

SCIENCE DU SOL

Variation du coefficient de diffusion de NO_3^- dans les sols : influence de la teneur en eau et de la porosité

Anne-Marie de COCKBORNE, Michel JAUZEIN (*), Pierre STENGEL & Roger GUENNELON

I.N.R.A., Centre de Recherches d'Avignon, Station de Science du Sol, Domaine Saint Paul, B.P. 91, F 84140 Montfavet

(*) CEA-CENG DAMRI/ORIS/SAR/SAY, B.P. 85X, F 38041 Grenoble Cedex

RÉSUMÉ

A partir des mesures du coefficient de diffusion de l'ion nitrate dans des matériaux de textures différentes et dans des situations humidité-densité multiples, nous avons pu décrire les variations de ce coefficient dans la gamme d'humidité pondérale variant de 10 à 36 p. 100 et de densité allant de 0,8 à 1,7 g. cm⁻³.

Par la suite, une approche de modélisation a été menée. Nous obtenons une expression où le coefficient de diffusion D est donné en fonction du coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau D_o , de la tortuosité dans l'agrégat (D_s/D_o), de la teneur en eau massique W et de la porosité structurale n_s . Ce coefficient de diffusion a le même sens de variation que W et décroît lorsque n_s augmente. Par ailleurs, ces deux variables explicatives (W, n_s) présentent des valeurs seuils (W_o , n_{so}) en deçà desquelles le phénomène de diffusion est négligeable ; le seuil d'humidité est dépendant de la nature du sol, celui de porosité structurale, de la taille des agrégats.

$$D = D_o \frac{D_s}{D_o} \left[1 - \frac{W_o}{W} \right]^\beta \left[1 - \frac{n_s}{n_{so}} \right]^\alpha$$

Cette approche qui a été utile pour la compréhension du système, permet d'aboutir à une estimation du coefficient de diffusion en fonction de la teneur en eau et de la compacité.

Mots clés additionnels : Sols non saturés, porosité structurale, densité, humidité pondérale, texture.

SUMMARY

Variation of NO_3^- diffusion coefficient in soils : influence of water content and porosity.

The relationships between NO_3^- diffusion coefficient in soil water content and porosity were studied on different soil materials. Soil samples were dried and sieved (< 2 mm), wetted to different water contents and compacted to obtain required bulk density. Water content varied from 10 to 36 % and bulk density from 0.8 to 1.7 g. cm⁻³. An empirical model was developed on the following basis :

- the diffusion coefficient D is negligible when water content W is inferior to a threshold value W_o and increases with W if $W > W_o$;
- the diffusion coefficient D decreases when inter-aggregate porosity n_s increases, due to decrease of contact-area between aggregates (threshold value : n_{so}).

$$D = D_o \frac{D_s}{D_o} \left[1 - \frac{W_o}{W} \right]^\beta \left[1 - \frac{n_s}{n_{so}} \right]^\alpha$$

These hypotheses explained contradictory results which were presented in the literature when relating D to bulk-density and volumic water content, according to experimental procedures which were used to compare different bulk densities. Good agreement was obtained between experimental results and model simulations. Model parameters depend on soil type and structure (size distribution and shape of aggregates). As a consequence, the model can be used only to extrapolate D measurements of a given soil to different water content and bulk density of the same soil.

Additional key words : Unsaturated soils, structural porosity, bulk density, texture.

I. INTRODUCTION

La modélisation des transferts d'ions NO_3^- dans le sol, au moins à partir d'une approche déterministe, comporte nécessairement la prise en compte du phénomène de diffusion moléculaire dans la phase aqueuse. L'application des lois de Fick pour décrire ce phénomène dépend de l'estimation d'un paramètre, le coefficient de diffusion apparent D , qui caractérise l'effet du milieu poreux sur le déplacement des ions suivant le gradient de concentration. Ce coefficient est, pour un milieu poreux possédant une porosité de caractéristiques données, fonction de la quantité d'eau remplissant plus ou moins complètement cette porosité. Il varie également avec le volume total des pores et leur morphologie. Pour calculer les flux diffusifs en conditions naturelles, on doit donc connaître la relation entre D et l'humidité du sol d'une part, et ses modifications en fonction des variations de porosité structurale d'autre part, dès lors qu'on ne peut admettre les hypothèses d'homogénéité et de non-déformabilité du milieu poreux. Cette nécessité est d'autant plus impérieuse qu'on étudie des couches superficielles où l'amplitude des variations temporelles de teneur en eau et d'organisation structurale est importante. Elle l'est également dès qu'on veut tenir compte de la variabilité spatiale du phénomène. L'intérêt de pouvoir estimer la valeur de D à partir des caractéristiques du sol aisément mesurables (granulométrie, teneur en eau, densité ou porosité) est alors évident.

Les travaux traitant de la diffusion des solutés dans les sols se sont développés dans les années 60. Les auteurs se sont principalement intéressés aux variations du coefficient de diffusion en fonction des conditions physiques du milieu, tout en notant que la nature du matériau constituait une variable explicative des différences rencontrées au niveau de la valeur du coefficient de diffusion, toutes choses étant égales par ailleurs (WARNCKE & BARBER, 1972; NYE, 1979; BARRACLOUGH & TINKER, 1981; de COCKBORNE & GUENNELON, 1986).

L'effet de la teneur en eau sur le phénomène de diffusion a fait l'objet de nombreux travaux. Certains auteurs ont traité la variation du facteur d'impédance, rapport du coefficient de diffusion dans un milieu sur le coefficient de diffusion dans l'eau, en fonction de l'humidité pondérale (PORTER *et al.*, 1960; ROMKENS & BRUCE, 1964; ROWELL *et al.*, 1967; BARRACLOUGH & TINKER, 1981; PINNER & NYE, 1982), d'autres se sont attachés à la variation du coefficient de diffusion en fonction de l'humidité pondérale ou volumique (PHILLIPS & BROWN, 1965; WARNCKE & BARBER, 1972; SINKA & SINGH, 1977; de COCKBORNE & GUENNELON, 1986). Dans tous les cas, ils ont noté que le paramètre caractéristique de la diffusion croissait avec la teneur en eau et qu'en dessous d'une teneur seuil le phénomène de diffusion devenait négligeable.

