogénéisation par redistribution; on accélère cette homogénéisation en mélangeant chaque jour le sol avec précaution. On vérifie, par prélèvement et mesure gravimétrique, l'obtention des humidités désirées. Pour les sols argileux ou très argileux (argile  $\geq 30\%$ ), il est préférable de réaliser l'humectation avec deux couches de coton, l'une au-dessous, l'autre au-dessus du sol.

### 3.2. Dispositif expérimental

On utilise des cellules cylindriques de diamètre (intérieur) 2,4 cm, de longueur (intérieure) 2 cm et d'épaisseur de parois 0,2 cm. On pèse un poids de sol fixé, destiné à réaliser le taux de remplissage choisi (avec une dizaine de mg en excès pour compenser quelques pertes). A l'aide du dispositif de la figure 1, on introduit le sol dans la cellule, en tassant légèrement; on place une feuille de papier millipore de 8  $\mu\text{m}$  humecté à la surface du sol et on accole ainsi deux cellules remplies de façon identique, dont une contient du nitrate de calcium; on enduit ensuite la jonction extérieure de paraffine et l'on maintient le contact par un serre-joint (fig. 2).

Il faut noter que, pour le diamètre utilisé, des cellules de plus grandes longueurs conduiraient inévitablement, pour un sol moyennement humide, à des gradients de densité longitudinaux, et non à un tassement homogène.

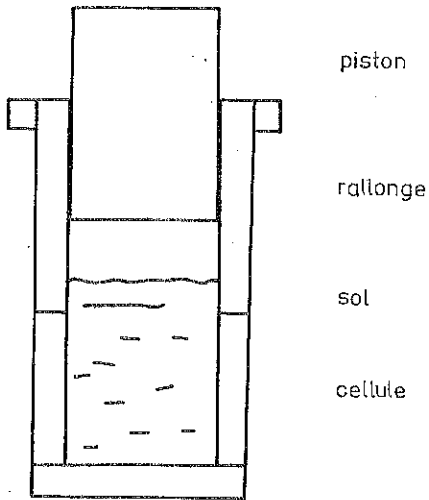


Fig. 1. Dispositif de mise en place de l'échantillon

Rys. 1. Urządzenie do przygotowania próbek

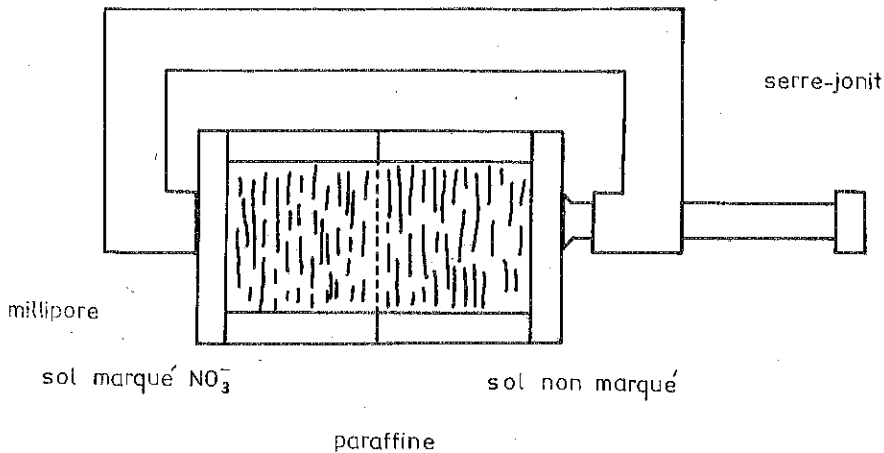


Fig. 2. Assemblage des deux cellules de mesure

Rys. 2. Zestaw dwóch próbek pomiarowych

### 3.3. Méthodes de mesure

On a expérimenté dans une gamme de densité apparente sèche  $\rho_d$  allant de 0,9 à 1,7 et pour chaque point mesuré, on a effectué quatre répétitions. La température a été maintenue à  $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ$ , sauf pour un essai tendant à mettre en évidence l'influence de ce facteur. Les mesures ont été faites sur la cellule initialement exempte d'ions  $\text{NO}_3^-$ . La totalité du matériau de cette cellule est

placée dans 25 ml d'une solution de  $MgSO_4$  à 1 g de Mg par litre, agité mécaniquement pendant une heure, puis centrifugé.

