



**HAL**  
open science

## Compte-rendu des travaux 1981. transferts des ions dans les sols. Relations avec le comportement des nitrates

Roger Guennelon

► **To cite this version:**

Roger Guennelon. Compte-rendu des travaux 1981. transferts des ions dans les sols. Relations avec le comportement des nitrates. [Rapport Technique] 1982. hal-02853752

**HAL Id: hal-02853752**

**<https://hal.inrae.fr/hal-02853752>**

Submitted on 7 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.

Avignon

Station de

Science du Sol

Comité Thématique

"MILIEUX PHYSIQUES"

Groupe de travail

"SOL"

COMPTE - RENDU des TRAVAUX 1981

Transferts des ions dans les sols :  
Relations avec le comportement des nitrates

Responsable :

R. GUENNELON

## I. RAPPEL DES RESULTATS 1981 et approche de modélisation.

Les premiers résultats obtenus ont trait à la diffusion de l'ion  $\text{NO}_3$  dans un milieu poreux lorsque le soluté circule dans des pores macroscopiques, qui constituent des voies de cheminements préférentiels.

### I.1. Processus de rétention.

Les expériences ont été réalisées en faisant transiter une solution de nitrate de calcium à travers un canal cylindrique traversant un milieu poreux sur une longueur de 40 cm. Le diamètre de ce canal est pour les diverses expériences de 0,050 - 0,063 - 0,080 - 0,120 et 0,146 cm. On mesure la quantité de soluté ayant transité dans ce canal, ce qui par différence avec la quantité injectée permet de calculer la quantité ayant diffusé à travers les parois du canal. Le volume de solution utilisée est de 21  $\text{cm}^3$  et l'on fait varier les vitesses de transfert de 0,2 à 1,3  $\text{cm.s}^{-1}$ . Pour chaque diamètre de pore et chaque vitesse, on réalise l'expérience à 4°C, 20°C et 36°C.

On constate que la quantité diffusée en direction de la microporosité dépend du temps de séjour du volume utilisé dans le canal ; on obtient donc, à 20°C par exemple, une courbe comme celle de la figure 1, tous diamètres confondus. La variable "temps de séjour" est équivalente à la variable "nombre de volumes de pore" ayant transité dans le système. Ceci permet une prévision possible de l'ordre de grandeur de la rétention d'un soluté non adsorbé lorsqu'on connaît la valeur de la porosité structurale qui contribue à l'écoulement du fluide vecteur.

Par ailleurs, la figure 1 montre que, pour un même temps de séjour, cette rétention par diffusion est proportionnelle à la température, ce qui peut ne pas être négligeable lorsqu'on considère la rétention dans les couches de surface du sol.

En utilisant un modèle numérique, on a pu réaliser une simulation du phénomène. Le tableau 1 donne les valeurs de la quantité diffusée par rapport à la quantité introduite pour les différentes conditions opératoires.

La figure 2 met en évidence la qualité des résultats simulés par rapport aux résultats expérimentaux.

### I.2. Processus de lessivage.

Si l'on part d'un massif préalablement saturé en soluté ( $\text{NO}_3^-$ ), on peut étudier le processus inverse du lessivage des nitrates retenus dans la microporosité.

Vitesse Diamètre	0,20 cm.s <sup>-1</sup>	0,50	0,80	1,00	1,30	
cm 0,050	<i>0,178</i> <b>0,513</b> <i>0,520</i>	<i>0,475</i> <b>0,334</b> <i>0,362</i>	<i>0,764</i> <b>0,238</b> <i>0,255</i>	<i>1,095</i> <b>0,190</b> <i>0,208</i>	<i>1,299</i> <b>0,149</b> <i>0,152</i>	V. EXP. CAL.
0,063	<i>0,220</i> <b>0,444</b> <i>0,465</i>	<i>0,490</i> <b>0,257</b> <i>0,270</i>	<i>0,710</i> <b>0,172</b> <i>0,185</i>	<i>0,970</i> <b>0,147</b> <i>0,155</i>	<i>1,460</i> <b>0,073</b> <i>0,078</i>	V. EXP. CAL.
0,080	<i>0,256</i> <b>0,260</b> <i>0,290</i>	<i>0,620</i> <b>0,147</b> <i>0,168</i>	<i>0,882</i> <b>0,090</b> <i>0,096</i>	<i>1,177</i> <b>0,063</b> <i>0,062</i>	<i>1,395</i> <b>0,060</b> <i>0,051</i>	V. EXP. CAL.
0,120	<i>0,260</i> <b>0,146</b> <i>0,162</i>	<i>0,521</i> <b>0,080</b> <i>0,140</i>	<i>0,854</i> <b>0,065</b> <i>0,066</i>	<i>1,073</i> <b>0,038</b> <i>0,045</i>	<i>1,353</i> <b>0,037</b> <i>0,031</i>	V. EXP. CAL.
0,146	<i>0,253</i> <b>0,100</b> <i>0,181</i>	<i>0,490</i> <b>0,060</b> <i>0,073</i>		<i>0,859</i> <b>0,025</b> <i>0,033</i>	<i>1,022</i> <b>0,026</b> <i>0,025</i>	V. EXP. CAL.

Tableau 1 : Quantité relative de NO<sub>3</sub> diffusée dans la microporosité :

- En italiques : vitesse en cm.s<sup>-1</sup> (noir)
- En caractères gras : résultats expérimentaux (rouge)
- En caractères normaux : valeurs calculées (bleue)

À cet effet, on a utilisé des massifs plus courts (environ 10 cm), traversés par huit canaux cylindriques identiques, dans lesquels on fait circuler de l'eau pure. Ces canaux sont distants les uns des autres d'un centimètre environ. On recueille le soluté ainsi extrait. Pour une seule phase de lessivage, le processus est phénoménologiquement analogue à la rétention. Par contre, il a semblé intéressant de procéder à une séquence de lessivages identiques (5), séparés par des temps d'arrêt (redistribution) de 24 heures. On obtient les courbes de la figure 3 pour un diamètre de pore (canal) de 0,035 cm.

On peut donc voir qu'un seul lessivage n'extrait qu'une petite fraction du soluté et que la prolongation de la durée de ce lessivage n'augmente pas sensiblement la quantité extraite. Corrélativement, cette expérience montre que N lessivages successifs, correspondant chacun à un volume V de fluide vecteur, sont plus efficaces qu'un lessivage de volume N.V appliqué en une seule fois.

L'action de la redistribution est de permettre à la diffusion moléculaire de regarnir en ions  $\text{NO}_3$ , les parois des canaux, le soluté étant déplacé lors de la phase de lessivage subséquente.

Plus le canal de transfert sera isolé au sein du massif poreux, plus le lessivage sera long à effectuer.

Par contre, on a effectué la même expérience sur un successif d'agrégats. Le premier lessivage (ou le lessivage unique) est plus efficace que dans le cas précédent, car les trajets diffusifs au sein des agrégats sont plus courts que dans le massif poreux précédemment utilisé, la taille maximale d'un agrégat étant de 2 mm. (figure 4)

Les lessivages 2, 3 et 4 sont moins efficaces puisque la microporosité a déjà été substantiellement lessivée durant la première phase.

On peut appliquer au phénomène de lessivage, les lois mises en évidence lors de la rétention, à savoir :

- le lessivage sera accentué par la température par suite de l'influence de ce facteur sur le coefficient de diffusion moléculaire des solutés,
- la quantité lessivée sera proportionnelle au temps de séjour : plus lentement le fluide vecteur se déplacera dans le canal, plus l'équilibre avec la solution contenue dans la microporosité sera déplacé dans le sens de l'augmentation de la concentration de l'effluent.

