

MANUELS SCIENTIFIQUES ET TECHNIQUES

# MODÉLISATION MATHÉMATIQUE DES PROCESSUS PÉDOLOGIQUES

H. LAUDELOUT, C. CHEVERRY & R. CALVET

avec la collaboration de

Chantal GASCUEL-ODOUX, P. BOIVIN & C. WALTER



**A** Editions  
CTES



**MODÉLISATION MATHÉMATIQUE  
DES PROCESSUS PÉDOLOGIQUES**

**H. LAUDELOUT<sup>1</sup>, C. CHEVERRY<sup>2</sup> & R. CALVET<sup>3</sup>**

avec la collaboration de

**Chantal GASCUEL-ODOUX<sup>2</sup>, P. BOVIN<sup>4</sup> & C. WALTER<sup>2</sup>**

- <sup>1</sup> Université Catholique de Louvain (UCL), Louvain-la-Neuve, Belgique  
<sup>2</sup> École Nationale Supérieure Agronomique (ENSA), Rennes, France  
<sup>3</sup> Institut National Agronomique (INA), Paris, France  
<sup>4</sup> Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer (ORSTOM), Dakar, Sénégal
-

Cet ouvrage a été réalisé grâce au concours du programme STD-2 de l'Union Européenne (Contrat TS2-0108-F : "La salure des sols du Maghreb").

Les auteurs tiennent à remercier les responsables de ce programme et, en particulier, M. CATIZZONE.

Ils remercient également le Professeur B. SOUDI (Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II, Département des Sciences du Sol) et le Professeur M. ETTALIBI, Éditeur en Chef d'Actes Éditions d'avoir contribué à la correction du document.

La photographie de la couverture est l'œuvre de Mme Micheline LAUDELOUT.

© **Actes Éditions, Rabat, 1994**

**Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II**  
**B.P. 6202-Instituts, 10 101 RABAT (Maroc)**  
**Télex AGROVET 368 78 M**  
**Fax (212) (07) 77 81 35 ou 77 81 77**  
**Tél. (212) (07) 77 43 51**

**Dépôt légal : 398/1994**

**ISBN : 9981-801-07-0**

**Tous droits de reproduction et de traduction réservés**

## SOMMAIRE

<b>Préfaces</b>	7
<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	9
<b>Chapitre 1. BILAN DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DU SOL</b>	11
1. Introduction	11
2. Analyse du problème	11
3. Algorithme pour la solution	12
4. Programmation	16
5. Simulation et validation	20
6. Conseils de prudence	26
<b>Chapitre 2. PROPAGATION DE LA CHALEUR DANS LE SOL</b>	29
1. Analyse du problème	29
2. Algorithme pour la solution du problème	31
3. Programmation de la solution	41
4. Simulation et validation	44
<b>Chapitre 3. AÉRATION DU SOL</b>	49
1. Analyse du problème	49
2. Algorithme pour la solution du problème	53
3. Programmation de la solution	61
4. Simulation et validation	64
5. Exemple d'un autre langage	68
<b>Chapitre 4. ÉCHANGE IONIQUE</b>	73
1. Introduction	73
2. Analyse du problème	74
3. Algorithme pour la solution du problème	79
4. Programmation de l'algorithme	80
5. Validation du modèle	85
6. Exemple d'un autre langage : le FORTRAN	85

<b>Chapitre 5. SPÉCIATION DE LA SOLUTION DU SOL</b>	<b>89</b>
1. Introduction	89
2. Analyse du problème	89
3. Algorithme pour la solution du problème	90
4. Programmation de l'algorithme	94
5. Validation	105
<b>Chapitre 6. MOUVEMENT DES SOLUTÉS DANS LES SOLS</b>	<b>109</b>
1. Introduction	109
2. Transport convectif à travers un milieu poreux saturé	110
3. Algorithme pour la solution du problème	114
4. Programmation des algorithmes	127
5. Adsorption, biodégradation, volatilisation et mouvement des produits phytosanitaires dans le sol	149
6. Comparaison des solutions analytiques et numériques	165
ANNEXE I (Chapitre 6)	177
<b>Chapitre 7. MODÉLISATION DE LA MINÉRALISATION ET DE LA NITRIFICATION</b>	<b>183</b>
1. Introduction	183
2. Analyse du problème	183
3. Recherche d'un algorithme	195
4. Programmation de la solution	199
5. Validation du modèle	214
<b>Chapitre 8. ÉLÉMENTS DE GÉOSTATISTIQUE</b>	<b>217</b>
1. Introduction	217
2. Structure spatiale	218
3. Estimation spatiale et sa variance	234
4. Conclusion	245
<b>Chapitre 9. SYSTÈMES EXPERTS EN SCIENCE DU SOL</b>	<b>249</b>
1. Introduction	249
2. Outils	252
3. Conclusion	253
<b>Table des matières</b>	<b>255</b>
<b>Liste des figures, programmes et tableaux</b>	<b>259</b>

## PRÉFACE

Le mouvement des sels et des pesticides, le transfert des gaz et de la chaleur dans le sol, l'évolution de la matière organique du sol, la lixiviation des nitrates, l'échange ionique,...constituent les principaux aspects des Sciences du sol qui nécessitent l'emploi de l'outil informatique pour la modélisation.

Le but de cet ouvrage, qui fera certainement date, est de fournir, à tous ceux qui s'intéressent à ce domaine, et notamment aux étudiants et chercheurs des institutions d'enseignement supérieur et/ou de recherche agronomique, une liste d'exemples destinés à les familiariser avec l'outil informatique pour la modélisation des processus pédologiques. En fait, le but souhaité est de fournir, en particulier aux jeunes chercheurs, une base de travail devenue indispensable et, en même temps, une "boîte à outils" pour leur permettre de répondre aux questions que se pose l'agronome méditerranéen ou d'ailleurs.

Par souci de clarté, les auteurs ont décomposé la modélisation mathématique des processus pédologiques (7 chapitres) en quatre étapes: analyse du problème, recherche d'un algorithme pour la solution du problème, programmation en BASIC ou en FORTRAN de cet algorithme, simulation et/ou validation des programmes. Les deux derniers chapitres sont consacrés à la géostatistique et aux systèmes experts en Sciences du Sol. Le lecteur trouvera en fin de chaque chapitre une bibliographie.

Cet ouvrage a été rédigé dans le cadre du Projet CEE STD 108F "Salure des sols du Maghreb". D'ailleurs, les auteurs n'ont pas hésité à y intégrer des exemples puisés dans les travaux réalisés au Maroc au cours du dernier quart de siècle, et notamment en matière de mouvements des sels.

Ceci est une confirmation, si besoin est, de l'excellence des collaborations scientifiques initiées depuis 1968 par le Professeur H. LAUDELOUT entre l'Université de Louvain La Neuve (Belgique) et l'Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II (Rabat) et qui ont permis la création du Département des Sciences du Sol à l'Institut. Le Professeur H. LAUDELOUT a également joué un rôle capital dans le développement de collaborations multilatérales comme dans le cas du Projet "Salure des sols du Maghreb" qui implique un autre partenaire particulièrement dynamique, le Professeur C. CHEVERRY de l'École Nationale Supérieure Agronomique de Rennes, mais également d'autres partenaires Maghrébins.

L'ouvrage que j'ai le privilège de présenter est l'œuvre de trois auteurs H. LAUDELOUT, Professeur Émérite (Belgique), C. CHEVERRY, Professeur (ENSA de Rennes) et R. CALVET, Professeur à l'Institut National Agronomique de Paris. À sa rédaction, ont collaboré Mme C. GASCUEL-ODOUX (ENSA de Rennes), P. BOIVIN (ORSTOM, Dakar, Sénégal) et C. WALTER (ENSA de Rennes).

Ceci prouve non seulement la complémentarité des équipes mais surtout l'esprit de collaboration qui a régné et le souci de mettre à la disposition de tous les étudiants, enseignants-chercheurs et spécialistes de la région, voire même d'ailleurs, l'outil nécessaire pour développer les Sciences du Sol.

**Dr M'. SEDRATI,**  
**Directeur de l'Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II**

## PRÉFACE

Cet ouvrage est le fruit d'une collaboration de huit années entre des équipes de Sciences du Sol de cinq pays différents : l'Algérie, la Belgique, la France, le Maroc, et plus récemment la Tunisie. Il a été réalisé dans le cadre d'un projet CEE-STD2 (Sciences et Technologies du Vivant pour les Pays en voie de Développement). Nous remercions vivement le Dr. CATIZZONE, l'un des animateurs de ces programmes STD, pour son soutien fidèle et efficace à cette entreprise.