La sulfate de Mg facilite la floculation de l'agrile et permet d'obtenir pour chaque extrait des forces ioniques équivalentes, lors du dosage de  $NO_3^-$  par la méthode à l'électrode spécifique. La gamme étalon est traitée de même.

La teneur en  $NO_3^-$  est déterminée, préalablement à chaque série d'expériences sur le sol non marqué (bruit de fond des nitrates préexistants) et sur le sol marqué (détermination exacte de la concentration de départ).

Les temps de contact ont été d'environ 24 heures, exactement mesurés.

### 3.4. Reproductibilité

La reproductibilité de la mesure de D dépend de la possibilité de bien réaliser dans les deux éléments expérimentaux le même arrangement des constituants; il faut aussi qu'il n'y ait aucune irrégularité dans le tassement, ni de différence entre l'axe et les parois du cylindre. Par suite de ces difficultés, on aboutit parfois à des erreurs relatives, pour quatre répétitions par point de mesure, supérieures à 30 %. La moyenne de ces erreurs relatives est  $11 \% \pm 7 \%$ . Il est donc parfois illusoire de vouloir trop préciser des relations ainsi dépendantes de la construction du milieu.

## 4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Nous envisageons en premier lieu une étude détaillée des sols n° 1 (Caumont) et n° 5 (Versailles) qui représentent deux pôles granulométriquement différenciés.

Par suite de l'influence de deux paramètres sur le coefficient de diffusion, nous essaierons de mettre en évidence séparément la signification de chacun d'entre eux.

### 4.1. Humidité volumique constante

Dans cette série d'expériences, le volume poral occupé par l'eau est invariant et l'augmentation de la densité sèche de

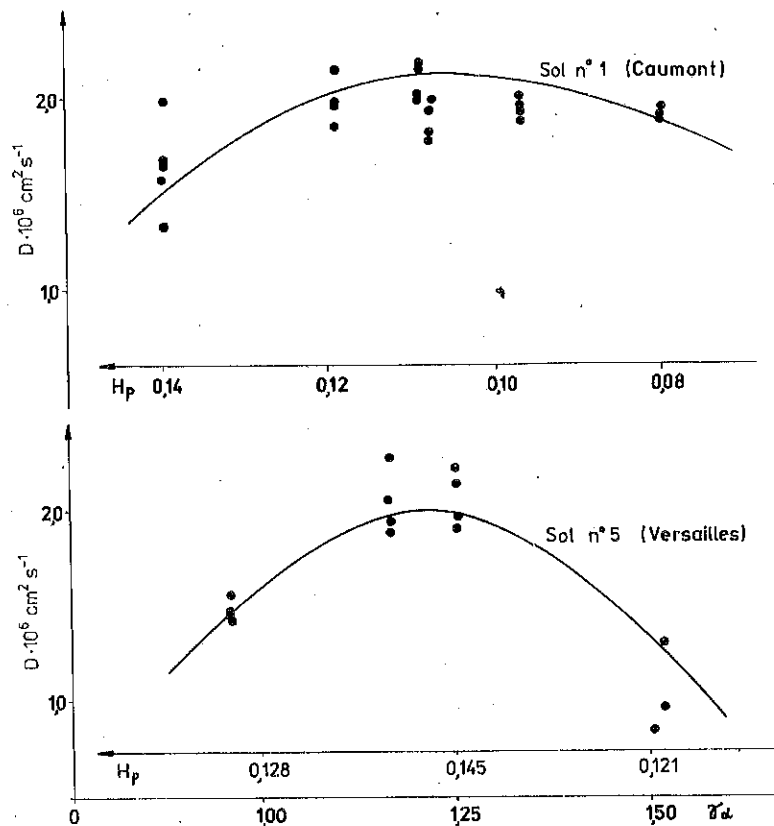


Fig. 3. Variations de  $D$  à humidité volumique constante (ajustement manuel)

Rys. 3. Zmiany  $D$  w zależności od  $\gamma_d$  przy stałej wilgotności objętościowej

l'échantillon est obtenue par l'augmentation du volume de solide au (x) dépens du volume occupé par l'air.