Cette modélisation des phénomènes de transfert se produisant dans les milieux poreux, met donc en évidence le couplage de deux processus :

- un processus de transfert convectif qui provoque le déplacement rapide du soluté et qui dépend des caractéristiques de la porosité structurale,
- un processus de rétention diffusive (ou de "désorption" diffusive) qui dépend entre autres des coefficients de diffusion du soluté et des facteurs physiques du milieu poreux (tortuosité, température, etc).

## II. VARIATIONS DU COEFFICIENT DE DIFFUSION EN FONCTION DE PARAMETRES PHYSIQUES.

On a vu que le coefficient de diffusion joue un rôle important dans le transfert d'un soluté puisqu'il conditionne la faculté de ce soluté :

- de se distribuer dans le milieu en l'absence de mouvements du fluide vecteur,
- de pénétrer dans la porosité texturale lorsque l'engrais (ou le polluant) circule selon des chemins préférentiels (fentes, pores, etc).

Il accroît donc le pouvoir de rétention, vis-à-vis de l'ion considéré, du sol dans lequel circule le soluté.

Dans un système fissural, le coefficient de diffusion à prendre en compte est non seulement celui qui résulte du coefficient de diffusion moléculaire propre à l'ion, mais aussi celui qui résulte de la tortuosité du milieu à toutes les échelles (c'est-à-dire de la teneur en eau et de la densité apparente). Un même ion pourra donc avoir, selon les propriétés physiques du milieu, des coefficients de diffusion apparents différents.

On a donc effectué, avec l'ion  $\text{NO}_3^-$ , des expériences de diffusion dans des sols de textures différentes ayant des teneurs en eau et des densités variées.

Pour ce faire, on utilise des sols tamisés sous forme d'agrégats de taille  $\leq 2$  mm. Ces sols sont amenés à une humidité connue. On place dans deux cylindres de 30 mm de diamètre et de 40 mm de longueur un certain poids de sol. On réalise dans ces deux cylindres deux niveaux de densité identiques. Dans l'un des cylindres, le taux d'humidité a été réalisé en ajoutant un volume d'eau déterminé ; dans l'autre cylindre, l'eau pure a été remplacée par un même volume

de solution de nitrate ; les deux compartiments sont alors accolés de façon à ce que les deux échantillons de sol soient en contact. Au bout d'un certain temps, on dose l'ion  $\text{NO}_3^-$  ayant diffusé dans la cellule initialement sans nitrate. La concentration trouvée permet, par utilisation d'une solution de l'équation de diffusion due à R.K. SCHOFIELD et J.J. GRAHAM-BRYCE de calculer le coefficient de diffusion effective de l'ion utilisé ( $\text{NO}_3^-$ ).

On a expérimenté sur un sol de limon-sableux (Montluel) et un sol argilo-limoneux (Saint Paul), donc de textures relativement différentes.

Les figures 5 et 6 donnent les valeurs du coefficient de diffusion  $D_{\text{NO}_3^-}$  en fonction de la densité sèche  $\gamma_d$  et de l'humidité pondérale  $H_p$ . Pour les deux matériaux, on distingue fort bien l'influence de la compacité du matériau ( $\gamma_d$ ) qui en augmentant le contact entre les particules de solide, diminue la tortuosité du milieu jusqu'à une certaine limite. Lorsque le sol (Montluel) est riche en éléments de squelette (limon et sable), ce rapprochement peut aller jusqu'à des densités de l'ordre de 1,5 sans que la diffusivité cesse de croître. Par contre, pour un sol riche en matériaux argileux (Saint Paul), l'augmentation de  $\gamma_d$  diminue progressivement la porosité (par suite du colmatage des espaces interagrégats et des pores texturaux) et l'augmentation de la diffusivité se ralentit. Pour d'autres ions, on a même noté une diminution du coefficient de diffusion pour les très fortes densités.

Dans les deux cas, le coefficient de diffusion croît avec la teneur en eau pondérale  $H_p$ .

Si l'on prend comme variable explicative la teneur en eau volumique, tous les résultats se regroupent assez bien sur une seule et même droite (figure 7). En définitive, le paramètre qui va influencer le plus sur le coefficient de diffusion est le volume des vides remplis d'eau. Il est probable qu'en ce qui concerne la diffusion, on ne doit pas chercher à différencier l'influence de l'eau contenue dans la porosité texturale et l'eau contenue dans la porosité structurale (interagrégats), compte-tenu des faibles vitesses de diffusion (contrairement au cas du transfert convectif). D'ailleurs, dans la gamme des humidités utilisées, seules les pores structuraux les plus petits sont remplis d'eau, car une teneur hydrique plus élevée, voisine du cas saturé, aboutirait à un compactage trop important, et à un colmatage. On ne peut pas concevoir, par ailleurs, l'existence de systèmes à densité très faible et forte teneur en eau (au-delà de 0,50) qui seraient en fait des systèmes dispersés.

On a cherché à voir si une telle relation pouvait alors valoir de moyen de prédiction quelque soit le type de sol retenu.

Pour cela, on a simulé la diffusion de l'ion  $\text{NO}_3^-$  en utilisant une solution de l'équation de diffusion monodimensionnelle représentant le modèle physique utilisé pour la détermination de D :

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

On a calculé les valeurs de  $C/C_0$  à diverses distances de la source ( $x = 0,5-2-10$  cm) en fonction du temps, pour les valeurs extrêmes du paramètre D à l'humidité volumique choisie ( $\theta_v = 0,20$ ). (figures 8, 9, 10).

Les deux courbes extrêmes sont suffisamment voisines pour permettre une prévision satisfaisante de l'évolution de la concentration en un point donné, lorsque l'on choisit pour D la valeur moyenne calculée par le modèle linéaire.

Par ailleurs, on a calculé les concentrations de  $\text{NO}_3^-$  en fonction de la distance  $x$  pour une durée de diffusion donnée et pour deux humidités volumiques données, en considérant les valeurs de D obtenues expérimentalement pour les deux matériaux (figure 11).

La prévision est là aussi satisfaisante quelque soit le matériau.

Sous réserve d'un examen plus exhaustif d'un grand nombre de sols, on peut donc utiliser la relation linéaire :  $D = f(\theta)$  comme une première approximation du coefficient de diffusion, en attente d'une meilleure prévision, s'il apparaissait que la relation proposée manque de généralité. Nous mettons actuellement en chantier une série de mesures sur des types de sols différents pour vérifier la validité, donc l'utilité pratique de cette relation.

### III. HETEROGENEITES DES PROPRIETES CONVECTIVES.

En dehors de la diffusion qui assure la redistribution dans un régime statique, ou est une composante relativement peu importante des transferts convectifs (diffusion radiale, par exemple, par rapport à la dispersion longitudinale), les ions et en particulier  $\text{NO}_3^-$  se déplacent en suivant les voies de pénétration de l'eau. Le coefficient de dispersion  $D_H$  est introduit dans une équation générale de transfert, qui est, par exemple en régime permanent, de la forme

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v \frac{\partial c}{\partial z}$$

Or ce paramètre est un coefficient apparent, dépendant de la diffusion moléculaire mais aussi des propriétés géométriques du milieu et des caractéristiques de l'écoulement.