L'effet de la densité a également été abordé. PHILLIPS & BROWN (1965) ont montré qu'à humidité pondérale constante, la relation liant le coefficient de diffusion des ions Strontium 89 et Rubidium 86 à la densité passait par un maximum aux environs de $1,3 \text{ g/cm}^3$. WARNCKE & BARBER (1972) ont obtenu le même type de résultats pour les ions Chlorure ($^{36}\text{Cl}^-$) et Zinc ($^{65}\text{Zn}^{+2}$). En revanche, BARRACLOUGH & TINKER (1981) qui ont

étudié la diffusion simultanée d'un Bromure et d'un Nitrate à humidité volumique constante obtiennent une relation facteur d'impédance en fonction de la densité, constamment décroissante.

Ces constatations apparemment contradictoires correspondent en fait à des modalités différentes de combinaison des variations de la densité et de la teneur en eau sur lesquelles nous reviendrons. L'objectif du présent travail était d'étudier de façon systématique l'effet de chacune de ces variables de façon à proposer un moyen d'estimation du coefficient de diffusion en réduisant le nombre de mesures nécessaires.

II. MATÉRIEL ET MÉTHODES

A. Mesure du coefficient de diffusion de l'ion nitrate dans le sol

1. Théorie de la mesure

On met en contact, au temps t_0 , par une surface plane d'aire S connue,

— un milieu poreux contenant un ion de concentration C_0 connue (cellule A),

— avec un milieu identique de même géométrie et exempt de l'ion devant diffuser (cellule B).

Le soluté diffuse alors du milieu concentré vers le milieu de concentration nulle. JOST (1960) a établi dans ces conditions la solution suivante à l'équation de diffusion :

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

avec $x > 0$ cellule B
 $x < 0$ cellule A

On sait que :

$$\frac{d}{dx} \left(\operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) = \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}}$$

Donc pour $x = 0$

$$\left(\frac{\delta c}{\delta x} \right)_{x=0} = - \frac{C_0}{2} \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}}$$

Le flux à travers la surface S est:

$$J_S = - D \frac{\delta c}{\delta x} = \frac{C_0}{2} \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

La quantité diffusée s'exprime :

$$Q_d = S \int_0^t J_s dt = S \frac{C_o}{2} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^t \frac{dt}{\sqrt{t}} \quad (2)$$

Quantité diffusée au temps t:

$$Q_d = SC_o \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

Si l'on multiplie simultanément les deux éléments de cette équation par la longueur L de la cellule, on a :

$$LQ_d = SC_o L \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

La quantité initiale de soluté étant

$$Q_o = SC_o L$$

on a :

$$Q_d L = Q_o \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

Dans ces conditions le coefficient de diffusion s'exprime par :

$$D = \left(\frac{Q_d}{Q_o} \right)^2 \frac{\pi L^2}{t} \quad (3)$$

2. Préparation des échantillons

Les échantillons étudiés ont été prélevés dans des sols de granulométries variées, afin de disperser la gamme de texture (tabl. 1). Ces échantillons de terre ont été séchés à l'air, fracturés, tamisés. Nous avons conservé la fraction tamisée entre 2 et 0,6 mm. Par ailleurs, pour éviter les risques de prolifération microbienne, nous les avons séchés à 105 °C plus de 48 heures et les solutions d'humectation contenaient un inhibiteur biologique (chlorure mercurique : soit 1 µg par litre). L'humectation s'est réalisée de la façon suivante. On dispose dans une boîte à fermeture hermétique une certaine masse d'agrégats, que l'on recouvre de coton hydrophile imbibé d'eau distillée ou d'une solution de nitrate de calcium. L'humidité du coton et le temps de contact sont deux facteurs permettant d'obtenir des humidités variables pour les couples d'échantillons. Après avoir retiré le coton d'humectation, on laisse le matériau

pendant 4 jours dans le récipient hermétiquement clos pour assurer une homogénéisation par redistribution que l'on accélère en mélangeant chaque jour avec précaution pour éviter une rupture mécanique des agrégats. L'humidité des deux échantillons de sol ainsi préparés est mesurée par gravimétrie, et l'on considère qu'ils sont comparables lorsque l'écart en pour cent de teneur en eau est inférieur à 0,5.

TABLEAU 1

Caractéristiques analytiques des échantillons étudiés ($g \cdot g^{-1} \times 100 g$ de masse sèche).

Analytical data of soil materials ($g \cdot g^{-1} \times 100 g$ dry soil).

| | Sol C | Sol M | Sol P | Sol S |
|-------------------------------|----------|----------|-------------------|----------|
| Argile < 0,002 mm | 15,2 | 12,3 | 34,1 | 45,9 |
| Limon fin 0,002-0,020 mm | 30,0 | 24,2 | 38,7 | 31,7 |
| Limon grossier 0,020-0,050 mm | 27,7 | 39,5 | 12,6 | 14,9 |
| Sable fin 0,050-0,500 mm | 26,0 | 11,8 | 12,5 | 2,8 |
| Sable grossier 0,500-2,000 mm | 1,1 | 12,1 | 2,1 | 4,7 |
| Carbone organique % | 0,58 | 0,87 | 1,00 | 0,99 |
| Classe texturale | Limoneux | Limoneux | Limoneux argileux | Argileux |

3. Dispositif expérimental

Ce dispositif expérimental est du même type que celui proposé par PHILLIPS & BROWN (1965). On utilise des cellules cylindriques de 2,4 cm de diamètre intérieur et de 2,0 cm de hauteur intérieure. Ces dimensions évitent un gradient significatif de densité longitudinale. On pèse une certaine quantité fixée de sol, permettant d'atteindre la masse volumique choisie. On introduit le sol dans la cellule en tassant légèrement (fig. 1) et l'on place à la surface du sol une feuille de papier millipore humide de 8 µm de diamètre de pore. On met alors en contact deux cellules remplies de façon identique et dont l'une contient l'ion nitrate. La jonction extérieure est enduite de paraffine et l'on maintient le contact par un serre-joint (fig. 2).

Pour chaque couple de cellule, l'humidité et la densité sont considérées comme homogènes pour des écarts

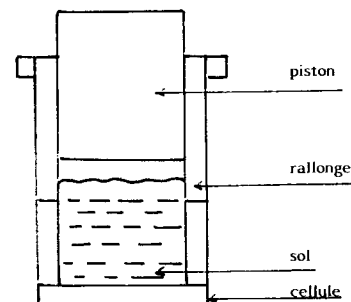


Figure 1
Dispositif de mise en place de l'échantillon.
Sample compaction device.