Pour les deux sols considérés (fig. 3), on observe tout d'abord une augmentation de  $D$  jusqu'à une densité de 1,25 puis une diminution. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Phillips et Brown [7] pour le strontium et le rubidium et par Warncke et Barber [9] pour le zinc. Par contre, Barraclough et Tinker [1] n'observent, à l'aide de Br et Cl que la diminution du facteur d'impédance, c'est-à-dire la diminution du coefficient de diffusion dans le milieu.

Puisque nos échantillons sont constitués d'agrégats obtenus par



tamissage d'échantillons de sol prélevés in situ, on doit considérer l'existence de deux types de porosité:

- une porosité intra-agrégate dont on peut admettre l'invariance dans la gamme des contraintes appliquées,
- une porosité inter-agrégats, résultant de la structure du milieu.

La réalisation de densités croissantes s'effectue aux dépens de cette porosité avec déformation des agrégats. Aux faibles densités, la diffusion qui se fait surtout à l'intérieur des agrégats ou sur de l'eau pelliculaire passe par des zones de contact de faible surface. Ces surfaces de contact augmentent quand on introduit davantage de matière dans le système, en dépit de la diminution de l'humidité pondérale globale, c'est-à-dire de l'humidité volumique de chaque agrégat. Lorsque la majeure partie de la porosité structurale est occupée par du sol, à taux pondéral d'humidité plus faible, la déformabilité des agrégats est moindre, les contacts sont moins facilement réalisés. De plus, la diffusion à l'intérieur même des agrégats diminue: on observe alors la diminution globale du coefficient de diffusion.

La texture du sol ne se traduit par aucune différence sensible, se rapportant au paramètre  $\lambda_d$ ; par contre, le maximum de  $D$  se produit pour  $H_p \# 0,1$  pour le sol sableux et  $0,145$  pour le sol de limon (Versailles, cf. fig. 3).

#### 4.2. Densité sèche constante

On fait varier cette fois l'humidité (quelle soit volumique ou pondérale). Le coefficient de diffusion augmente constamment, sans

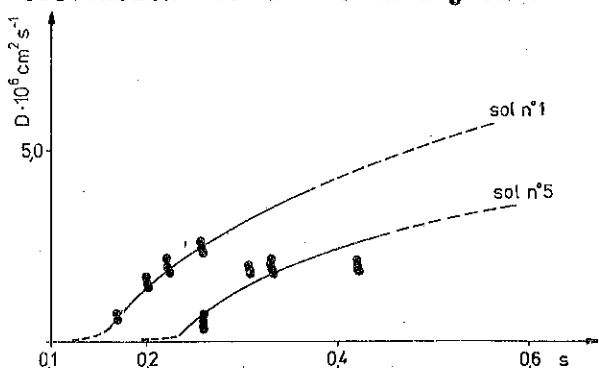


Fig. 4. Variation de  $D$  à densité constante en fonction du taux de saturation  $S = \theta/\theta_{\text{saturé}}$  (ajustement manuel)

Rys. 4. Zmiany  $D$  w zależności od stopnia nasycenia  $S = \theta/\theta_{\text{nasyczone}}$ , przy stałej gęstości

que l'on mette en évidence un optimum (fig. 4); on doit toutefois se rapprocher asymptotiquement de la valeur du coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau, pondéré par la porosité du milieu; mais cette limite n'est pas accessible, en utilisant des agrégats qui sont détruits aux humidités volumiques élevées.