Le développement durable des périmètres irrigués constitue un enjeu majeur pour les trois pays du Maghreb. Les risques d'une dégradation grave de la fertilité des sols de ces périmètres sous l'influence des processus de salinisation et de sodisation y sont en effet réels. Il était donc logique que les travaux de modélisation développés dans l'ouvrage que j'ai le plaisir de présenter ici aient d'abord pour "toile de fond" les mécanismes de transfert des solutés, d'échange ionique, de spéciation de la solution du sol, qui sont les mécanismes clefs des processus évoqués.

Mais les rubriques traitées dans cet ouvrage dépassent de loin le seul cadre de ces processus et de la mise en valeur des sols du Maghreb. La Science du Sol moderne, tout en restant fidèle à ses traditions naturalistes, doit se fixer comme objectif la modélisation des divers flux traversant le Sol et plus généralement la modélisation du comportement physico-chimique et biologique de ce milieu complexe. Cet ouvrage est une tentative en ce sens.

Cet ouvrage doit beaucoup à la ténacité du Professeur LAUDELOUT, Professeur Émérite à l'Université de Louvain La Neuve (Belgique). Ce précurseur en matière de physico-chimie et de biologie appliquées au sol nous livre ici son immense expérience, acquise dans des régions du monde très diverses. Ce livre est d'abord son œuvre.

Le fait que cette entreprise ait été couronnée de succès tient également au dynamisme et à la qualité de l'équipe de Science du Sol de l'Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II de Rabat (B. SOUDI, M. STITOU, M. BADRAOUI et leurs collaborateurs). Ce n'est pas du tout un hasard si l'édition de cet ouvrage a été confiée à "Actes Éditions", le service spécialisé de cet Institut, dirigé avec beaucoup de dévouement et de compétence par le Professeur M. ETTALIBI : c'est la reconnaissance du rôle éminent joué par les équipes marocaines dans la réussite de ce projet collectif.

Je me réjouis enfin de la participation de deux Écoles françaises d'Agronomie, l'Institut National Agronomique de Paris-Grignon et l'École Nationale Supérieure Agronomique de Rennes, à la réalisation de cet ouvrage, par le biais des équipes respectivement dirigées par R. CALVET et C. CHEVERRY.

Cet ouvrage collectif, symbole d'une collaboration réussie entre des pays très divers, constituera un outil précieux pour les étudiants, les enseignants et les ingénieurs désireux de se familiariser avec les procédures informatiques de simulation appliquées aux problèmes de Science du Sol

**Pierre THIVEND**  
**Directeur de l'École Nationale Supérieure Agronomique**  
**de Rennes (France)**



## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le but de ce document est de fournir aux élèves, étudiants et chercheurs des institutions d'enseignement supérieur ou de recherche agronomique une liste d'exemples destinés à les familiariser avec l'outil informatique pour la modélisation de processus pédologiques.

Nous avons supposé que le lecteur avait une connaissance élémentaire du BASIC et nous tentons de l'amener à une connaissance passive du FORTRAN.

Nous avons également supposé que ses connaissances en Science du sol sont suffisantes pour lui permettre de comprendre, sans effort, l'analyse des processus étudiés et surtout de les placer dans un cadre plus général.

Nous avons supposé, sans grand risque d'erreur, que ses connaissances en analyse numérique étaient nulles et tenté de l'introduire à ce sujet sans trop d'effort ni de rigueur.

Dans les trois premiers chapitres, nous introduisons progressivement les méthodes numériques en les appliquant tout d'abord à une formulation très simple de l'évolution de la teneur en matière organique du sol dont il existe une solution analytique qui peut être comparée à la solution numérique. Ensuite, la nécessité d'une solution numérique est démontrée pour la description des phénomènes de transfert de chaleur ou de gaz dans les sols, pour lesquels il existe des solutions analytiques pour des conditions initiales ou aux frontières qui ne sont pas suffisamment réalistes.

Dans ces chapitres comme dans ceux qui suivront, l'étude de la modélisation d'un processus pédologique sera décomposée en quatre étapes:

1. Une analyse du problème tel qu'il se pose en Science du sol mais en la présentant d'une façon qui permet l'élaboration du point 2.
2. La recherche d'un algorithme pour la solution du problème.
3. Des exemples de programmation en BASIC ou en FORTRAN de cet algorithme.
4. Des exemples de simulation et/ou de validation de ces programmes.

Une bibliographie de quelques titres utiles pour le sujet traité ou l'approche utilisée.

Le choix des exemples est évidemment quelque peu arbitraire. On remarque la rareté des exemples relevant du mouvement ou de la thermodynamique de l'eau du sol. Ce sujet a été couvert dans le manuel de Campbell dont le but était identique au nôtre mais qui se limitait à la physique du sol.

Tous les programmes peuvent être exécutés sur un IBM-PC ou compatible sous MS-DOS, les programmes en BASIC sont écrits en BASIC-étendu (BASICA-IBM) et peuvent donc être exécutés sous le QBASIC fourni avec le DOS 5, à condition d'avoir été sauves sous forme ASCII, ceux en FORTRAN en Microsoft FORTRAN IV.

Ce travail n'est pas l'œuvre d'informaticiens professionnels, ces derniers diront que cela se remarque. Il représente un outil de travail au service d'une recherche qui doit le modifier constamment et se préoccuper assez peu de mesurer son niveau de performance.

L'espoir des auteurs de ce manuel est de fournir aux jeunes chercheurs un outil de travail utilisable à la fois pour la familiarisation avec cette technique devenue indispensable et en même temps une "boîte à outils" suffisamment diversifiés pour leur permettre de faire face à un nombre suffisant de questions que se pose l'agronome méditerranéen dans la description quantitative des problèmes de Science du sol qu'il étudie.

Enfin et peut-être surtout, l'espoir est de montrer que la solution de problèmes difficiles peut être approchée par un travail de programmation assez modeste avec des résultats supérieurs à ce que pourrait donner l'emploi de tableurs, quelle que soit l'utilité de ces derniers dans d'autres domaines.

Nous sommes tentés d'ajouter qu'au-delà de l'utilité pratique de la programmation, cette démarche représente un effort intellectuel extrêmement gratifiant comme le démontre le délicieux petit livre récent de Lévy (1992) au titre révélateur: "*De la programmation considérée comme un des Beaux-Arts*".

## **BIBLIOGRAPHIE**

Campbell G.S. (1985) Soil physics with BASIC. Transport models for soil-plant systems. Elsevier ed.

Levy P. (1992) De la programmation considérée comme un des beaux-arts. Éditions La Découverte, Paris.

## CHAPITRE 1

# BILAN DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DU SOL

## 1. INTRODUCTION

Nous avons pris comme titre celui de l'article déjà ancien de Hénin & Dupuis (1945). D'après ces auteurs, à cette époque déjà: "on assiste depuis quelques dizaines d'années à une modification radicale du système d'exploitation... L'exploitation s'oriente presque exclusivement vers la production végétale, tandis que le bétail -donc le fumier- disparaît presque totalement".

Le problème n'est donc pas neuf et l'analyse qui en a été faite par Hénin représente sans aucun doute l'une des premières tentatives de modélisation mathématique de la dynamique de la matière organique du sol, dont nous présenterons des versions modernes dans l'avant dernier chapitre de ce manuel, car le problème de la dynamique de la matière organique du sol est toujours avec nous, pour les mêmes raisons que celles présentées par Hénin et Dupuis, il y a quarante-cinq ans.

## 2. ANALYSE DU PROBLÈME

Une première analyse du problème peut se faire d'une façon extrêmement simple: pour que le niveau de matière organique d'un sol reste constant il faut que, par unité de temps, la quantité qui se forme compense la quantité qui se détruit par minéralisation.

Comment transformer cette lapalissade en une expression plus quantitative? On peut supposer qu'il se détruit d'autant plus de matière organique par unité de temps que sa concentration dans le sol est plus élevée. Par concentration, on entendra soit pour cent de N dans le sol, soit kg de C ou de N par ha dans la couche arable etc... on utilisera pour cette concentration le symbole N.

Cette hypothèse se traduit par : 
$$\frac{dN}{dt} = -kN \quad (1)$$

où t est le temps et k une constante.