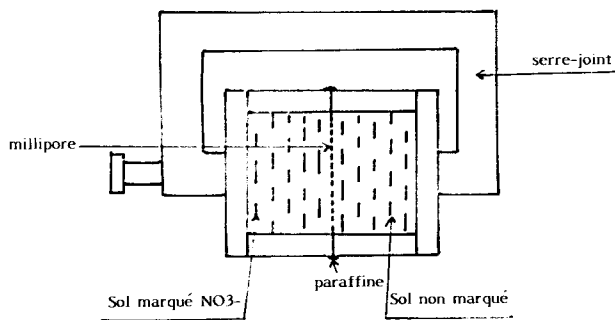


Figure 2
Assemblage des deux cellules de mesure.
Diffusion cell.

relatifs inférieurs respectivement à 1,5 p. 100 et 0,5 p. 100.

4. Méthode de mesure

On a expérimenté dans une gamme de densité apparente sèche ρ_d allant de 0,8 à 1,7 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ pour des teneurs en eau massiques variant de 10 à 36 p. 100. Pour chaque point de mesure, on a effectué 4 répétitions. La température a été maintenue à $20^\circ\text{C} \pm 1$ et le temps de contact a été d'un ordre de grandeur de 24 heures, mais mesuré exactement.

Les mesures de la quantité diffusée Q_d ont été faites sur la cellule initialement exempte de nitrate. La totalité du matériau de celle-ci est placée dans 50 ml d'une solution de sulfate de magnésium à 1 g de magnésium par litre. Après agitation mécanique et centrifugation, la teneur en nitrate est déterminée à l'électrode spécifique.

De la même façon, on mesure la teneur résiduelle du sol sans apport de nitrate et la teneur initiale Q_0 du sol auquel nous avons apporté l'ion nitrate.

B. Détermination de la densité texturale à différentes humidités

En fait, nous réalisons une courbe de retrait du matériau (STENGEL, 1982). Les phénomènes de gonflement et de retrait sont la conséquence de l'hydratation des argiles. Cette variation de volume que l'on peut mesurer affecte la densité texturale du matériau. Pour y avoir accès, on procède de la façon suivante : on part d'un échantillon de sol (agrégat 2,5-5 mm) fortement humecté. Afin de couvrir un domaine important de teneur en eau, on sature près de 100 g d'agrégats sous vide durant 48 heures, dont 2 heures sous vide actif, et après ressuyage à 100 mbar (48 heures), on fractionne cette masse d'agrégats en une trentaine d'échantillons équivalents. Ces échantillons sont alors placés dans une enceinte de déshydratation et périodiquement on en prélève un afin de suivre le dessèchement progressif du sol. Lors du prélèvement, on réalise les mesures suivantes :

- pesée des agrégats humides,
- mesure de la densité des agrégats dans leur état d'humidité par la méthode de densité au pétrole (MONNIER *et al.*, 1973).

— pesée des agrégats après séchage de 24 heures à 105°C .

On dispose alors pour différentes humidités des densités texturales correspondantes et on décrit aussi la courbe de retrait du matériau. Un exemple est donné à la figure 3.

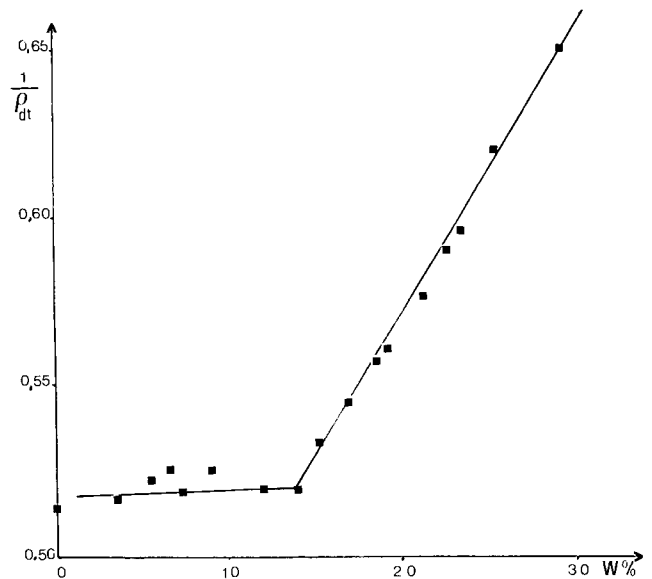


Figure 3
Courbe de retrait du sol P.
 $\frac{1}{\rho_d}$: Volume par unité de masse $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
 W : humidité pondérale $\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \times 100$.
Shrinkage curve of aggregates for soil P.
 $\frac{1}{\rho_d}$: volume per unit mass $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
 W : water content $\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \times 100$.

Lors de l'étude de la diffusion de l'ion nitrate, on a établi la courbe de retrait de chacun des sols considérés, et, de la connaissance de l'humidité pondérale des agrégats contenus dans les cellules de diffusion, on a déduit la densité texturale correspondante.

C. Choix des variables explicatives

1. Teneur en eau

Le phénomène de diffusion d'un soluté se produisant exclusivement dans la phase aqueuse, le coefficient de diffusion dépend en premier lieu de l'importance relative de cette phase aqueuse. Il est donc lié positivement à la teneur en eau volumique, et c'est le plus souvent cette variable qui est retenue comme explicative dans la relation entre D et l'humidité du sol. Si ce choix apparaît totalement justifié dans le cas d'étude de l'effet des variations d'humidité à densité constante, il soulève cependant des difficultés lorsque la densité du matériau varie, soit parce que l'effet des variations de densité est étudié en tant que tel, soit lorsque ces variations d'humidité induisent le gonflement des matériaux contenant une quantité non négligeable de smectites. Dans ce cas, en effet, une même humidité volumique peut correspondre à des potentiels hydriques très différents et par

conséquent à des localisations également différentes de l'eau dans l'espace poral pour des matériaux différents. Ceci peut impliquer des chemins de diffusion très variés en tortuosité et/ou probabilité de continuité.

Par ailleurs, l'interprétation séparée de l'influence de deux variables fonctionnellement liées, comme la densité et la teneur en eau volumique, soulève nécessairement des difficultés, et il apparaît préférable, ne fût-ce que par rapport aux traitements statistiques de retenir deux variables indépendantes.

Aussi, avons-nous choisi de caractériser l'humidité par la teneur en eau massique. S'agissant de l'expression de l'importance volumique de la phase aqueuse, il eût été préférable, théoriquement de choisir l'indice d'eau, rapport entre le volume d'eau et le volume de solide, fréquemment utilisé pour exprimer l'humidité des sols gonflants (SPOSITO & GIRALDEZ, 1976).