Il est donc utile de prévoir la variabilité de ce coefficient si l'on veut juger de la généralité des expériences de simulation et des prédictions de comportement.

Une des propriétés des milieux poreux sur laquelle il semblerait logique de s'appuyer serait un principe de continuité : les paramètres hydrodynamiques ou de transfert des ions varient de façon continue lorsque les propriétés géométriques ou physiques du milieu varient elles aussi de façon continue. Or, dans certains cas, ce principe est battu en brèche et à deux textures relativement très voisines ne correspondent pas des coefficients de dispersion voisins. Ce phénomène a été mis en évidence en étudiant le coefficient de dispersion hydrodynamique d'un mélange de petites et de grosses billes (70 et 400 microns) variant de façon continue d'un pôle 100 % de petites billes à un pôle 100 % de grosses billes (figure 12).

En utilisant les solutions de l'équation de transfert, données par BRENNER ou par CLEARY et ADRIAN, on obtient les valeurs du paramètre  $D_H$  et la valeur de la porosité des mélanges.

La figure 13 compare les valeurs de porosité calculées par ces solutions, par un calcul géométrique sur un modèle élaboré par FIES et les valeurs mesurées expérimentalement ; on a porté les porosités obtenues par utilisation des solutions citées ci-dessus. On peut donc voir qu'entre deux compositions, correspondant respectivement à 10 % et 30 % de petites billes,  $D_H$  varie de 2 à  $6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , avec une forte variabilité des résultats obtenus (figure 12).

On note que la valeur de 20-25 % de petites billes est celle qui correspond à cette discontinuité dans la variation de  $D_H$  et que cette valeur correspond environ au minimum de la courbe de variation de la porosité.

L'explication peut être trouvée dans le modèle théorique de mélange proposé par FIES. L'élaboration de mélanges peut se faire de deux manières :

- partant d'un mélange de grosses billes, on introduit des petites billes qui se logent dans les vides, jusqu'à ce que stériquement, on ne puisse plus effectuer ce remplissage sans déplacer une ou plusieurs grosses billes,
- partant d'un mélange de petites billes, on substitue à une grosse bille un volume équivalent de petites.

Ce modèle de mélange aboutit à un calcul théorique de porosité faisant apparaître un point singulier pour un pourcentage de petites billes égal à 23 % environ (figure 14).

Le schéma de la figure 15 montre que ces deux opérations ne peuvent se faire que s'il existe réellement une possibilité d'introduire une grosse bille de volume  $V_R$  sans être obligé de retirer du système un volume encombré par des petites billes  $\Sigma v_r$ , tel que  $V_R$  soit égal à  $\Sigma v_r$ , ce qui n'est généralement pas le cas.

La courbe de la figure 13 est l'évolution du graphique de la figure 12, par un modèle prenant en compte ces problèmes d'encombres stériques.

En définitive, l'observation visuelle de ces milieux montre, qu'au voisinage du point singulier, les distributions des deux ensembles de particules présentent des perturbations créant un double système de porosité : une porosité interparticulaire se rapprochant de celle d'un assemblage compact homogène et une porosité de lacunes correspondant à des vides, de taille plus importante. Ce double système est à l'origine d'une diversification des vecteurs vitesse, en intensité et en direction, qui augmente la dispersion hydrodynamique. Il est donc difficile de prévoir la valeur de ce coefficient  $D_H$  sans connaître, de façon directe ou indirecte, l'arrangement des particules et le spectre de distribution de la porosité. Il y a donc une variabilité possible de  $D_H$  à prendre en compte pour des milieux dont les caractéristiques granulométriques varient cependant dans des limites assez étroites.

#### IV. INFLUENCE DES PROPRIETES STRUCTURALES.

Les expériences précédentes ont montré l'influence des arrangements texturaux sur la dispersion. Dans la plupart des milieux naturels, c'est surtout au niveau des propriétés structurales que la variabilité des trajets préférentiels se manifesterait. Ces trajets préférentiels sont bien mis en évidence par un traceur dont la mobilité intrinsèque est très faible. En effet, le déplacement ne pourra avoir lieu que s'il se produit avec des vitesses qui concurrencent les cinétiques d'immobilisation (adsorption, précipitation) de l'élément considéré.

A cet effet, on a utilisé l'ion  $\text{PO}_4^{3-}$  marqué au  $^{32}\text{P}$  dont le coefficient de diffusion dans le sol étudié (Saint Paul) est  $2.10^{-8}$  à  $5.10^{-7} \text{ cm.s}^{-1}$  (à comparer avec le coefficient de  $\text{NO}_3^-$  : 1 à  $5.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$ ). Lorsqu'on fait pénétrer cet ion dans un sol et que l'on observe ensuite sa répartition, on sait que la localisation révélera la trace des chemins de transferts rapides. Cette localisation est limitée à la surface des parois des voies de transfert. C'est ce que l'on a réalisé sur un dispositif d'irrigation localisée (sans interférence d'un système racinaire).

En 8 heures de fonctionnement du dispositif d'apport d'eau, on observe la pénétration de  $\text{P}_2\text{O}_5$  jusqu'à plus d'un mètre de profondeur, avec un schéma qui montre la prééminence des trajets verticaux (figure 16).

Par contre, les mesures d'humidité réalisées sur les prélèvements de sol effectués pour la mesure de l'orthophosphate marqué, montrent une distribution de l'eau dépendant des processus diffusion, avec une grande extension latérale, bien au-delà des 30-40 cm, c'est-à-dire dans une zone où l'on ne trouve pas de phosphore marqué.

Les travaux réalisés, axés surtout sur le comportement dans le sol de  $\text{NO}_3^-$ , ont eu pour but de mettre en évidence les ordres de grandeur et la variabilité des paramètres qui conditionnent le transfert de cet anion.

En mettant l'accent sur les chemins préférentiels liés à la structure des matériaux, et en considérant les propriétés de la diffusion à partir des voies de transfert (figure 17), on peut, dans un premier temps, mieux prévoir de façon descriptive, le cheminement de cet ion. Dans un second temps, on utilisera des approximations légitimes faites sur les paramètres de transfert pour établir les équations de déplacement, en les couplant aux équations de transfert d'eau. Nous étudions actuellement la possibilité de tenir compte de la variabilité spatiale des paramètres hydrodynamiques, pour réaliser des modèles de circulation pouvant fonctionner dans des systèmes plus complexes que ceux que l'on utilise généralement pour vérifier les modèles mathématiques classiques.