En ce qui concerne la formation de matière organique à partir des résidus végétaux incorporés au sol et dans une moindre mesure de l'activité des chimiosynthétiques, on peut supposer qu'elle se fait à une vitesse constante; soit A, la valeur de cette vitesse.

En d'autres mots, par année, une fraction constante de l'apport de matière végétale se transformera en humus. Cette fraction constante a été appelée par Hénin le "coefficient isohumique".

En rassemblant la traduction mathématique des deux hypothèses, on a :

$$\frac{dN}{dt} = -kN + A \quad (2)$$

Il est caractéristique que la traduction mathématique de raisonnements débutant par : "tout se passe comme si, toute chose égale par ailleurs, ..." aboutisse à une équation différentielle ou à une équation aux dérivées partielles. Si l'on désire confronter l'hypothèse aux observations, il ne sera pas possible de mesurer les vitesses mais les quantités produites ou disparues pendant un temps fini, on devra donc disposer de la solution de l'équation différentielle.

### 3. ALGORITHME POUR LA SOLUTION

#### 3.1. Méthode analytique

Dans le cas qui nous occupe, l'algorithme est particulièrement simple. Rappelons tout d'abord la définition et l'étymologie du mot algorithme où il ne faut pas chercher une racine grecque mais la transcription du nom d'un mathématicien persan : ABU JA'FAR MOHAMMED IBN MÛSÂ AL-KHOWÂRISMI (9ème siècle) qui vivait dans la ville de Khowârism (Khiva ou Chiva en Ouzbékistan) dont l'œuvre principale est "Kitab al-jabr wa al-muqabala" un titre qui a donné deux mots à la langue française : algèbre et cabale.

La définition actuelle d'algorithme est un ensemble fini de règles ou de recettes ou une séquence d'opérations parfaitement définies permettant de résoudre un type donné de problème.

La solution du problème qui vient d'être posé peut se faire en utilisant les méthodes classiques de l'analyse ou "*algorithmus infinitesimalis*". Compte tenu des conditions initiales du problème : au temps  $t = 0$  on a  $N = N_0$  la solution de l'équation différentielle est :

$$N = \frac{A}{k} + \left( N_0 - \frac{A}{k} \right) e^{-kt} \quad (3)$$

Lorsque l'état stationnaire est atteint on a :

$$\frac{dN}{dt} = 0 \quad \text{et} \quad N = N_{\infty} = \text{constante} \quad (4)$$

$$N_{\infty} = \frac{A}{k} \quad (5)$$

d'où pour l'équation (3) :

$$\frac{N - N_{\infty}}{N_0 - N_{\infty}} = e^{-kt} \quad (6)$$

Comme on dispose évidemment de la valeur  $N_0$ , si l'on connaît la valeur de  $k$  on pourra calculer après combien d'années la teneur  $N$  ne différera plus de sa valeur asymptotique  $N_\infty$  que d'une quantité négligeable.

La dynamique de la matière organique du sol est donc régie par 3 paramètres  $N_\infty$ ,  $A$  et  $k$  dont deux seulement doivent être connus puisqu'ils sont reliés par la relation (5).

S'il est relativement facile d'estimer l'apport total  $Q$  de matière végétale en tonnes.  $ha^{-1}$ .  $an^{-1}$ , il est indispensable de connaître son coefficient de transformation en matière organique du sol, (coefficient isohumique  $\alpha$ ). On a ainsi :

$$k N_\infty = Q \alpha \quad (7)$$

où  $Q$  est connu et  $\alpha$  peut être déduit de la connaissance de  $k$  et de  $N_\infty$ . Nous reviendrons sur ces considérations dans la section consacrée à la validation.

### 3.2. Méthode numérique

L'hypothèse sur la dynamique de la transformation de la matière organique du sol s'est traduite par une équation différentielle (équation 2) dont la solution correspondant à la condition initiale est donnée par les équations (3) et (6).

Une solution numérique est donc inutile mais il est intéressant d'étudier pour ce cas la méthode numérique la plus simple qui soit pour la résolution d'une équation différentielle (la méthode d'Euler) et de la comparer à la solution analytique.

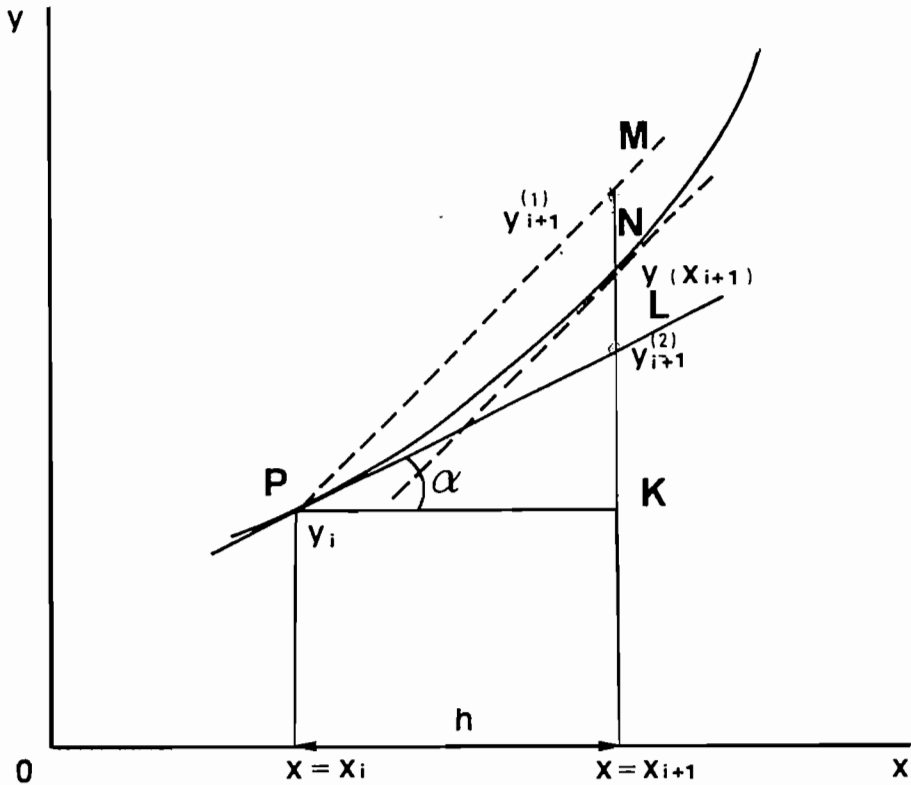
L'équation (2) montre que pour chaque valeur du temps  $t$ , on dispose de la valeur de la tangente à la courbe  $N(t)$  qui représente l'évolution de la teneur en matière organique en fonction du temps.

Comme le montre la figure 1, si on a la valeur  $N_i$  de  $N$  au temps  $t_i$ , une approximation de la valeur  $N_{i+1}$  au temps  $t_{i+1} = t_i + h$  sera donnée par :

$$N_{i+1} = N_i + h \operatorname{tg} \alpha = N_i + h \left( \frac{dN}{dt} \right)_i \quad (8)$$

On peut ainsi de proche en proche calculer les valeurs de  $N$  au temps  $t = h$ ,  $t = 2h$  .....  $t = nh$  où  $nh$  représente l'intervalle de temps considéré partagé en  $n$  parties égales  $h$ . Le "pas d'intégration" est dit avoir la valeur  $h$ .

Il est clair intuitivement que, pour des fonctions continues comme celles qui nous occuperont exclusivement, plus le pas d'intégration est petit et meilleure sera l'approximation de  $N_{i+1}$  à partir de la valeur  $N_i$ . Comme la valeur de



**Figure 1. Illustration de la méthode d'Euler avec une ou deux évaluations de la dérivée pour l'intervalle  $h = x_{i+1} - x_i$**

On voit que la tangente à la courbe en P donne (pour le cas de figure) une sous-estimation de  $y(x_{i+1})$ , lorsqu'elle est calculée en N et utilisée pour le calcul à partir du point P (PM est parallèle à la tangente en N) on obtient une surestimation. La moyenne des deux estimations est donc plus proche de  $y(x_{i+1})$

$N_0$  est connue, l'algorithme est défini et se limite au calcul d'un nombre fini de valeurs à la fin de chaque pas d'intégration.