A la densité de solide près, les deux expressions sont identiques et la commodité de lecture gagne évidemment au maintien de l'expression en teneur en eau massique, plus facile à mesurer sur un échantillon de laboratoire. La nécessité impérative de l'expression en indice d'eau n'apparaît que pour établir des comparaisons entre échantillons présentant de grandes différences de densité de solide. Ce n'est pas le cas des matériaux étudiés ici, comme le montrent les valeurs suivantes :

| Sols | C | M | P | S |
|----------------|------|------|------|------|
| Densité solide | 2,74 | 2,68 | 2,75 | 2,71 |

2. Porosité

L'étude de l'influence des variations de porosité sur le coefficient de diffusion a consisté, d'un point de vue expérimental, à faire varier la densité d'échantillons de différents matériaux amenés à différentes teneurs en eau massiques. Cette façon de procéder, fréquente, explique que cette variable ait été retenue comme variable explicative des variations de D par différents auteurs (PHILLIPS & BROWN, 1965 ; BARRACLOUGH & TINKER, 1981 ; de COCKBORNE & GUENNELON, 1986), bien que ce soient des caractéristiques de l'espace poral, et en premier lieu la porosité totale, qui en sont les déterminants réels. Dans notre cas, compte-tenu de la préparation des matériaux de remplissage des cellules, les échantillons comportaient deux types de porosité :

— la porosité propre aux agrégats issus du tamisage, éventuellement modifiée par le gonflement au cours de l'humectation. Elle est assimilable à la porosité texturale (STENGEL, 1979 ; FIES & STENGEL, 1981) des matériaux considérés. Elle est peu affectée par le tassement et nous l'avons donc considérée comme constante pour un matériau donné à une teneur en eau donnée. Elle a été estimée par mesure des variations du volume massique en fonction de l'humidité (courbe de retrait, fig. 3).

— la porosité d'assemblage de ces agrégats, c'est-à-dire la porosité structurale n_s de nos échantillons. Elle a été calculée à partir de la densité ρ_d de chacun des échantillons et de la densité des agrégats ρ_{dt} à l'humidité de préparation, par l'équation :

$$n_s = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_{dt}} \quad (4)$$

C'est cette porosité structurale qui a été affectée par le tassement induisant les variations de densité. C'est donc cette variable que nous avons choisie comme descriptive des variations de compacité. Elle traduit, en particulier, l'accroissement des surfaces de contact entre agrégats lorsque la densité d'un échantillon croît à teneur en eau fixée. Dans nos conditions expérimentales où ce sont les agrégats qui ont été humectés, il n'existe pas d'eau libre à leur périphérie. Ceci est d'ailleurs confirmé par les résultats donnés aux tableaux 2 et 3 où dans tous les cas, la porosité texturale n_π est supérieure à l'humidité volumique des agrégats. Donc la porosité interagrégat reste entièrement remplie d'air. Ceci suppose que le compactage n'induit pas de phénomène de consolidation des agrégats, libérant de l'eau qui aurait occupé partiellement la porosité interagrégats. Ainsi la continuité des trajets de diffusion entre agrégats est déterminée par les surfaces de contact qui s'établissent entre ceux-ci lors du compactage.

III. RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION

A. Présentation des résultats expérimentaux

Dans une première étape, l'effet des deux variables expérimentalement imposées par notre protocole a été étudié :

— d'une part par représentation des variations de D en fonction de la teneur en eau massique et de la densité pour respectivement une densité et une humidité constantes. Les figures 4 et 5 sont présentées à titre d'exemples représentatifs. Elles montrent que ces résultats sont en accord avec ceux précédemment cités quant à l'influence de la teneur en eau. Quant à l'influence de la densité, D apparaît croissant dans tout le domaine étudié avec la valeur de ρ_d .

— d'autre part, par une analyse de variance de l'ensemble des résultats soit 73 données pour les 4 sols ayant servi de base à cette étude. Le modèle retenu est un modèle croisé aléatoire ; les résultats figurent au tableau 2. Ils montrent que l'effet des variables expérimentales est significatif dans tous les cas et qu'il existe également un effet significatif de leur interaction pour 3 matériaux sur 4. Ceci implique que le modèle rendant compte de la relation $D(\rho_d, w)$ ne pourra pas être linéaire.

B. Choix d'un modèle empirique

1. Hypothèses de modélisation

L'eau apportée à nos échantillons étant restée entièrement contenue dans les agrégats, nous avons supposé que la diffusion de l'ion NO₃⁻ dans les massifs agrégés était déterminée par les deux phénomènes suivants :

— d'une part, la diffusion à l'intérieur des agrégats. Celle-ci dépend des caractéristiques de la porosité texturale à chaque humidité et du volume de la phase aqueuse qu'elle contient,

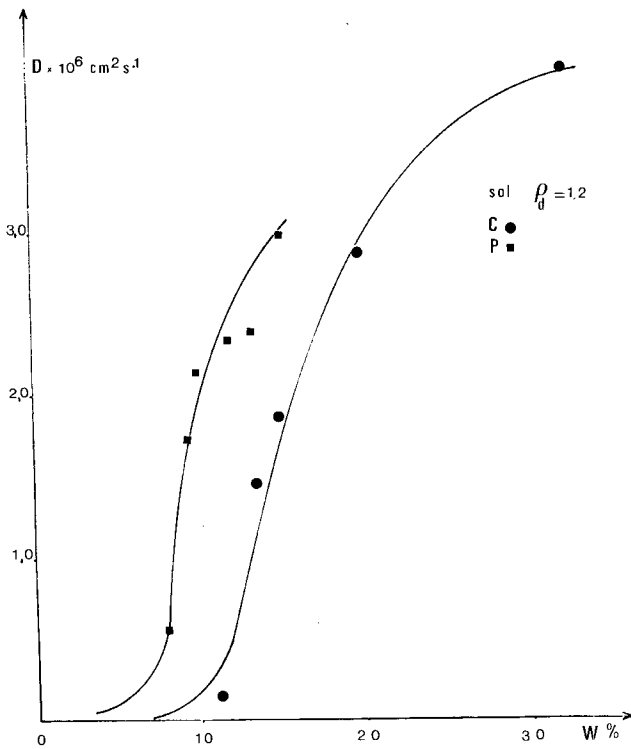


Figure 4
Variation du coefficient de diffusion de l'ion nitrate (D) en fonction de l'humidité pondérale (W) à densité constante.
 NO_3^- diffusion coefficient (D) versus water content (W) for a constant bulk density.