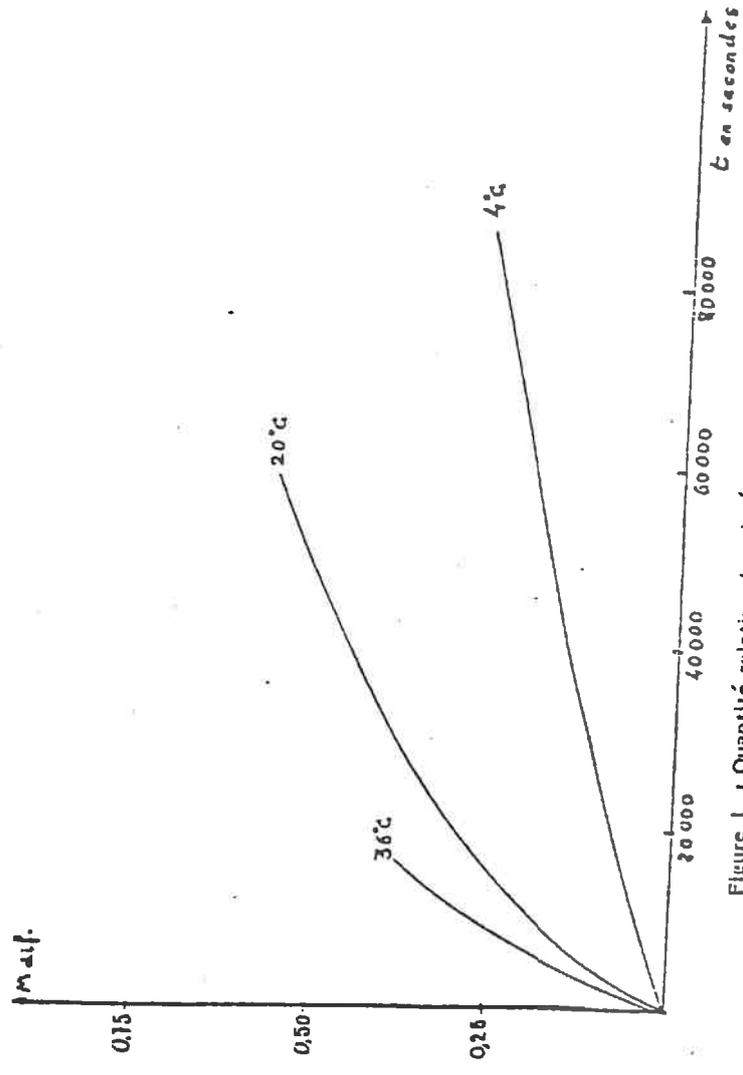


Figure 1 : Quantité relative de soluté ayant diffusé dans la microporosité, tous diamètres confondus.

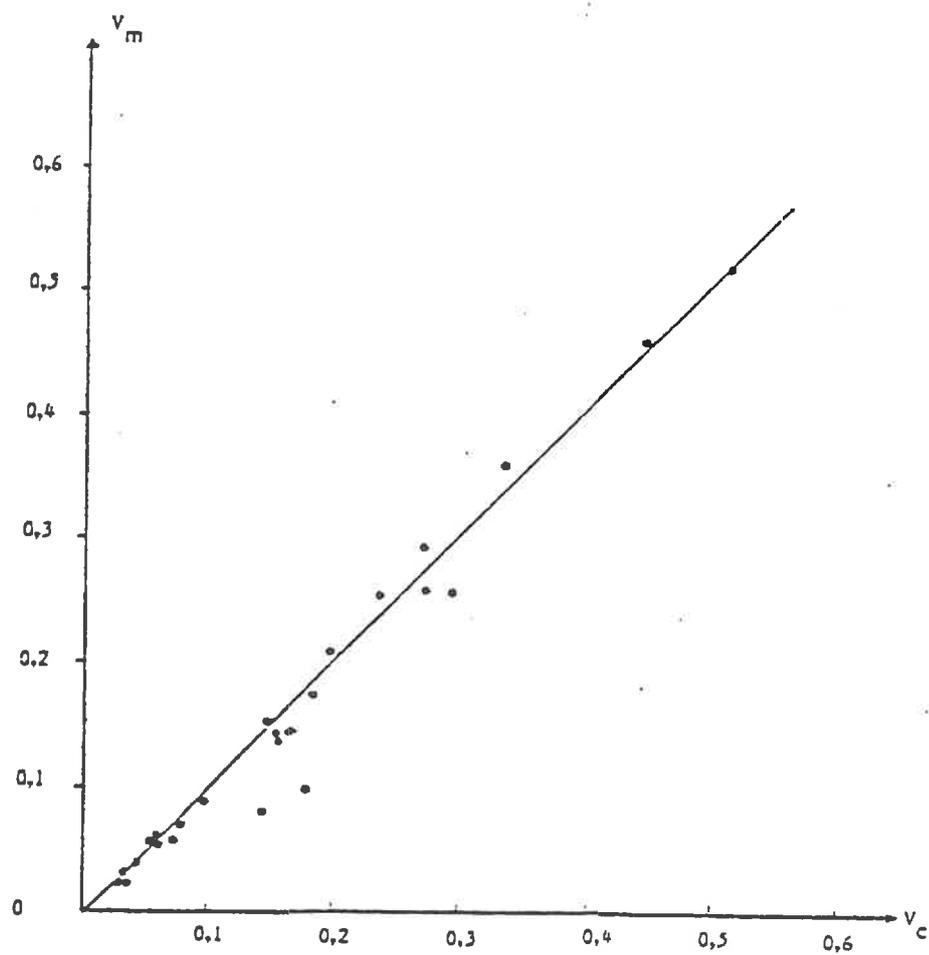


Figure 2 : Quantités relatives diffusées dans la microporosité  
 (Valeurs mesurées  $V_m$  en fonction des valeurs calculées  $V_c$ ).

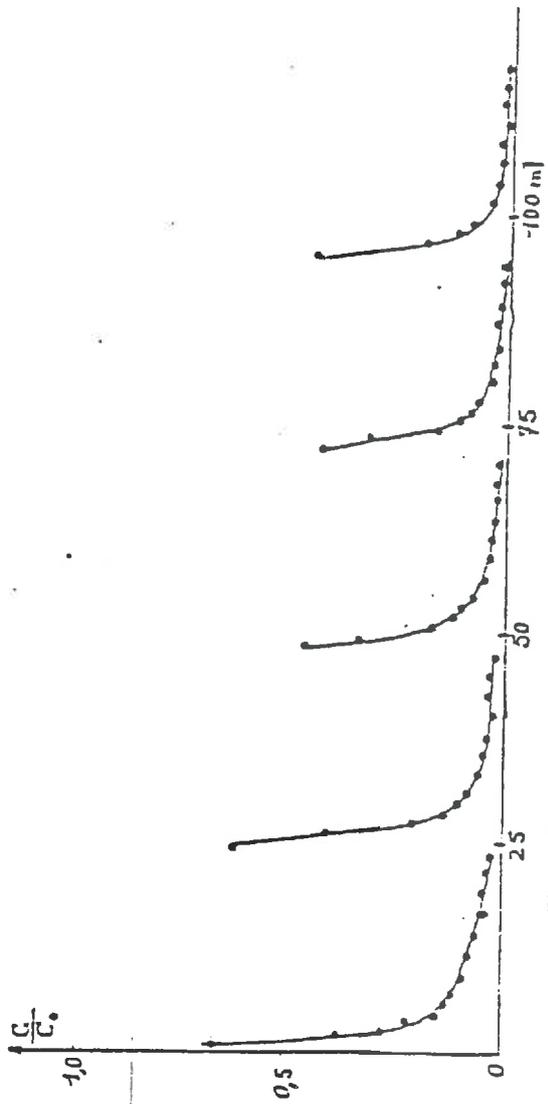


Figure 3 : Extraction de  $\text{NO}_3^-$  d'un massif continu par lessivage (5) : temps de redistribution : 24 heures.