#### 4.3. Humidité gravimétrique constante

On peut enfin procéder à  $H_p$  constant en faisant varier  $\gamma_d$ , ce qui revient à augmenter à la fois la quantité de solide et la teneur en eau volumique de la totalité de l'échantillon au détriment de la porosité libre à l'air.

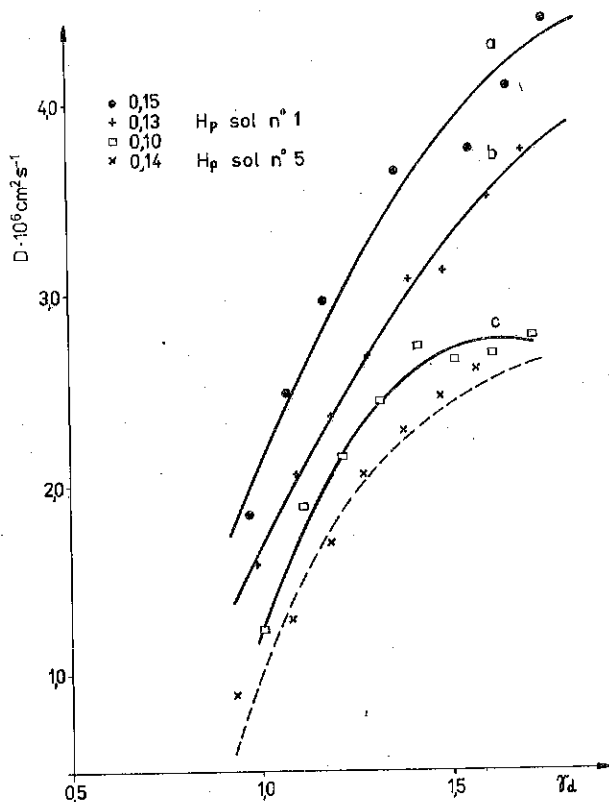


Fig. 5. Variations de  $D$  en fonction de  $\gamma_d$  à humidité pondérale constante (ajustements manuels)

Rys. 5. Zmiany  $D$  w funkcji  $\gamma_d$ , przy stałej wilgotności wagowej

La figure 5 montre la variation de  $D$  pour le sol n° 1 (Caumont), comparé au sol n° 5 (Versailles). Pour le premier sol, deux

valeurs de  $H_p$  encadrant la valeur de  $H_p$  prise pour le sol n° 5, mettent ainsi en évidence, l'influence de la nature du sol sur les valeurs du coefficient de diffusion.

La encore, on note l'augmentation de ce coefficient avec  $\beta_d$ , dû à l'augmentation des zones de connexion entre agrégats, mais aussi à l'augmentation consécutive de  $\Theta_v$ . La diminution ultérieure notée au premier paragraphe, due à l'accroissement de  $\beta_d$  est tempérée par le fait que  $\Theta_v$  tend vers la saturation on doit donc s'attendre à l'obtention d'un palier, d'ailleurs assez net sur la courbe c.

Il faut noter que les énergies mises en jeu, si elles peuvent déformer les agrégats, n'ont jamais été suffisantes pour réaliser un véritable milieu continu où le seul paramètre qui varierait, serait la teneur en eau, la densité texturale étant alors peu modifiable.

#### 4.4. Essai de généralisation

Nous nous sommes interdit de proposer des relations déterministes pour introduire les paramètres explicatifs. Il est d'ailleurs prématuré de la faire pour un milieu non continu, où la connaissance même de l'arrangement des grains du squelette (sables et limon) et du recouvrement par la matrice argileuse, ne suffirait pas à édifier un modèle géométrique de la tortuosité. On peut, par contre, tenter d'établir une relation prédictive tenant compte de l'état du matériau ( $H_p$ ,  $\beta_d$ ) et de sa nature (granulométrie).

Pour cela, nous avons ajouté aux deux matériaux déjà cités, trois autres sols: n°2: Montluel, n°3: St. Paul, n°4: Marsillargues dont les caractéristiques figurent au tableau 1.