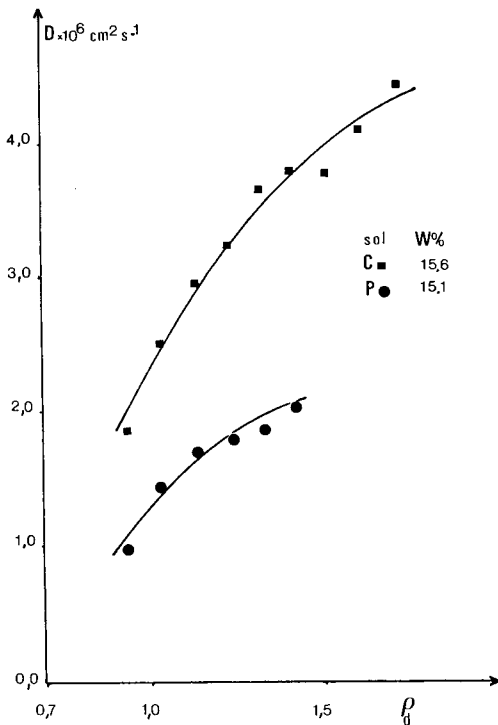


Figure 5
Variation du coefficient de diffusion (D) en fonction de la densité (ρ_d) à humidité constante.
 NO_3^- diffusion coefficient (D) versus bulk density (ρ_d) for a constant water content.

TABLEAU 2

Etude statistique de l'analyse de variance.
Risque de première espèce pour la signification de l'effet variable.
* significatif au seuil de 5 %
** significatif au seuil de 1 %
N : nombre de données
INT. : interaction W et ρ_d .

Analysis of variance : correlation and Fisher variable.
* significant at 5 % level
** significant at 1 % level
N : number of data
INT. : interaction between variable W and ρ_d .

| Matériau | Valeur coeff. de corr. | | Valeur Variable Fischer | | | |
|----------|----------------------------------|--------|----------------------------------|-----------|---------|----|
| | ρ_d g · cm ⁻³ | W % | ρ_d g · cm ⁻³ | W % | INT. | N |
| Sol P | 0,465 | 0,854 | 31,326** | 432,324** | 5,356** | 16 |
| Sol M | 0,469 | 0,751 | 32,171** | 178,026** | 3,023** | 21 |
| Sol S | 0,649 | 0,505 | 57,665** | 152,453** | 0,459 | 12 |
| Sol C | 0,770 | 0,534 | 147,186** | 327,467** | 8,127** | 25 |

— d'autre part, la diffusion entre les agrégats. Cette dernière dépend principalement de la continuité de la phase aqueuse et donc de la probabilité de contact entre les agrégats humides.

Dans ce cadre général, l'influence des variables étudiées a été formalisée comme suit.

2. Influence de la compacité

A partir des hypothèses précédemment exposées, nous avons exprimé les variations de compacité imposées aux massifs d'agrégats par les variations de leur porosité structurale (ou interagrégats) n_s . Nous avons supposé que la probabilité de contact entre agrégats est une fonction décroissante de cette porosité interagrégats, et qu'il existe une valeur seuil n_{s0} au-delà de laquelle la probabilité de contact devient très faible et la diffusion négligeable.

A l'opposé, nous avons admis que, lorsque n_s s'annule, les massifs initialement agrégés deviennent parfaitement continus et homogènes et que leur coefficient de diffusion devient identique à celui des agrégats à la même humidité.

Nous avons alors retenu pour la relation entre D et n_s la forme suivante :

$$D = D_i \left(1 - \frac{n_s}{n_{s0}} \right)^\alpha \quad (5)$$

dans laquelle D_i est le coefficient de diffusion dans l'agrégat et α un paramètre d'ajustement pouvant être interprété comme un paramètre de forme caractérisant l'aire de contact entre les agrégats, sa géométrie et sa relation avec la porosité structurale. Il doit dépendre de la taille et de la forme des agrégats et de leur déformation au cours du compactage.

3. Influence de la teneur en eau

Compte-tenu de l'hypothèse sur la localisation de l'eau, les variations de teneur en eau massique w , ne

peuvent modifier que le coefficient de diffusion D_i propre aux agrégats.

Dans le domaine des faibles teneurs en eau, nous avons admis que la diffusion dans la phase aqueuse devient négligeable en deçà d'une valeur seuil w_o . Outre les arguments physiques favorables à cette hypothèse et concernant l'épaisseur et la continuité des films d'eau retenus avec une forte énergie par la phase solide, les résultats de la figure 4 suggèrent l'existence d'un tel seuil.

Dans le domaine des teneurs élevées, nous supposons que D_i tend vers une valeur limite D_{is} , coefficient de diffusion des agrégats saturés. Finalement, la forme de la relation d'ajustement choisie est très semblable à la précédente :

$$D_i = D_{is} \left(1 - \frac{w_o}{w}\right)^\beta \quad (6)$$

En combinant les deux expressions et en introduisant la valeur du coefficient de diffusion de NO₃⁻ dans l'eau D_o , on aboutit à l'expression suivante :

$$D = \frac{D_{is}}{D_o} D_o \left(1 - \frac{w_o}{w}\right)^\beta \left(1 - \frac{n_s}{n_{so}}\right)^\alpha \quad (7)$$

Dans laquelle $\frac{D_{is}}{D_o}$ est un paramètre d'ajustement, qui en termes physiques, traduit l'effet de la géométrie de la porosité intra-agrégat saturés sur la diffusion.

C. Estimation des paramètres

Le calage de ce modèle empirique requiert l'estimation de cinq paramètres. Son intérêt comme outil d'extrapolation ou d'intrapolation des résultats obtenus par mesures directes dépend de la possibilité d'estimer un nombre suffisant de ces paramètres indépendamment des mesures, et/ou de les considérer comme constants dans différentes conditions.

1. Estimation de n_{so}

La valeur du seuil n_{so} a été estimée, à partir des résultats expérimentaux, de la façon suivante :

— estimation pour chacun des matériaux et chaque humidité d'une densité seuil ρ_{do} par ajustement linéaire de la relation D (ρ_d),

— calcul de n_{so} à partir de ρ_{do} et de la densité des agrégats.

Les résultats figurent au tableau 3.

On constate que l'hypothèse d'unicité de la valeur de n_{so} pour les différents matériaux et humidités apparaît compatible avec les résultats. Les variations de n_{so} sont en effet totalement imputables à la dispersion expérimentale des valeurs de D , dont le coefficient de variation est de l'ordre de 10 p. 100. On peut admettre que dans ces conditions, où la forme et la taille des agrégats varient peu, en tous cas pour les valeurs de n_s élevées (l'effet du compactage étant alors limité), il existe un arrangement-limite également peu variable pour lequel

TABLEAU 3

Estimation des valeurs seuils de porosité structurale.