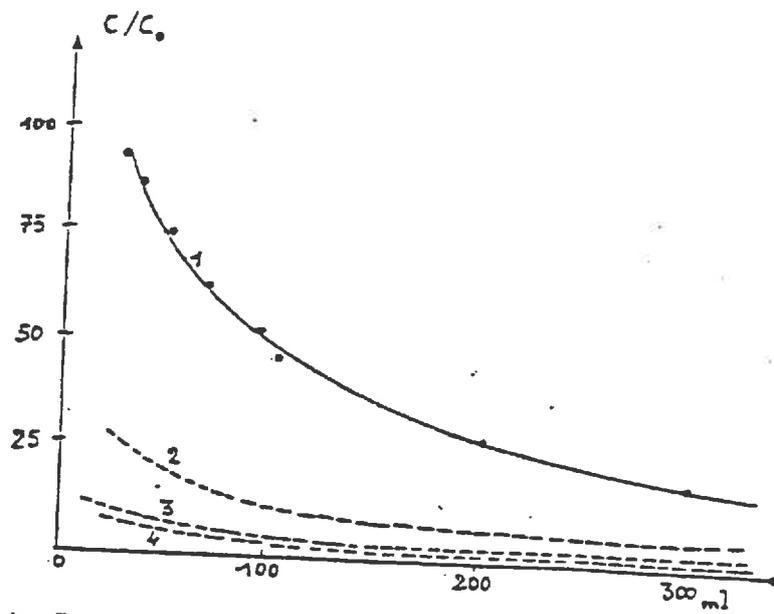


Figure 4 : Extraction de  $\text{NO}_3^-$  par lessivages successifs à partir d'un massif d'agrégats. Temps de redistribution : 24 heures.

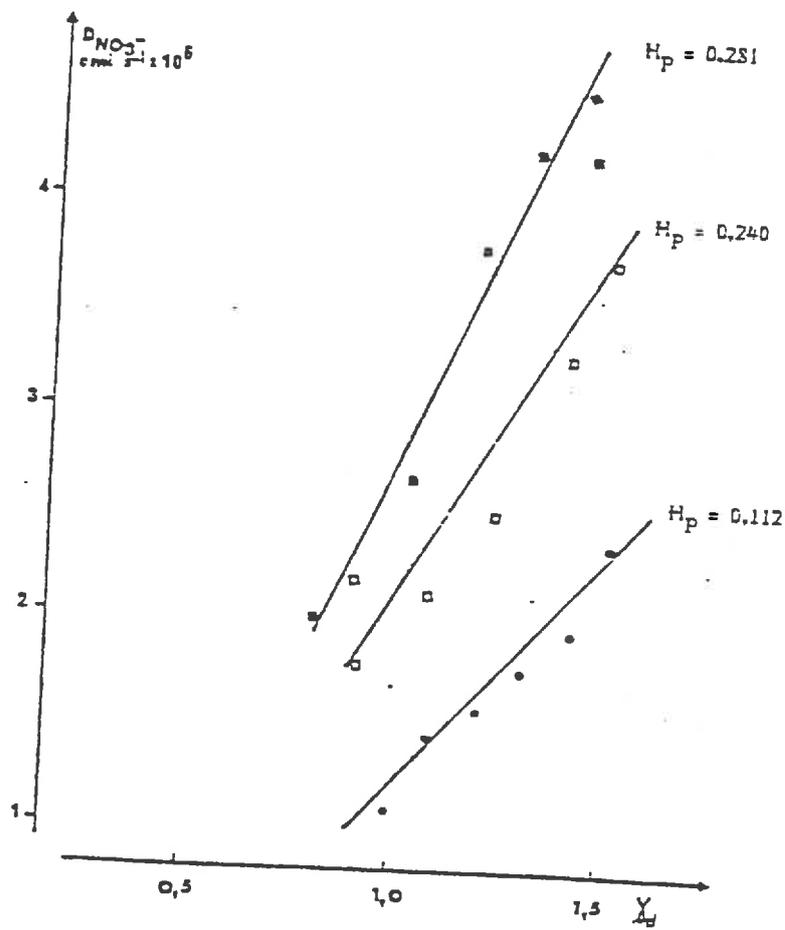


Figure 5 : Coefficient de diffusion en fonction de la densité sèche  $\gamma_d$  (Montluel)

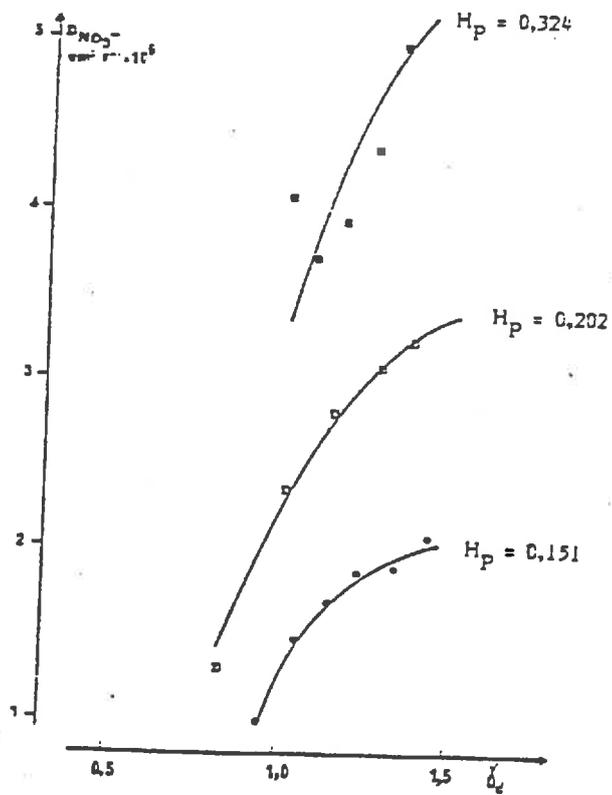


Figure 6 : Coefficient de diffusion en fonction de la densité sèche  $\gamma_d$  (St. Paul)