On peut tenter de se faire une idée de l'erreur commise sur l'estimation de  $N_{i+1}$  à partir de  $N_i$  par le raisonnement suivant : en comparant la méthode d'Euler, avec le développement en série au point  $t_i$  de la fonction  $N(t)$ , on a :

$$N(t_{i+1}) = N(t_i + h) = N(t_i) + h N'(t_i) + \left(\frac{h^2}{2}\right) N''(t_i) + \dots \quad (9)$$

On voit que si l'on se limite aux deux premiers termes du membre de droite, on commet une erreur  $O(h^2)$  puisque :

$$N(t_i + h) = N(t_i) + h N'(t_i) + O(h^2) \quad (10)$$

où  $O(h^2)$  signifie "des termes d'ordre  $h^2$  et donc si  $h$  est de l'ordre du dixième,  $O(h^2)$  sera de l'ordre du centième en négligeant les infiniment petits d'ordre supérieur.

Une estimation plus précise de cette erreur peut se faire de la façon suivante: Le terme en  $h^2$  qui a été négligé vaut:

$$\frac{h^2}{2} N''(t) \quad (11)$$

$$\text{et puisque } N'(t) = A - kN(t) \quad (12)$$

$$N''(t) = \frac{-k dN(t)}{dt} = -k(A - kN(t)) = k^2(N(t) - N_\infty) \quad (13)$$

D'après la relation (4), l'erreur est ainsi donnée par :

$$\Delta = \frac{h^2 k^2}{2} \cdot (N(\varepsilon) - N_\infty) \quad (14)$$

$\varepsilon$  étant compris dans l'intervalle  $t_i, t_{i+1}$

Le produit  $hk$  est une grandeur sans dimensions, si le pas d'intégration vaut un dixième d'année le produit  $(hk)^2$  vaudra donc  $10^{-4}$  si  $k$  est de l'ordre de  $0.1 \text{ année}^{-1}$  et si  $N(\varepsilon)$  est proche de  $N_\infty$ , les choses iront encore mieux.

Il est évident que cette méthode est susceptible d'une propagation de l'erreur dans les calculs successifs ; puisque la tangente en un point donné est une fonction de  $N$ , une erreur commise sur le calcul de  $N$  au temps  $t_i$  se répercutera sur le calcul de  $N$  au temps  $t_{i+1}$  et ainsi de suite.

Puisque la méthode de calcul est simple, l'élimination de la propagation de l'erreur l'est également. En effet, la méthode d'Euler peut être améliorée de façon à éviter que les valeurs calculées de proche en proche pour la dérivée s'écartent de plus en plus de la vraie valeur, ce qui sera inévitablement le cas, quelle que soit la petitesse de  $h$  si la courbure de la courbe intégrale reste constante (Figure 1).

On y remédie en calculant la dérivée à la fin de chaque intervalle  $h$  et en faisant la moyenne de cette valeur et de celle du début de l'intervalle soit pour le premier intervalle:

$$N_1 = N_0 + h \left( \frac{dN}{dt} \right)_0 \quad (15)$$

Cette valeur de  $N_1$  est substituée dans l'équation (2) ce qui donne une nouvelle valeur de  $dN/dt$  à la fin du premier intervalle de temps soit  $(dN/dt)_1$ .

On trouve alors l'accroissement de  $N$  soit  $\Delta N$  en multipliant  $h$  par la moyenne des deux dérivées au début et à la fin de l'intervalle.

$$N = \frac{\left(\frac{dN}{dt}\right)_0 + \left(\frac{dN}{dt}\right)_1}{2} \cdot h \quad (16)$$

On obtient ainsi  $N_2 = N_1 + \Delta N$  et l'on utilise  $N_2$  pour le calcul de  $(dN/dt)$  à la fin du second intervalle et ainsi de suite.

#### 4. PROGRAMMATION

Le programme 1 en BASIC, transcrit ci-après, calcule l'évolution du taux de matière organique exprimé en kg d'azote organique par Ha en fonction du temps. On a admis une masse volumique de  $1.5 \text{ Tonne} \cdot \text{m}^{-3}$  pour le sol, 0.2 m pour l'épaisseur de la couche arable, 10 tonnes d'apport de matière végétale par Ha et par an et un coefficient isohumique de 40%.

La teneur initiale du sol sera évidemment imposée, on a pris pour l'exemple 1.5 pour mille d'N soit 4 500 kg d'N organique par Ha.

L'apport brut d'azote organique par la matière végétale sur la base de 10 tonnes par Ha et par an sous forme de racines, pailles, chaumes, engrais vert, fumier, compost est supposé correspondre à 500 kg d'azote organique par Ha par an. Si le coefficient isohumique est posé égal à 0.4 on a donc une synthèse A dans l'équation (2) de 200 kg par Ha et par an de matière organique du sol exprimée en N. Ces données sont reprises à la ligne 50 du programme. Elles sont donc susceptibles d'être modifiées après chaque exécution et le programme qui est interprété et non compilé est immédiatement relancé.

Les résultats du calcul, suivant les 5 méthodes décrites ci-dessus année par année pendant 50 ans, sont placés dans une matrice de 50 lignes et 6 colonnes.

Les symboles sont:

$N_0 = N_0$ ,  $N_I = N_\infty$

CH = coefficient isohumique

A = apport de matière végétale brute

AP = synthèse annuelle de matière organique

K = k

Les unités sont:

N = tonne d'azote par Ha dans la couche arable (0-20 cm)

k = année<sup>-1</sup>



Un exemple de sortie (Tableau 1) est présenté immédiatement après le programme pour une durée de 40 ans à partir d'une teneur initiale en azote de 1.5‰, une synthèse de 200 kg par Ha et par an d'azote humique et un coefficient de décomposition de  $0.07 \text{ année}^{-1}$  soit 10 ans pour la demi-vie de l'excès de matière organique par rapport à la teneur à l'équilibre.

La comparaison des résultats des solutions numériques avec la solution analytique montre l'effet de la diminution de la valeur du pas d'intégration ou de l'évaluation de la dérivée à chaque extrémité de ce pas. Pour permettre une comparaison plus précise de ces effets, nous avons présenté les résultats pour les dix premières années avec une surabondance de chiffres significatifs (Tableau 2).

**Programme 1. Calcul de la dynamique de la matière organique du sol suivant le modèle de Hénin**

```

10 REM Calcul de la dynamique de la matière organique
11 REM du sol suivant le modèle de HÉNIN (1945)
20 DIM N(50,6)
30 REM Lecture des paramètres
40 READ N0, A, CH, K
50 DATA 4.50 ,0.50, 0.40, 0.07
60 NI = CH*A/K : DI = N0 - NI : AP = CH * A
70 N(0,1) = 0 : FOR I = 2 TO 6 : N(0,I) = N0 : NEXT
71 WIDTH "LPT1:",80
72 PRINT USING "Teneur initiale (Tonnes N /Ha): ##.##";N0
73 PRINT USING "Teneur finale (Tonnes N/Ha): ##.##";NI
74 PRINT USING " Apport brut annuel (idem): ##.##";A
75 PRINT USING " Coefficient isohumique: ##.##";CH
76 PRINT USING "Taux de décomposition (Année-1): ##.##";K
77 PRINT
80 REM Solution analytique
90 FOR I = 1 TO 40
100 N(I,1) = I
110 N(I,2) = NI + DI * EXP(-K*I)
120 NEXT I
130 REM Solution numérique avec pas d'une année
140 H = 1
160 FOR I = 1 TO 40
170 N(I,3) = N((I-1),3) + H*(AP - K * N((I-1),3))
180 NEXT I
190 REM Solution numérique avec pas d'un an
191 REM Évaluation de la dérivée à chaque extrémité du pas