La représentation de  $D$  en fonction de  $\Theta_v$  est exprimée par la figure 6. On y a fait figurer aussi les résultats obtenus avec des agrégats d'argile kaolinique pure. On y distingue clairement le comportement différent du sol sableux n° 1 et, à l'autre pôle, celui du kaolin.

Par contre, tous les autres échantillons qui vont du sol de limon fin au sol argileux sont bien moins différenciés. On peut donc penser que le pourcentage d'éléments grossiers (sables) sera plus déterminant que la distinction entre les classes d'éléments fins (argile, limon fin, limon grossier).

Une régression multiple expliquée de  $D$  par les trois paramè-

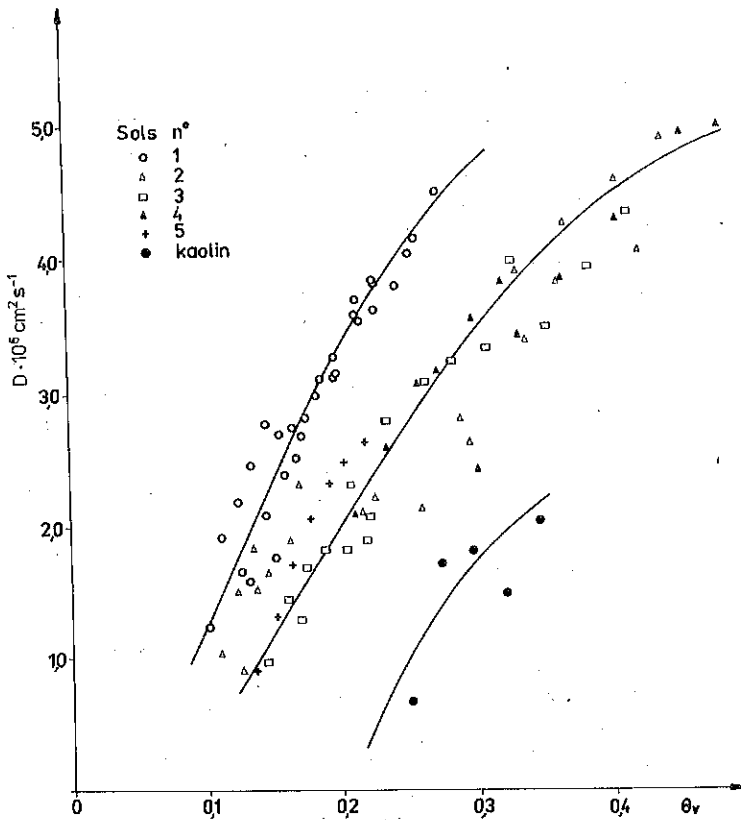


Fig. 6. Variations de D en fonction de  $\theta_v$  pour matériaux, toutes densités confondues (ajustement manuel)

Rys. 6. Zmiany D w funkcji  $\theta_v$  dla 6 próbek, przy różnych gęstościach

autres  $\beta_d, H_p$  et G (somme: argile + limons) donne les résultats suivants:

Les variables explicatives,  $\beta_d$  et  $H_p$  seules, contribuent respectivement à 18,5 et 34 % de l'explication de la variance; leur combinaison porte la variance expliquée à 80,4 % de la variance totale. L'introduction de G porte ce pourcentage à 88,6 %. Les quatre paramètres du modèle sont significatifs au seuil de 0,05.

L'équation obtenue est:

$$D \times 10^6 = 2,98 \beta_d + 13,21 H_p - 2,78 G - 1,37. \quad (4)$$

L'utilisation d'une représentation logarithmique pour  $\beta'_d$  et  $H_p$  conduit à une équation très voisine:

$$D \times 10^6 = 3,61 \log \beta'_d + 2,78 \log H_p - 3,240 + 9,29 \quad (5)$$

avec 88,7 % de variance expliquée par les variables utilisées.