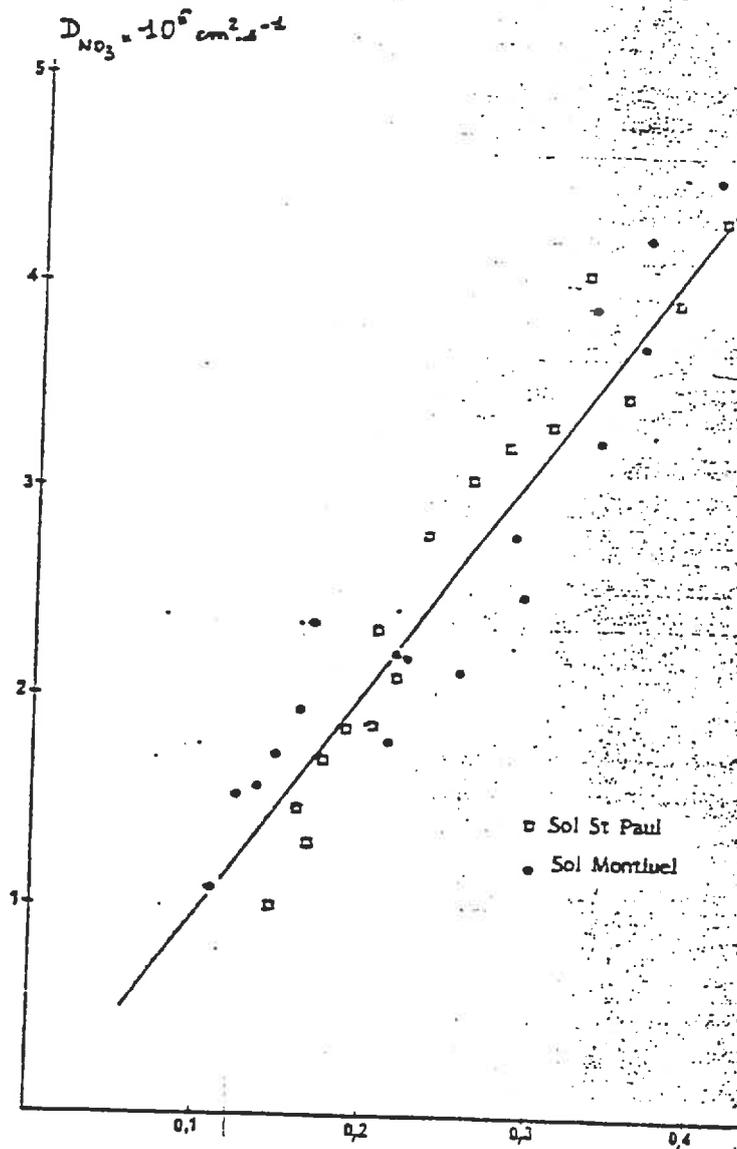


Figure 7 : Coefficients de diffusion de  $NO_3^-$  en fonction de la teneur en eau  $\theta_v$

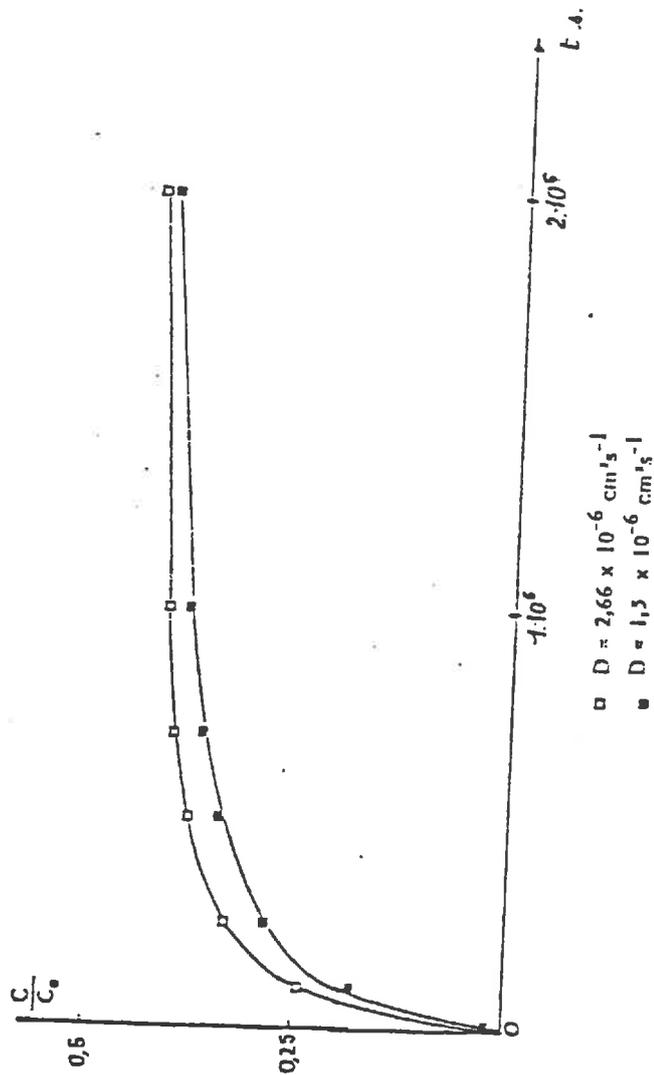
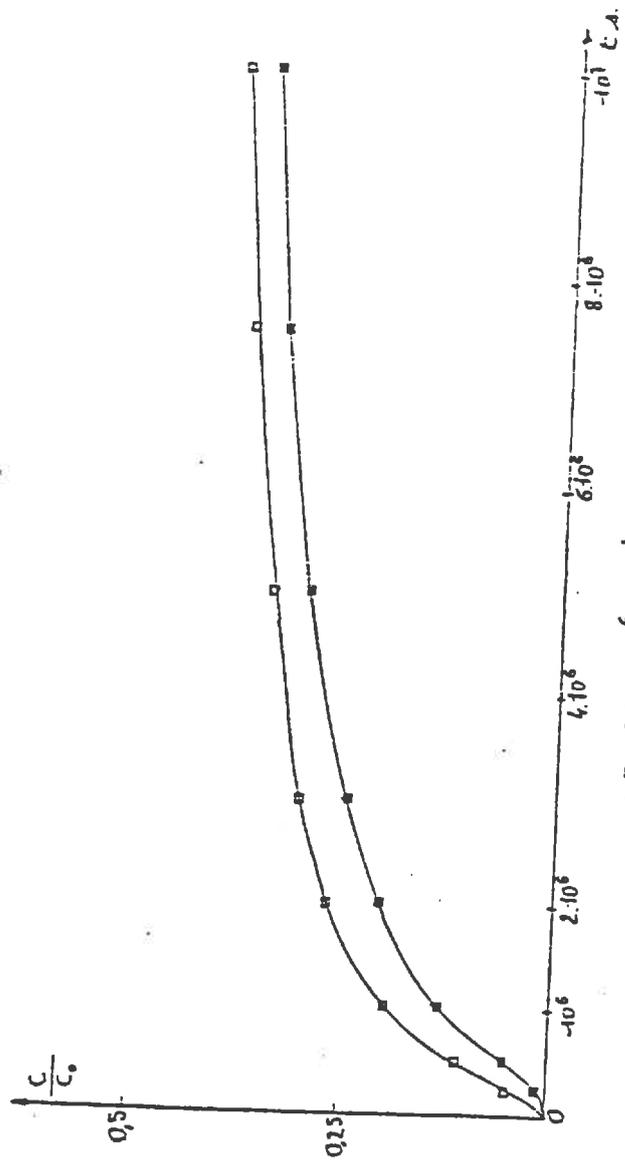
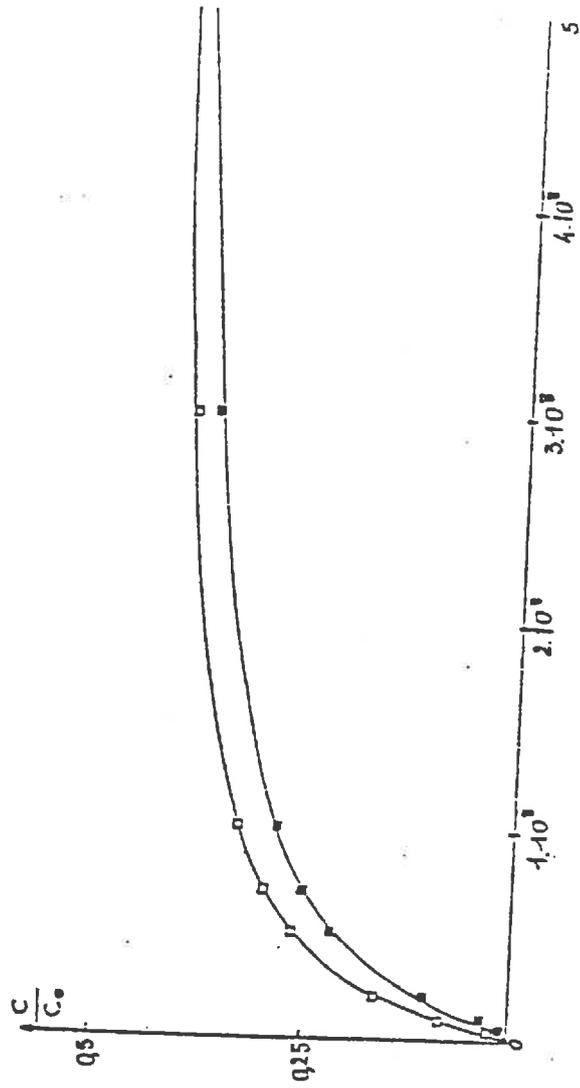


Figure 8 : Diffusion de  $\text{NO}_3^-$  en fonction du temps à 0,5 cm de l'origine pour deux valeurs extrêmes de  $D$  à une humidité volumique de 0,20.