```

```

210 FOR I = 1 TO 40
220 D1 = AP - K * N((I-1),4)
230 N(I,4) = N((I-1),4) + D1 * H
240 D2 = AP - K * N(I,4)
250 D = ( D1 + D2) / 2
260 N(I,4) = N((I-1),4) + D * H
270 NEXT I
280 REM Solution numérique avec pas de 0.1 an
290 H = .1 : IP = 1/H :Z1 = N0
300 FOR I = 1 TO 40
310 IC = 0
320 REM Initialisation du compteur de pas d'intégration
330 D1 = AP - K* Z1
340 Z2 = Z1 + H * (AP - K * Z1)
350 IC = IC + 1
360 IF IC <> IP then Z1 = Z2 : GO TO 330 ELSE N(I,5)= Z2 : Z1 = Z2
370 NEXT I
380 REM Solution numérique avec pas de 0.1 an
381 REM évaluation de la dérivée à chaque extrémité du pas
390 Z1 = N0
400 FOR I = 1 TO 40
410 IC = 0
420 D1 = AP - K * Z1
430 Z2 = Z1 + H * (AP - K * Z1)
440 D2 = AP - K * Z2
450 Z2 = Z1 + (D1 + D2) * .5 * H
460 IC = IC + 1
470 IF IC <> IP Then Z1 = Z2 : GO TO 420 ELSE N(I,6) = Z2 : Z1=Z2
480 NEXT I
481 PRINT "Année Solution Pas = 1 an Pas = 1 an Pas = 0.1 an Pas = 0.1 an
482 PRINT "      analytique      2 évaluations      2 évaluations
483 PRINT
490 FOR I = 0 TO 40
500 FOR J = 1 TO 6
510 PRINT USING "###.# ";N(I,J);
520 NEXT J
530 PRINT
540 NEXT I
550 END

```

**Tableau 1. Exemple de sortie pour le calcul de la teneur en matière organique à partir de la solution analytique du modèle de Hénin ou de quatre versions de la méthode d'Euler**

Teneur initiale (Tonnes N /Ha)		4.50	Teneur finale (Tonnes N/Ha)		2.29
Apport brut annuel (idem)		0.50	Coefficient isohumique		0.40
Taux de décomposition (Année <sup>-1</sup> )		0.07			
Année	Solution analytique	Pas = 1an 1 évaluation	Pas = 1an 2 évaluations	Pas = 0.1an 1 évaluation	Pas = 0.1an 2 évaluations
0	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
1	4.35	4.35	4.35	4.35	4.35
2	4.21	4.20	4.21	4.21	4.21
3	4.08	4.07	4.08	4.08	4.08
4	3.96	3.94	3.96	3.96	3.96
5	3.85	3.83	3.85	3.84	3.85
6	3.74	3.72	3.74	3.74	3.74
7	3.64	3.62	3.64	3.64	3.64
8	3.55	3.52	3.55	3.55	3.55
9	3.47	3.44	3.47	3.46	3.47
10	3.39	3.36	3.39	3.38	3.39
11	3.31	3.28	3.31	3.31	3.31
12	3.24	3.21	3.24	3.24	3.24
13	3.18	3.15	3.18	3.17	3.18
14	3.12	3.09	3.12	3.11	3.12
15	3.06	3.03	3.06	3.06	3.06
16	3.01	2.98	3.01	3.01	3.01
17	2.96	2.93	2.96	2.96	2.96
18	2.91	2.89	2.91	2.91	2.91
19	2.87	2.84	2.87	2.87	2.87
20	2.83	2.80	2.83	2.83	2.83
21	2.79	2.77	2.80	2.79	2.79
22	2.76	2.73	2.76	2.76	2.76
23	2.73	2.70	2.73	2.73	2.73
24	2.70	2.67	2.70	2.70	2.70
25	2.67	2.65	2.67	2.67	2.67
26	2.64	2.62	2.65	2.64	2.64
27	2.62	2.60	2.62	2.62	2.62
28	2.60	2.58	2.60	2.60	2.60
29	2.58	2.56	2.58	2.57	2.58
30	2.56	2.54	2.56	2.55	2.56
31	2.54	2.52	2.54	2.54	2.54
32	2.52	2.50	2.52	2.52	2.52
33	2.51	2.49	2.51	2.50	2.51
34	2.49	2.47	2.49	2.49	2.49
35	2.48	2.46	2.48	2.48	2.48
36	2.46	2.45	2.46	2.46	2.46
37	2.45	2.44	2.45	2.45	2.45
38	2.44	2.43	2.44	2.44	2.44
39	2.43	2.42	2.43	2.43	2.43
40	2.42	2.41	2.42	2.42	2.42

L'exemple de sortie suivant (Tableau 2) illustre la convergence rapide de la solution numérique vers la solution analytique en accroissant bien au-delà de ce qui est nécessaire le nombre de décimales.

**Tableau 2. Exemple de sortie pour le calcul de la teneur en matière organique en fonction du temps destiné à comparer les résultats de la solution analytique du modèle de Hénin avec quatre versions de la méthode d'Euler différant par la valeur du pas d'intégration ou le nombre d'évaluations de la dérivée par pas (1 ou 2)**

Teneur initiale (Tonnes N /Ha)	4.50	Teneur finale (Tonnes N/Ha)	2.29		
Apport brut annuel (idem)	0.50	Coefficient isohumique	0.40		
Taux de décomposition (Année <sup>-1</sup> )	0.07				
Année	Solution analytique	Pas = 1an 1 évaluation	Pas = 1an 2 évaluations	Pas = 0.1an 1 évaluation	Pas = 0.1an 2 évaluations
0	4.5000	4.5000	4.5000	4.5000	4.5000
1	4.3503	4.3450	4.3504	4.3498	4.3503
2	4.2107	4.2008	4.2110	4.2098	4.2107
3	4.0806	4.0668	4.0809	4.0793	4.0806
4	3.9592	3.9421	3.9596	3.9576	3.9592
5	3.8461	3.8262	3.8466	3.8442	3.8461
6	3.7406	3.7183	3.7411	3.7385	3.7406
7	3.6422	3.6181	3.6428	3.6399	3.6422
8	3.5505	3.5248	3.5511	3.5480	3.5505
9	3.4650	3.4381	3.4657	3.4624	3.4650
10	3.3853	3.3574	3.3860	3.3826	3.3853

## 5. SIMULATION ET VALIDATION

Comment les prévisions de la formule de Hénin sous forme intégrée s'accordent-elles avec les observations que l'on a pu faire sur l'évolution à long terme de la matière organique dans les sols? Y a-t-il un accord suffisant entre l'allure observée de la variation temporelle et ce que prévoit la théorie? Peut-on déduire de la comparaison de la théorie et de l'expérience des valeurs des paramètres qui soient plausibles?

S'il en est ainsi, on peut alors se servir de la théorie pour simuler ce qui se passera si un retour au sol de matière organique par le fumier est interrompu et si d'autre part la production de matière végétale est accrue par un plus grand poids à l'hectare de racines et de chaumes lorsque, par exemple, le rendement du froment passe de 30 à 100 quintaux à l'hectare. C'est la raison pour laquelle l'opération de validation du modèle est un préliminaire indispensable.

Si l'on porte le logarithme décimal du rapport  $(N - N_{\infty}) / (N_0 - N_{\infty})$  en fonction du temps, on obtient une droite dont la pente est  $k/2,303$ .

Il n'y a malheureusement que peu de données, même pour les régions tempérées, auxquelles on peut appliquer cette théorie.

Quelques exemples ont été choisis pour la vérifier et estimer les constantes de décomposition  $k$  des sols tempérés et tropicaux.

La figure 2A donne les résultats de Myers *et al.* (1943) pour deux types de sols des États-Unis. En prenant les valeurs d'équilibre suivantes:  $N_{\infty} = 0,115$  pour le sol du type Hays, et  $N_{\infty} = 0,100$  pour les sols du type Colby, la linéarité est satisfaisante. Comme les points, pour les deux types de sol, tombent sur une même droite, une seule constante de décomposition les caractérise, soit  $k = 0,07/\text{année}^{-1}$ .

La figure 2B reproduit les résultats de Salter & Green (1933) qui ont trait à une rotation quinquennale: maïs, avoine, froment, trèfle, fléole, qui a débuté en 1894. La linéarité est moins bonne que dans l'exemple précédent. On obtient, pour la constante  $k$ , la valeur 0,052 qui est légèrement inférieure à celle calculée par Jenny (1944, p.256), ( $k = 0,0608$ ), à partir des données de Salter, pour une culture continue de maïs.