Threshold values of structural porosity n_{so} : results of estimation.

| Matériau | Teneur en eau W % | Densité texturale ρ_{dt} g · cm ⁻³ | Porosité structurale n_{so} | |
|----------|-------------------------|---|---|-------------------|
| | | | Densité Seuil ρ_{do} g · cm ⁻³ | Seuil n_{so} |
| Sol C | 10,1 | 1,78 | 0,60 ± 0,10 | 0,7 |
| | 13,4 | 1,78 | 0,65 ± 0,06 | 0,6 |
| | 15,6 | 1,78 | 0,60 ± 0,10 | 0,7 |
| Sol M | 11,2 | 1,65 | 0,60 ± 0,20 | 0,6 |
| | 15,0 | 1,65 | 0,74 ± 0,02 | 0,6 |
| | 24,0 | 1,65 | 0,50 ± 0,30 | 0,6 |
| | 28,1 | 1,55 | 0,40 ± 0,20 | 0,7 |
| | 15,0 | 1,86 | 0,60 ± 0,10 | 0,7 |
| Sol P | 20,2 | 1,74 | 0,50 ± 0,10 | 0,7 |
| | 32,4 | 1,48 | 0,40 ± 0,30 | 0,7 |
| Sol S | 23,5 | 1,61 | 0,50 ± 0,30 | 0,7 |
| | 36,8 | 1,36 | 0,50 ± 0,10 | 0,6 |

les aires de contact entre agrégats et donc la diffusion deviennent très faibles. Nous avons retenu pour valeur unique de n_{so} la moyenne des résultats expérimentaux :

$$n_{so} = 0,66 \pm 0,06$$

Afin d'évaluer l'importance de cette hypothèse, et la sensibilité du modèle à l'estimation de n_{so} , nous avons estimé les valeurs de D_i et α pour différentes valeurs de n_{so} , le pas de variation étant l'écart-type de la moyenne calculée précédemment.

Les résultats figurent au tableau 4 pour un matériau. On voit que la variation de n_{so} induit une variation corrélative de α , sans modification significative de la valeur de D_i . L'hypothèse d'unicité de n_{so} , et le manque de précision sur son estimation ne semblent pas représenter une limitation importante pour le calage du modèle.

TABLEAU 4

Etude de l'influence de la valeur seuil de porosité structurale n_{so} sur D_i et α . Matériau Sol C. D_i : coefficient de diffusion dans l'agrégat ($D_i \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$).

Influence of different estimation of n_{so} on estimated values of D_i ($D_i \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) and α . Material C.

| Humidité W % | Paramètres | Valeurs Seuils n_{so} | | |
|-----------------|-------------------------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|
| | | 0,60 | 0,66 | 0,72 |
| 15,6 | $D_i \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ | 4,0 10 ⁻⁶ | 5,0 10 ⁻⁶ | 5,0 10 ⁻⁶ |
| | α | 0,63 | 0,76 | 0,89 |
| 13,4 | $D_i \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ | 4,1 10 ⁻⁶ | 4,2 10 ⁻⁶ | 4,2 10 ⁻⁶ |
| | α | 0,65 | 0,79 | 0,92 |
| 10,1 | $D_i \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ | 3,3 10 ⁻⁶ | 3,3 10 ⁻⁶ | 3,3 10 ⁻⁶ |
| | α | 0,60 | 0,70 | 0,90 |

2. Estimation de w_o

Le coefficient de diffusion dans les agrégats D_i a été estimé à partir de l'équation (5) et ajustement non

linéaire des résultats expérimentaux. Puis, l'ajustement statistique de la relation $D_i(w)$ a conduit à l'estimation du seuil de teneur en eau massique w_o pour chacun des matériaux.

Les résultats sont les suivants :

| Nature de matériaux : | | w_o (g/100 g) |
|-----------------------|-------------------|--------------------|
| C | Limoneux | 4,3 |
| M | Limoneux | 4,8 |
| P | Limoneux-argileux | 3,3 |

Dans le cas du matériau S, nous ne disposons que de deux valeurs du paramètre D_i et l'estimation était impossible.

De la même façon que pour n_{so} , la faible variation de w_o conduit à adopter pour les différents matériaux une valeur unique et nous avons retenu la valeur moyenne des estimations $w_o = 4,10$ p. 100.

Dans ce cas, l'existence d'un seuil unique, indépendant de la nature du matériau, et en particulier de sa texture, apparaît cependant beaucoup moins justifiée physiquement. Le potentiel de l'eau et donc sa localisation dans l'espace poral, la porosité des agrégats et sa géométrie, dépendent, en effet nécessairement pour une teneur en eau donnée, de la composition du matériau.

3. Estimation de α , β , et D_{is}/D_o

L'étude de l'influence des variations de n_{so} a montré que le paramètre α était corrélé à la valeur de n_{so} pour un matériau donné (tabl. 4). La valeur de n_{so} étant fixée, α peut être calculé pour les différents matériaux. Les résultats présentés au tableau 5 montrent qu'à l'exception du sol P, sa variation est faible. Si l'on accepte l'hypothèse que ce terme de l'équation d'ajustement traduit exclusivement l'influence de l'arrangement des agrégats, il est cohérent avec le choix fait précédemment pour n_{so} de retenir une valeur unique de α . Nous avons choisi la valeur moyenne des estimations de α pour la valeur fixée de n_{so} , c'est-à-dire $\alpha = 0,8$. Les paramètres β et D_{is}/D_o prennent alors les valeurs figurant au tableau 6.

TABLEAU 5

Valeurs des paramètres α , β , $\frac{Dis}{Do}$ pour les matériaux étudiés.
 Parameter values for the different soil materials : α , β , $\frac{Dis}{Do}$

| Matériau | α | β | $\frac{Dis}{Do}$ | D_{is} , $cm^2 \text{ sec}^{-1}$ |
|----------|----------|---------|------------------|------------------------------------|
| Sol C | 0,77 | 1,8 | 0,46 | $8,5 \cdot 10^{-6}$ |
| Sol P | 1,00 | 2,4 | 0,39 | $7,2 \cdot 10^{-6}$ |
| Sol M | 0,70 | 3,4 | 0,47 | $8,7 \cdot 10^{-6}$ |
| Sol S | 0,75 | 1,6 | 0,36 | $6,6 \cdot 10^{-6}$ |

Pour un matériau donné, le paramètre β est corrélé à la valeur choisie pour w_o de façon analogue à α vis-à-vis de n_{so} . Mais pour la valeur de w_o fixée, les variations entre matériaux sont de plus grande amplitude. On peut supposer que β exprime l'effet de la constitution du matériau sur la relation $D_i(w)$.