**Figure 9** : Diffusion de  $\text{NO}_3^-$  en fonction du temps à 2 cm de l'origine pour deux valeurs extrêmes de  $D$  à une humidité volumique de 0,20.



□  $D = 2,66 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$   
 ▲  $D = 1,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

Figure 10 : Diffusion de  $\text{NO}_3^-$  en fonction du temps à 10 cm de l'origine pour des valeurs extrêmes de  $D$ , à une humidité volumique de 0,20.

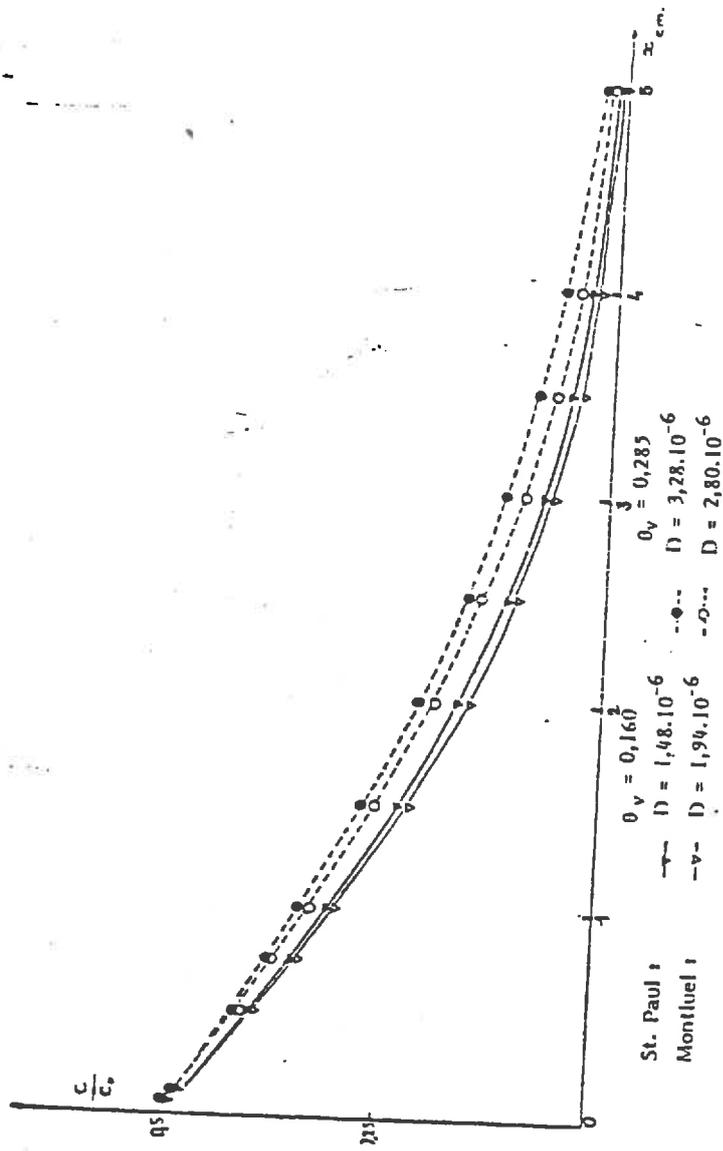


Figure 11 : Diffusion de  $\text{NO}_3^-$  en fonction de la distance pour un temps de  $10^6$  secondes.

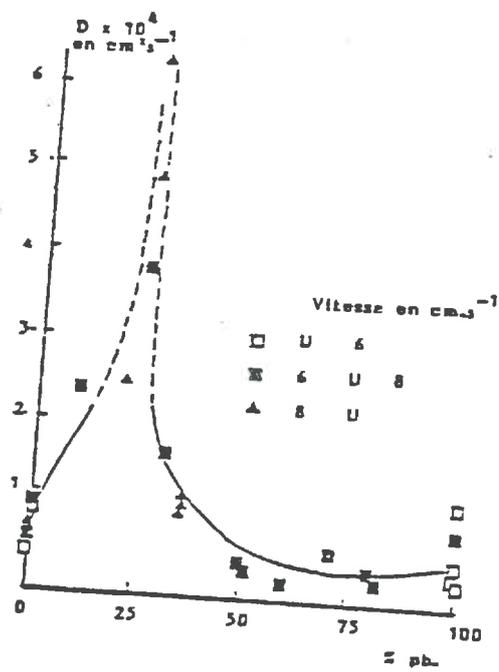


Figure 12 : Variation du coefficient de dispersion hydrodynamique en fonction de la composition du milieu.

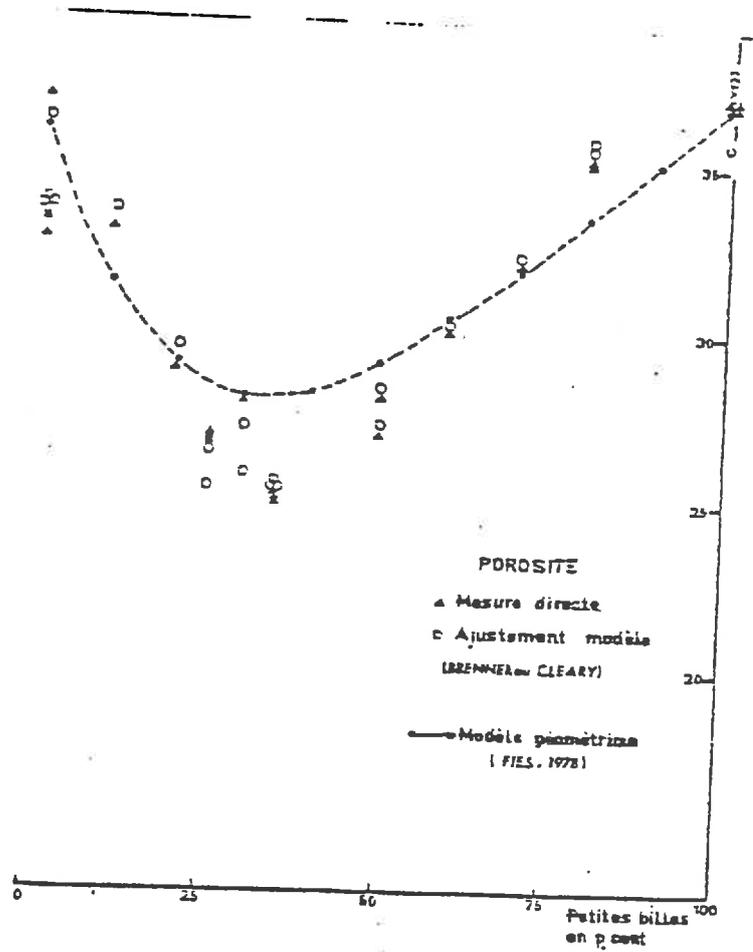


Figure 13 : Porosités calculées, mesurées et estimées par ajustement.