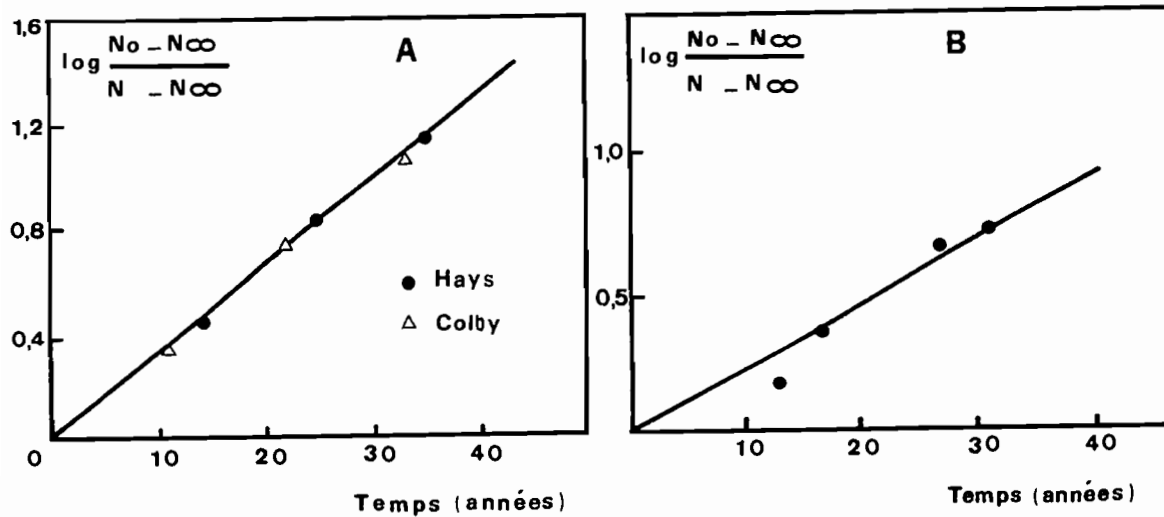
Pour les sols tropicaux, on dispose des résultats de Gokhale (1959) qui sont reportés dans la figure 2C. La constante de décomposition calculée est  $k = 0.099$ ; elle est légèrement plus élevée que celle calculée par l'auteur lui-même d'après une méthode moins directe (0.091). Les résultats de Gokhale se rapportent à une plantation de théier, sur sol sablo-limoneux d'origine alluviale, et très acide. La température moyenne annuelle est de 24.7°C. Comme ce sol n'est pas travaillé, la constante de décomposition peut difficilement être comparée avec celle des terres cultivées des régions tempérées.

En région équatoriale, pour des sols travaillés, on a pu calculer la constante de décomposition des sols d'un essai permanent à Yangambi (0.045° Lat. N., altitude 470m, température moyenne annuelle 24.5°C) (Figure 2D).

Comme le montre la figure 2, les résultats concordent suffisamment bien avec la théorie et la constante  $k = 0.33 \text{ an}^{-1}$  a été calculée. Cette constante est très élevée mais ce sol est très sablonneux (moins de 5% d'argile) et la rotation comporte uniquement du maïs (avril-juin) et du riz (juillet-décembre).

Les conditions pour que la méthode de calcul puisse être appliquée correctement sont comme suit :

- le sol doit être échantillonné régulièrement dans le temps, pendant dix à cent ans, selon la valeur de la constante de décomposition ;
- des techniques adéquates d'échantillonnage doivent être utilisées.



**Figure 2. Évolution de la teneur en matière organique d'après l'équation (6)**

A: Résultats de Myers *et al.* (1943), Kansas USA

B: Résultats de Salter & Green (1933), Ohio USA

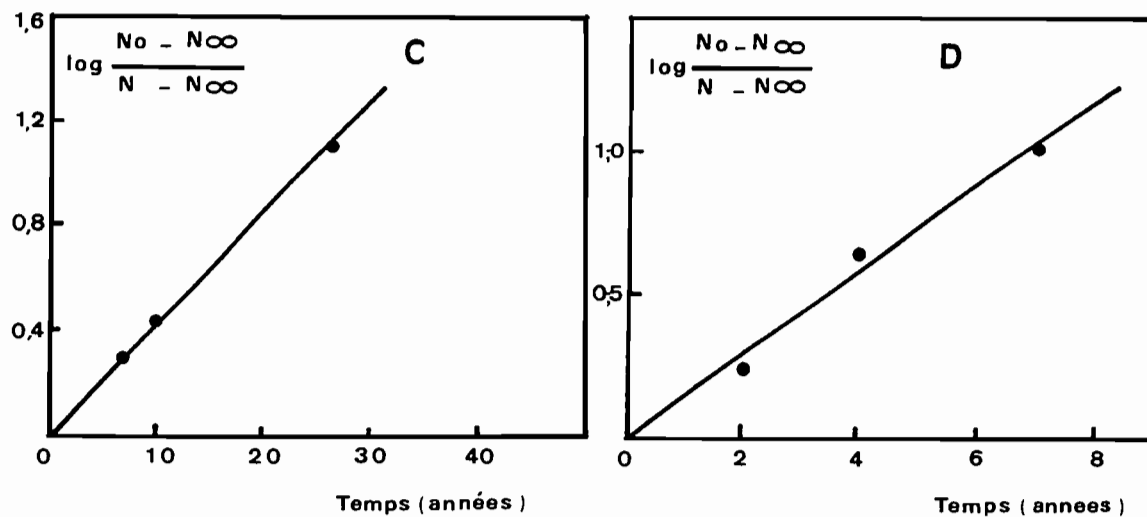


Figure 2. Évolution de la teneur en matière organique d'après l'équation (6)

C: Résultats de Gokhale (1959), Assam

D: Résultats de Laudelout *et al.* (1960), Zaïre

Cette dernière condition ne fut certainement pas satisfaite pour beaucoup d'anciennes expériences, établies avant qu'on ne connaisse l'importance et la nécessité des techniques précises d'échantillonnages. La première condition explique la rareté des données pour des sols tropicaux.

Quelle est maintenant la signification de la constante de décomposition? En premier lieu, elle permet de calculer le temps requis pour atteindre une teneur en matière organique caractéristique.

D'après l'équation (6), lorsque  $N - N_{\infty} = (N_0 - N_{\infty})/2$ , c'est-à-dire lorsque la moitié de la perte en matière organique est réalisée, on a :

$$\ln 2 = k t_{0.5} \quad (17)$$

$$t_{0.5} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \quad (18)$$

$t_{0.5}$  est donc la demi-vie de l'excès de matière organique par rapport à la teneur à l'équilibre dans le sol. Inversement lorsqu'un sol est enrichi en matière organique,  $t_{0.5}$  représente le temps nécessaire pour réduire de moitié la différence entre la teneur d'équilibre et la teneur initiale en matière organique.

Durant la demi-vie suivante, la différence qui subsiste entre la teneur actuelle et la teneur à l'équilibre sera de nouveau réduite de moitié, et ainsi de suite ; de sorte que, après 4 ou 5 de ces périodes la teneur en matière organique du sol ne pourra pratiquement plus être distinguée de la teneur à l'équilibre et le sol aura atteint un nouvel état stationnaire correspondant à la nouvelle valeur de l'apport de débris organiques et à la constante de décomposition. Il est clair que ce temps sera d'autant plus court que la constante de décomposition sera grande. Le tableau 3 donne quelques exemples de constante de décomposition.

Comme la constante de décomposition, toutes autres conditions égales, croît avec la température, les sols tropicaux auront des constantes de décomposition plus élevées. Il en résulte que le temps requis pour arriver à une nouvelle teneur en matière organique sera beaucoup plus court dans les sols tropicaux que dans les sols tempérés, tant pour la réédification de la matière organique du sol que pour sa décomposition dans les terres de culture.

À notre connaissance, la seule confirmation expérimentale de cette conclusion apparemment paradoxale, que la matière organique du sol se reconstitue plus rapidement sous les tropiques, est donnée par les travaux de Smith *et al.* (1951). On ne peut pas conclure de là qu'il sera plus facile d'accroître la teneur en matière organique d'un sol sous les tropiques, mais simplement que, si l'on assure un retour adéquat de débris organiques au sol, la teneur d'équilibre de la matière organique du sol sera atteinte beaucoup plus rapidement que dans des situations comparables, mais à basse température.