TABLEAU 6

Estimation des paramètres β et $\frac{Dis}{Do}$ ($D_{is} \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$).
 Estimation of parameters β and $\frac{Dis}{Do}$ ($D_{is} \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$).

| Matériau | β | $\frac{Dis}{Do}$ |
|----------|---------|------------------|
| Sol C | 1,8 | 0,47 |
| Sol M | 2,5 | 0,36 |
| Sol P | 3,1 | 0,47 |
| Sol S | 1,5 | 0,36 |

Le nombre de données est insuffisant pour tenter d'analyser statistiquement les variations de β en fonction des caractéristiques analytiques des matériaux étudiés. Notons seulement que β semble croître avec les teneurs en sables totaux.

D. Evaluation statistique du modèle

A partir des valeurs estimées précédemment pour les différents paramètres, nous avons recalculé l'ensemble des valeurs du coefficient de diffusion D et nous avons comparé par régression linéaire les résultats obtenus aux données expérimentales (fig. 6).

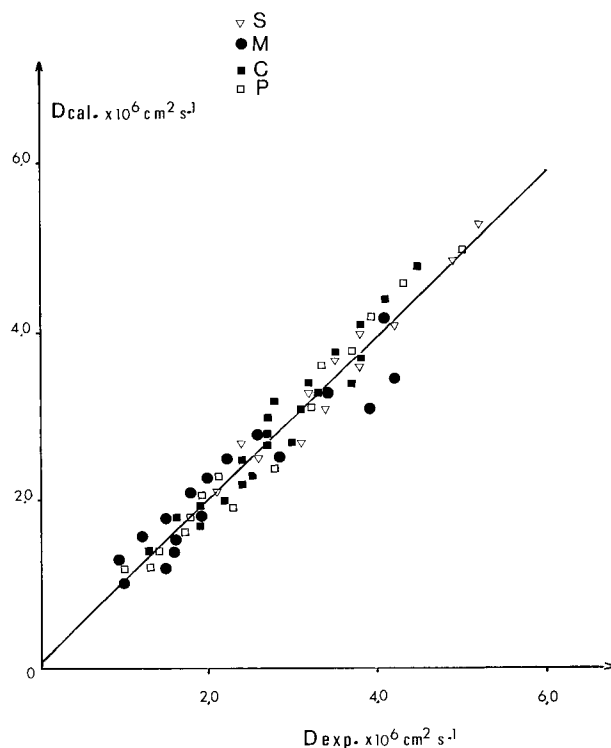


Figure 6

Validation du modèle : D calculé en fonction de D expérimental.
 Model validation : comparison between calculated and measured D values.

L'équation de régression obtenue est la suivante :

$$D_{cal} = 0,97 D_{exp} + 0,08 \quad r^2 = 0,94 \quad nb = 73$$

dans laquelle l'ordonnée à l'origine n'est pas significativement différente de 0, ni la pente significativement différente de 1 pour un seuil de probabilité de (0,0005).

Bien entendu, ce résultat ne constitue en aucune façon une validation des hypothèses et encore moins de la forme du modèle retenu, du fait de l'absence de données indépendantes de celles ayant servi à l'estimation des paramètres. En revanche, il autorise à penser qu'elles sont compatibles avec les variations mesurées du coefficient D et rendent compte de l'ensemble des résultats expérimentaux concernant l'influence de la teneur en eau et de la densité.

IV. DISCUSSION

En se fondant sur ce constat, on peut discuter l'intérêt et les limites d'un tel modèle empirique pour l'étude de la diffusion de NO₃⁻ et plus généralement de solutés non adsorbés par la phase solide.

Quant à l'influence de la porosité, son intérêt principal est de mettre en évidence le rôle de barrière à la diffusion que jouent les pores de grande taille, remplis d'air. Ceci est impossible si l'on retient comme variable explicative la densité ou la porosité totale, en particulier du fait des variations induites par le gonflement. L'expression sous forme de taux de saturation ne permettrait pas quant à elle de séparer le rôle de barrière des pores interagrégats de l'effet de la diminution de teneur en eau. L'avantage de rendre compte des variations de compacité par une relation unique et monotone, indépendante du matériau et de la teneur en eau reste limité par les deux difficultés suivantes :

— Dans le domaine des potentiels hydriques élevés, les pores interagrégats peuvent être plus ou moins complètement occupés par la phase aqueuse. Dans ce cas, il serait nécessaire de compléter le modèle pour rendre compte de l'accroissement de D qui en résulte nécessairement. Le modèle résultant devrait tenir compte des interactions entre les diffusions intra et extra-agrégats sous une forme nécessairement plus complexe que le produit retenu ici pour l'interaction teneur en eau-porosité structurale. Un modèle théorique a été développé par MILLINGTON & SHEARER (1971) cité par NYE (1979).

— La stabilité des paramètres n_{so} et α est liée au protocole expérimental réduisant les variations de la morphologie structurale pour les différents teneurs en eau et entre matériaux distincts. Ils ne peuvent *a priori* être considérés comme invariants pour différents types d'organisations structurales et des modalités de variation de n_s résultant de facteurs autres qu'un compactage mécanique. Il est évidemment exclu d'aborder de façon systématique l'influence de la morphologie structurale. On peut, au mieux, espérer connaître l'amplitude des fluctuations possibles pour n_{so} et α dans des structures très variées. On peut également supposer que la forme de la relation choisie reste valide pour des types de structures assimilables à un empilement d'agrégats telles que celles des couches travaillées de surface. Dans ce cas, l'utilisation du modèle dépendrait d'un calage préalable des paramètres n_{so} et α à partir d'un nombre réduit de résultats expérimentaux, à calculer en fonction de la précision souhaitée.