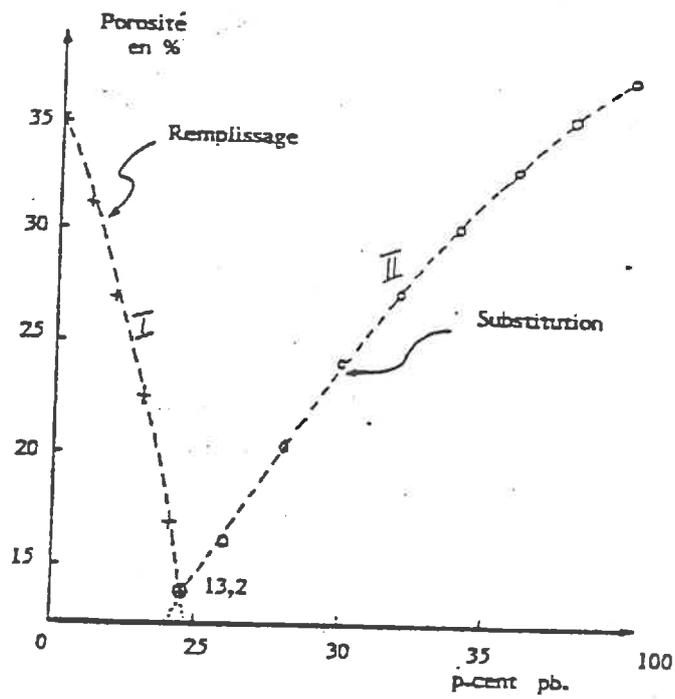
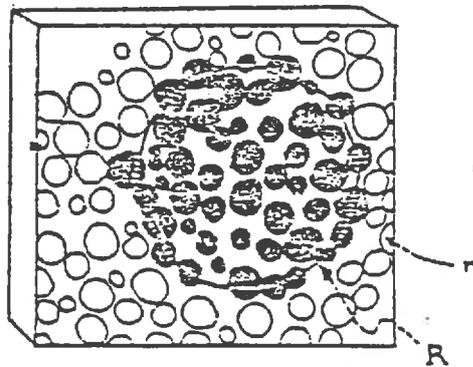


Figure 14 : Porosité théorique calculée à partir de la composition granulométrique du mélange.



◆ Sphères  $r$  qui seront déplacées par l'introduction de la sphère  $R$ .

$$\sum v_r > \sum v_R$$

Figure 15 : Introduction d'une grosse bille dans un mélange de petites (in FIES, 1978).

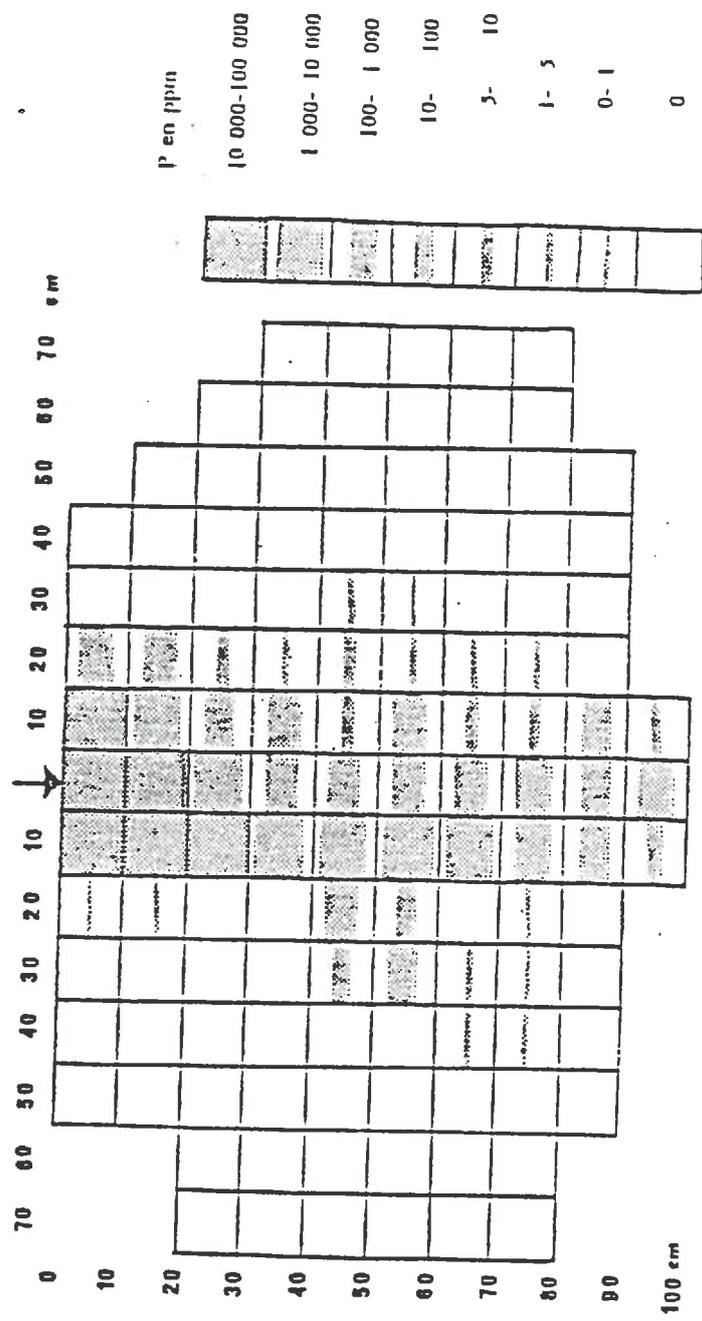
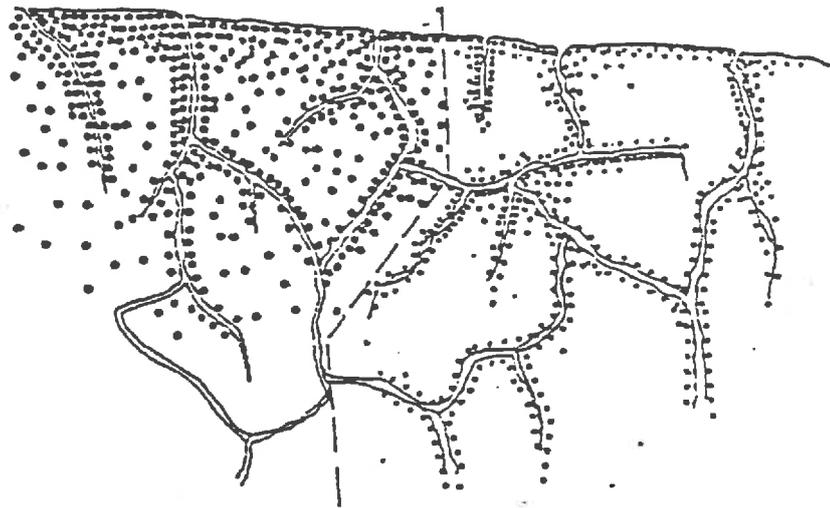


Figure 16 : Répartition du Phosphore dans le sol, apporté dans un bulbe d'irrigation localisée.



● Soluté à coefficient de diffusion élevé

• Soluté à faible coefficient de diffusion

Figure 17 : Diffusion d'un soluté circulant dans un système fissural.