**Tableau 3. Constantes de décomposition de la matière organique et demi-vie de la matière organique en excès**

k (année <sup>-1</sup> )	Demi-vie (années)	Région	Références
0.0608*	11	Ohio - USA Maïs continu	Jenny (1941)
0.052	13	Ohio - USA Rotation quinquennale	Salter & Green (1933)
0.072	10	Ohio - USA	Haines & Thatcher (1955)
0.028	25*	Rothamsted** Graminées	Richardson (1938)
0.07	10	Kansas - USA	Myers <i>et al.</i> (1943)
0.099	7	Assam - Indes Thé non ombragé	Gokhale (1959)
0.22	3.1	Puerto-Rico Jachère	Smith <i>et al.</i> (1951)
0.33	2.1	Zaïre Maïs-riz sur sol sablonneux	Laudelout (1954)

\* Les calculs ont été faits par l'auteur cité

\*\* Cette valeur se rapporte à un processus d'accumulation lorsqu'une terre de culture est mise sous graminées alors que toutes les autres valeurs se réfèrent au processus de décomposition sous culture intensive

Selon Smith *et al.* (1951), sur un sol argileux (type Catalinà) duquel on a enlevé toute la couche humifère, la teneur en matière organique croît de 0.05% d'N à 0.15%, dans les 7-8 cm superficiels après 4-5 ans d'une culture améliorante constituée d'un mélange de *Pueraria phaseoloides* BENTIL et *Melinis minutiflora* L. La teneur en N à l'équilibre de ce sol est de 0.20%. Le calcul numérique de la constante de décomposition donne dans ce cas  $k = 0.22/\text{an}$ . Cette valeur est donc très comparable à celle que nous trouvons pour les sols cultivés d'Afrique Centrale (Tableau 3 et Figure 2D).

La température annuelle de Porto-Rico varie entre 21 et 27°C ; elle est donc très proche des valeurs de Yangambi. Il est normal que la constante de décomposition d'un sol sous jachère soit moindre que celle d'une terre de culture.

On peut signaler ici que la détermination de la constante de décomposition sous des conditions comparables, mais à différentes températures, doit permettre un contrôle indirect du coefficient de température de cette constante effectué à partir de la relation climat-matière organique.

Les données ne sont pas suffisamment nombreuses pour permettre plus qu'une estimation grossière mais, si l'on admet une constante de décomposition de 0.06/an comme caractéristique des sols cultivés, à des températures moyennes de 5 à 10°C et une constante de 0.25/an pour un sol à des températures moyennes comprises entre 25 et 30°C, il s'ensuit que la caractéristique de la température est d'environ 12 kcals. Il s'agit là d'une valeur courante que de nombreux auteurs ont confirmé (cf. par exemple Laudelout & Meyer, 1951 ; Blet-Charaudeau *et al.*, 1989).

## 6. CONSEILS DE PRUDENCE

Lorsque l'on utilise les résultats d'une simulation effectuée avec un modèle donné, il importe de se souvenir à quelle échelle de temps s'est effectuée la validation expérimentale du modèle.

Il est clair qu'une expérience de laboratoire portant sur quelques jours ou quelques semaines d'observations de la minéralisation du C ou de l'N et de la réorganisation de ce dernier n'aura qu'une portée pratique limitée. Des observations faites à l'échelle de plusieurs années comme celles qui ont été décrites auront un intérêt certain pour prédire la disparition ou la reconstitution des fractions agronomiquement importantes de la matière organique du sol. Des expériences de l'ordre du siècle seront nécessaires pour estimer le temps pendant lequel l'azote minéral libéré par la minéralisation de l'azote organique du sol pourra contaminer l'aquifère.

Il est intéressant de noter qu'une étude récente d'Addiscott (1988) conduit à la conclusion que la demi-vie de l'azote organique dans les sols de Rothamsted est de l'ordre de 40 ans à partir d'observations sur la minéralisation de l'azote du sol pendant plus d'un siècle. Tenant compte du fait que les sols étudiés n'étaient ni cultivés, ni travaillés, ni fertilisés et d'une échelle de temps différente, l'accord avec les données du tableau 3 n'est pas trop mauvais.

Toutefois, il est difficile de concilier la démarche qui vient d'être décrite avec les données sur l'âge du carbone de la matière organique du sol, tel que l'ont déterminé les nombreuses études de Scharpenseel & Schiffmann (1977) et de Scharpenseel *et al.* (1984) pour une gamme de valeurs intéressant surtout la Tunisie.

En effet, l'âge moyen de la matière organique du sol dans son ensemble, et même pour certaines fractions (acide humique et humine), est de l'ordre du millénaire. Les valeurs les plus faibles de la constante de vitesse pour la décomposition ne sont pas conciliables avec une telle longévité du carbone organique du sol.

Ceci n'empêche pas l'utilisation de la méthode pour des durées de l'ordre de la décennie, comme l'ont fait récemment Pansu (1991), Piéri (1989), Sébillotte (1989) avec un bon accord entre les prévisions du modèle et la réalité. Pour des périodes plus longues, il est possible de répartir la matière organique du sol en plusieurs compartiments au lieu d'un seul comme ici, chacun étant caractérisé par sa constante de décomposition. Mais il est toujours possible d'ajuster une somme d'exponentielles à des résultats expérimentaux.

## BIBLIOGRAPHIE

### • Dynamique de la matière organique

La bibliographie qui suit est surtout ancienne. Elle concerne essentiellement des observations à long terme telles qu'on les entreprenait dans le passé. On y a ajouté quelques études récentes d'application de la méthode par Pansu, Sébillotte, Piéri.

Addiscott (1988) Long-Term leakage of nitrate from bare unmanured soil. *Soil Use and Management* 4 : 91-95

Gokhale N.G. (1959) Soil nitrogen status under continuous cropping and with manuring in the case of unshaded tea. *Soil Sci.* 87: 331-333

Haynes J.L. & Thatcher L.E. (1955) Crop rotation and soil nitrogen. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* 19 : 324-327

Henin S. & Dupuis M. (1945) Essai de bilan de la matière organique du sol. *Ann. Agron.* 15 : 17-29

Henin S., Monnier G. & Turc L. (1959) Un aspect de la dynamique des matières organiques du sol. *C.R. Acad. Sci.* 248 : 138-141

Jenkinson D.S. (1981) The fate of plant and animal residues in soil. Chap. 9 in "The chemistry of soil processes". Ed. by P.J. Greenland & M.H.B. Hayes - Wiley, 714 p

Jenny H. (1941) Factors of soil formation. McGraw Hill, New York

Laudelout H. & Meyer J. (1951) Temperature characteristics of the microflora of Central African soils. *Nature* 168 : 791-792

Laudelout H. & Meyer J. (1954) Les cycles d'éléments minéraux et de matière organique en forêt équatoriale congolaise. *Vème Congr. Intern. Sci. Sol* II : 267-272

Laudelout H., Meyer J. & Peeters A. (1960) Les relations quantitatives entre la teneur en matière organique du sol et le climat. *Agricoltura* 8 : 103-140

Myers H.E., Hallsted A.L., Kuska J.B. & Haas H.J. (1943) Nitrogen and carbon changes in soils under low rainfall as influenced by cropping systems and soil treatment. *Kansas Agr. Expt. Sta., Techn. Bul.* 56

- Pansu M. (1991) Détermination de quelques paramètres caractéristiques de la cinétique d'humification et de minéralisation des amendements organiques dans les sols? *Cahiers ORSTOM Série Pédol.* 26 : 131-144
- Pieri C. (1989) Fertilité des terres de savanes. Bilan de trente ans de recherche et de développement agricoles au Sud du Sahara. CIRAD-IRAT
- Richardson H.L. (1938) The nitrogen cycle in grassland soils with special reference to the Rothmansted park grass experiment. *J. Agric. Sci.* 28 : 73-121
- Salter R.M. & Green T.C. (1933) Factors effecting the accumulation and loss of nitrogen and organic carbon in cropped soils. *J. Amer. Soc. Agron.* 25: 622-630
- Scharpenseel H.W., Schiffmann H. & Becker P. (1984) Hamburg university radiocarbon dates IV. *Radiocarbon* 26 : 367-383
- Scharpenseel H.W. & Schiffmann H. (1977) Radiocarbon dating of soils, a review. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 140 : 159-174
- Sebillote M. (1989) Fertilité et systèmes de production. II. Les matières organiques du sol. p. 226-235. INRA, Paris
- Smith R.M. Samuel & Cernuda C.F. (1951) Organic matter and nitrogen build up in some Puerto Rican soil profiles. *Soil Sci.* 72 : 409-427

#### • Méthodes numériques

Il existe un très grand nombre de manuels traitant des applications de l'analyse numérique. Nous nous limiterons à trois références, deux sont modernes et, par conséquent, présentent à la fois les méthodes numériques et des exemples détaillés de leur programmation (en FORTRAN ou en PASCAL). La troisième référence est un classique (la première édition date de 1930) dont le grand mérite est la clarté de l'exposé.