Au sujet de l'influence de la teneur en eau, il paraît moins hasardeux de tenter d'établir des relations entre w , β , D_{is} et les caractéristiques de constitution des différents matériaux dont on sait qu'elles ont un effet déterminant sur le taux de saturation de la porosité texturale à une humidité donnée (STENGEL, 1984) d'une part et sur la morphologie de l'espace poral textural d'autre part (FIES, 1986). Au sujet du paramètre D_{is} , son interprétation en termes physiques devrait être précisée dans le cadre d'un tel travail complémentaire de modélisation. En effet, dans la forme présentée ici, il a le sens d'un coefficient de diffusion maximal des agrégats, ce qui suppose que ceux-ci sont saturés. Si une telle définition est suffisante pour les matériaux rigides, dans le cas des matériaux gonflants, elle n'est pas univoque puisque l'état saturé peut recouvrir un intervalle important de variation de la teneur en eau et de la porosité. Dans les conditions expérimentales retenues ici, D_{is} ne peut être assimilé à un coefficient de diffusion dans les agrégats saturés à leur état de gonflement maximal puisque les teneurs en eau les plus élevées n'ont pas été choisies pour des valeurs fixées et très proches de 0 du potentiel hydrique.

V. CONCLUSION

A partir d'hypothèses simplificatrices, dans la majorité des cas peu contraignantes, sur la diffusion d'un soluté dans un volume de sol agrégé, il apparaît possible de décrire l'influence de variations simultanées de l'humidité et de la compacité sur le coefficient de diffusion, grâce au choix de variables permettant de séparer les effets de chacun des deux facteurs. Cependant, compte tenu de l'état structural des matériaux étudiés, la validation du modèle proposé doit être entreprise simultanément à l'étude de la variabilité des paramètres, ce qui lui retire son caractère prédictif.

Pour conférer à ce modèle l'aspect prévisionnel, il serait nécessaire de choisir un état de référence (milieu continu) et pour un matériau donné de déterminer d'une part le paramètre exprimant l'effet de la constitution du matériau (β) et d'autre part le coefficient de diffusion dans l'agrégat saturé (D_{is}). Par la suite, les valeurs du coefficient de diffusion (D) pourraient être estimées en fonction de l'état structural et la teneur en eau prévue pour ce matériau.

Il peut également être envisagé la recherche d'une liaison entre les paramètres du modèle avec des caractéristiques intrinsèques du matériau, ceci en l'étendant à un grand nombre de matériaux. Bien que le nombre de données ait été insuffisant, il semblerait que le paramètre β croisse avec la teneur en sables totaux.

Par ailleurs, l'extension de ce modèle à d'autres anions non fixés par la phase solide apparaît totalement cohérent avec les hypothèses retenues.

Reçu le 16 mai 1988.
Accepté le 31 août 1988.

REMERCIEMENTS

Ce travail a bénéficié du soutien financier du Service de la Recherche des Etudes et du Traitement de l'Information sur l'Environnement (S.R.E.T.I.E.) du Ministère de l'Environnement; Programme: Recherche sur les Milieux Physiques; Eau: thème Azote. Contrat SRETIE/4201.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Barraclough P. B., Tinker P. B.**, 1981. The determination of ionic diffusion coefficients in field soils. I. Diffusion coefficient in sieved soils in relation to water content and bulk density. *Journal of Soil Science*, 32, 225-236.
- de Cockborne A. M., Guennelon R.**, 1986. La diffusion de l'ion NO_3 influencée par la structure de l'humidité du sol. *Zeszyty Problemowe Postepow Nauk Rolniczych*, 75-89.
- Fies J. C., Stengel P.**, 1981. Densité texturale des sols naturels. 2. Eléments d'interprétation. *Agronomie*, 1 (8), 659-666.
- Fies J. C.**, 1986. Répartition du volume des pores dans des assemblages argile-squelette à différents états hydriques : étude expérimentale et modélisation. *Zeszyty Problemowe Postepow, Nauk Rolniczych*, 131-149.
- Jost W.**, 1960. *Diffusion in solids, liquids, gases*. Academic Press inc. New York, 1-78.
- Millington R. J., Shearer R. C.**, 1971 in **Nye P. H.**, 1979. Diffusion of ions and uncharged solutes in soils and soil clays. *Advances in Agronomy*, Vol. 31, p. 225-272.
- Monnier G., Stengel P., Fies J. C.**, 1973. Une méthode de mesure de la densité apparente des petits agglomérats terreux. Application à l'analyse des systèmes de porosité du sol. *Ann. agron.*, 24 (5), 533-545.
- Nye P. H.**, 1979. Diffusion of ions and uncharged solutes in soils and soil clays. *Advances in Agronomy*, Vol. 31, p. 225-272.
- Phillips R. E., Brown D. A.**, 1965. Ion diffusion. III. The effect of soil compaction on self diffusion of rubidium 86 and strontium 89. *S.S. Soc. Am. Proc.*, Vol. 29, 657-661.
- Pinner A., Nye P. H.**, 1982. A pulse method for studying effects of dead-end pores, slow equilibration and soil structure on diffusion of solutes in soil. *Journal of Soil Science*, Vol. 33, p. 25-35.
- Porter L. K., Kemper W. D., Jackson R. D., Stewart B. A.**, 1960. Chloride diffusion in soils as influenced by moisture content. *Soil Science Soc. Am. Proc.*, Vol. 24, p. 460-463.
- Romkens M. J., Bruce R. R.**, 1964. Nitrate diffusivity in relation to moisture content of non-absorbing porous media. *Soil Science*, Vol. 98, p. 332-337.
- Rowell D. L., Martin M. W., Nye P. H.**, 1967. The measurement and mechanism of ion diffusion in soils. III. The effect of moisture content and soil solution concentration on the self diffusion of ion in soils. *J. Soil Science*, Vol. 18, n° 2, 204-222.
- Sinka B. K., Singh N. T.**, 1977. Effect of moisture content on diffusion coefficient of chloride ions in tulwal loamy sand. *J. Indian Society of Soil Science*, Vol. 25, n° 1, 74-76.
- Sposito G., Giraldez J. V.**, 1976. Thermodynamic stability and the law of corresponding states in swelling soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, 352-358.
- Stengel P.**, 1979. Utilisation de l'analyse des systèmes de porosité pour la caractérisation de l'état physique du sol *in situ*. *Ann. Agron.*, Vol. 30 (1), 27-49.
- Stengel P.**, 1982. Swelling potential of soil as a criterion of permanent drilling suitability. 9. *Conference ISTRO, Osijek (Yug.) ISTRO, Wageningen*. 131-136.
- Stengel P.**, 1984. Influence des contraintes hydriques et mécaniques sur l'espace poral. Séminaire du Département de Science du Sol, Pech-Rouge (Fra), 1982/10 Paris (FRA) : *Comportement physique et mécanique des sols*, 25-42.
- Warncke D. P., Barber S. A.**, 1972. Diffusion of zinc in soil. I. The influence of soil moisture. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Vol. 36, 39-46.