Nous avons tenté une représentation en utilisant le taux de saturation,  $S = \theta_v / \theta$  saturé à la place de  $H_p$  ou de  $\theta_v$ , mais il n'y a pas d'amélioration de l'ajustement.

#### 4.5. Influence de la température

Dans un travail précédent [4], on avait mis en évidence le rôle de la température sur la rétention dans la microporosité, d'un soluté ( $\text{NO}_3^-$ ), circulant dans un pore linéaire. Cette influence avait été liée à l'action de la température sur le coefficient de diffusion dans le milieu poreux saturé.

Nous avons voulu vérifier également l'importance de ce facteur pour un milieu non saturé.

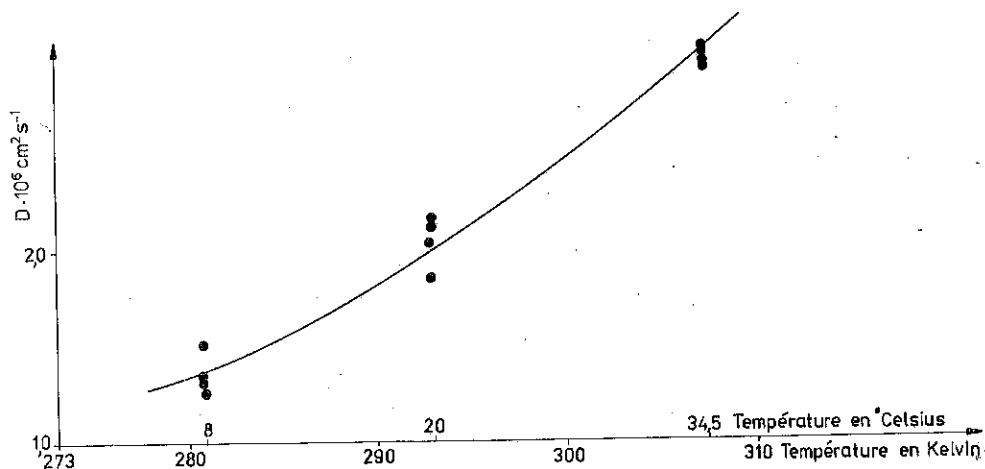


Fig. 7. Influence de la température sur le coefficient de diffusion moléculaire

Rys. 7. Wpływ temperatury na współczynnik dyfuzji molekularnej

A cet effet, le sol de limon n° 5, amené à la densité apparente de 1,217 et à l'humidité pondérale 0,176, a servi de base à la mesure de  $D$  à 8°C, 20°C et 34,5°C. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 7, et répondent à la formule proposée par Joist [5].

$$D = 0,0127 \cdot \exp\left(-\frac{2565}{T}\right); \quad r^2 = 0,9705. \quad (6)$$

On peut noter que la formule pour un milieu poreux différent:

$$D = 0,037 \cdot \exp\left(-\frac{2664}{T}\right) \quad (7)$$

différait surtout par le premier paramètre [3]; dans la formule de Jost, l'argument de l'exponentielle traduit surtout les propriétés du soluté, alors que le premier coefficient se rapporte davantage aux propriétés de déplacement des particules, donc à la géométrie du système. Quoiqu'il en soit, on peut donc noter que le coefficient de diffusion est approximativement multiplié par 3 quand on passe de 4 à 35°C et par 1,5 de 20 à 35°C. Cette variation peut être à prendre en considération dans l'étude de transferts d'ions solubles au niveau des couches de surface d'un sol, soumis aux gradients de variation de la température extérieure.

## 5. CONCLUSIONS

L'étude précédente met bien en évidence l'influence de la structure et de la teneur en eau sur la tortuosité et sur la diffusion d'un soluté soluble.

Le point le plus délicat concerne l'influence de la granulométrie. Il ne semble pas qu'une seule fraction dimensionnelle, l'argile par exemple, agisse directement de façon linéaire sur D.

On pourrait admettre que les sables moyens et grossiers ont une influence déterminante dès qu'ils excèdent un pourcentage de 25 %, avec concurremment une faible teneur en argile (sol n°1).

Par ailleurs, dès que la somme des éléments très fins (argile, limons et sables très fins) dépasse 50 %, l'influence sur D atteint un maximum, comme le suggère le comportement très voisin des sols n° 2 à 5. Quand l'argile devient dominante, on aurait une nouvelle différenciation, aboutissant à une diminution de D.

En fait, le pourcentage d'éléments très fins (argile et squelette) conditionne l'existence d'agrégats stables jusqu'à une assez forte humidité pondérale, et une partie importante des trajets diffusifs a lieu à l'intérieur de ces agrégats, avec une forte tortuosité. Pour les matériaux grossiers, à faible teneur en ciment, il y a peu d'eau intra-agrégats, car moins d'agrégats stables et

le coefficient de diffusion se rapproche plus rapidement, quand le taux de saturation augmente, du coefficient de diffusion dans l'eau.

## 6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Barraclough P. B., Tinker P. B.: The determination of ionic diffusion coefficients in field soils. I. Diffusion coefficients in sieved soils in relation to water content and bulk density. *J. Soil Sci.*, 1981, 32, 225-236.
2. Barraclough P. B., Tinker P. B.: The determination of ionic diffusion coefficients in field soils. II. Diffusion of bromide ions in undisturbed soil cores. *J. Soil Sci.*, 1982, 33, 13-24.
3. Cockborne A. M. de: Transfert des nitrates, en milieu poreux saturé, en présence d'une porosité structurale. Thèse Université, Grenoble, 1980.
4. Guennelon R., Cockborne A. M. de: Transferts de solutés dans un milieu poreux. Étude de pores cylindriques. I. Étude expérimentale. *Science du Sol, Bull. de l'A.F.E.S.*, 1981, 1, 71-88.
5. Jost W.: *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*. Acad. Press. Inc. Publishers New-York, 1960.
6. Nye P. H., Tinker P. B.: *Solute movement in the soil-root system*. Blackwell Edit., 1977.
7. Philips R. E., Brown D. A.: Ion diffusion: The effect of soil compaction on self diffusion of Rubidium-86 and Strontium-89. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1965, 29, 658-661.
8. Schoffield R. K., Graham-Bryce I. J.: Diffusion of ions in soils. *Nature G. B.*, 1960, Dec. 17, 188, 1048-1049.
9. Warncke D. D., Barber S. A.: Diffusion of Zinc in soil: I. The influence of soil moisture. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1972, 36, 39-46.

A. M. De Cockborne, R. Guennelon

DYFUZJA JONU  $\text{NO}_3^-$  POD WPŁYWEM STRUKTURY I WILGOTNOŚCI GLEBY

### S t r e s z c z e n i e

Zastosowanie równań przenoszenia do rozpuszczalnych jonów (szczególnie  $\text{NO}_3^-$ ) wymaga znajomości niektórych parametrów, a wśród nich współczynnika dyfuzji. Ustalono dla kilku typów gleb zależność pomiędzy gęstością objętościową i wilgotnością z jednej strony a współczynnikiem dyfuzji z drugiej. Te dwa parametry wydają się wystarczające do uzyskania wymaganego rzędu wielkości. Uwzględnienie klasy granulometrycznej pozwala natomiast uściślić przewidywania.

A. M. де Кокборн, Р. Генелон

ДИФФУЗИЯ ИОНА  $\text{NO}_3^-$  ПОД ВЛИЯНИЕМ СТРУКТУРЫ И ВЛАЖНОСТИ ПОЧВЫ

## Р е з ю м е

Применение уравнений переноса к растворимым ионам (особенно  $\text{NO}_3^-$ ) нуждается в познании некоторых параметров, а среди них коэффициента диффузии. Установлено для нескольких типов почв зависимости между объемной плотностью и влажностью с одной стороны а коэффициентом диффузии с другой. Эти два параметра кажутся достаточными для получения требуемого порядка величин. Учет гранулометрического класса позволяет зато уточнить прогнозы.