1. Gerald C.F. & Wheatley P.O. (1984) Applied Numerical Analysis. 3rd Ed. Addison-Wesley Publ. Co.
2. Press W.H., Flannery B.P., Teukolsky S.A. & Vetterling W.T. (1986) Numerical Recipes. The art of scientific computing. Cambridge University Press, 818 p. (programmes en ANSI-Standard FORTRAN 77 ou en PASCAL disponibles sur diskettes (sous MS-DOS ver 3.2 ou plus)
3. Scarborough J.B. (1966) Numerical mathematical analysis. Sixth Edition. the John Hopkins Press, Baltimore. 600 p.

## CHAPITRE 2

# PROPAGATION DE LA CHALEUR DANS LE SOL

## 1. ANALYSE DU PROBLÈME

On vient de voir dans l'exemple précédent quel était le rôle joué par la température dans la vitesse des processus de décomposition de la matière organique dans le sol. Il est donc important de savoir de quelle manière le sol se réchauffe au printemps et à quelle vitesse les activités de la biomasse microbienne ou racinaire vont s'accélérer. On parle souvent de terre chaude ou de terre froide suivant la vitesse à laquelle ce réchauffement se passe.

De quels paramètres dépendra cette vitesse de réchauffement? C'est là l'intérêt essentiel de l'application au sol d'une méthode de calcul développée par Fourier au début du siècle dernier. La chaleur se transmet dans un solide isotrope (en absence de phénomène de convection comme dans un fluide) suivant l'équation de Fourier

$$Q = -K \frac{\partial T}{\partial n} \quad (1)$$

qui définit K (conductivité thermique du solide) et où l'opérateur  $\partial/\partial n$  représente la dérivation le long de la normale à la surface du solide. Ainsi, Q est un flux de chaleur (par unité de temps et par unité de surface). Si la surface du solide isotrope est plane on a :

$$Q = -K \frac{\partial T}{\partial z} \quad (2)$$

où z est la coordonnée normale à la surface du solide (le sol en l'occurrence).

Les dimensions de K sont ainsi fixées si celles du flux le sont. Si celui-ci a les dimensions de  $\text{Joule} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , (ou  $\text{watt} \cdot \text{m}^{-2}$ ) et que le gradient de température est exprimé en degré Kelvin par m, la conductivité thermique aura les dimensions:  $\text{Joule} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ Kelvin}^{-1}$  ou  $\text{Watt} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Kelvin}^{-1}$

Cette relation empirique ou axiomatique est la base de la théorie de la propagation de la chaleur. Le signe négatif correspond au fait que la chaleur se propage des zones plus chaudes vers les zones plus froides.

Nous nous limiterons dans tout ce qui suit au mouvement unidimensionnel de la chaleur dans le sol, ce qui représente le cas le plus général sans l'être toutefois absolument (cultures sur billons, banquettes etc...).

On peut remarquer que, pour une tranche de sol d'épaisseur  $\Delta z$  et de section unitaire, la variation de la quantité de chaleur qu'elle contient est égale à la différence des entrées et des sorties de chaleur. La quantité de chaleur produite dans un sol normal par l'activité de la biomasse peut être très généralement négligée.

La traduction mathématique de ce qui vient d'être dit est ce que l'on appelle l'équation de continuité. On a pour le bilan des entrées et des sorties dans le volume de sol d'épaisseur  $\Delta z$  et de section unitaire :

$$Q_z - Q_{z+\Delta z} = \text{différence des flux d'entrée et de sortie} \quad (3)$$

qui s'exprime par :

$$-K \left( \frac{\partial T}{\partial z} \right)_z + K \left( \frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z+\Delta z} \quad (4)$$

et l'on a en égalant les deux expressions (3) et (4) :

$$Q_z - Q_{z+\Delta z} = K \left[ \left( \frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z+\Delta z} - \left( \frac{\partial T}{\partial z} \right)_z \right] \quad (5)$$

Le membre de gauche peut être évalué en tenant compte de ce qu'il représente la variation de la quantité de chaleur contenue dans le volume  $\Delta z$  de sol par unité de temps. Cette quantité de chaleur vaut:

$$\frac{\rho c \Delta z \partial T}{\partial t} \quad (6)$$

où  $\rho$  est la masse volumique du sol ( $\text{Kg.m}^{-3}$ ) et  $c$  est sa chaleur spécifique ( $\text{J. Kg}^{-1} \cdot \text{Kelvin}^{-1}$ ).

On a ainsi:

$$\frac{\rho c \Delta z \partial T}{\partial t} = K \left[ \left( \frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z+\Delta z} - \left( \frac{\partial T}{\partial z} \right)_z \right] \quad (7)$$

En divisant les deux membres par  $\Delta z$  et en faisant tendre ce dernier vers 0 on a :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (8)$$

où  $D = K/\rho c$  est généralement appelée la diffusivité thermique, ses dimensions seront exprimées en  $\text{m}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ , comme pour le coefficient de dispersion hydrodynamique étudié plus loin.

Le paramètre essentiel pour le mouvement de la chaleur dans le sol est donc  $D$  qui va être influencé par la teneur en eau du sol et sa porosité tant par leur

effet obvie sur  $\rho$  et  $c$  que sur  $K$ . La solution de l'équation aux dérivées partielles (8) donnera une fonction  $T$  de  $t$  et de  $z$ . À partir de cette solution, on pourra calculer comment varie  $T$  à une profondeur  $z$  donnée ou bien comment varie  $T$  avec la profondeur à un instant donné.

Il faut évidemment que la solution de l'équation (8) satisfasse à la fois aux conditions initiales, ce qui est évident mais aussi aux conditions aux frontières : par exemple pour  $z = 0$  c'est à dire à la surface du sol, la température varie de 0 à 24 H ou du 1er janvier au 31 décembre suivant une loi qui peut souvent être approchée par une sinusoïde soit :

$$T = T_m + A \sin \frac{2\pi t}{p} \quad (9)$$

où  $T_m$  est la température moyenne autour de laquelle  $T$  fluctue,  $p$  est la période considérée (24 heures ou 365 jours) et  $A$  est l'amplitude de la fluctuation autour de la moyenne.

## 2. ALGORITHME POUR LA SOLUTION DU PROBLÈME

### 2.1. Solution analytique

Si la solution générale de l'équation aux dérivées partielles (8) se trouve sans difficulté, il n'en est pas de même lorsqu'on lui impose de satisfaire aux conditions initiales et aux frontières.

C'est un sujet dans lequel nous n'entrerons pas. On trouvera une étude approfondie de ces problèmes dans le traité classique de Carslaw & Jaeger (1959). L'agronome intéressé par ce sujet trouvera quelques solutions dans l'ouvrage de Kirkham et Powers (1972) où la dérivation de ces solutions est très clairement et complètement explicitée. L'ouvrage de Poincaré et celui de Fabry (1942) sont intéressants l'un et l'autre mais pour des raisons différentes.

Nous nous limiterons à la présentation de la solution pour des conditions initiales et aux frontières très simples. On a, à la surface du sol:

$$T(z, t) = T_m + A \sin \omega t \text{ pour } z = 0, t > 0 \quad (10)$$

et d'autre part :

$$T(z, t) = T_m \text{ pour } z \rightarrow \infty$$

10 *bn*

L'infini correspond ici à la profondeur à laquelle la température du sol n'est plus influencée par les fluctuations (journalière ou annuelle).

Si, d'autre part, pendant la journée le maximum de la température au niveau du sol,  $z = 0$ , s'observe à, disons, 13 heures, on a :

$$T(z, t) = T_m + A \quad \text{pour } z = 0 \text{ et } t = 13 \quad (11)$$

On obtient ainsi pour la solution finale:

$$T(z, t) = T_m + A \exp\left[\left(\frac{-\omega}{2D}\right)^{0.5} z\right] \cdot \sin\left[\omega t - \left(\frac{\omega}{2D}\right)^{0.5} z - \frac{7\pi}{12}\right] \quad (12)$$

avec  $\omega = 2\pi/p$ ,  $p$  étant, comme dit ci-dessus, la période (24 H).

On trouvera les détails, d'ailleurs fastidieux, de cette dérivation dans l'un ou l'autre des deux traités cités ci-dessus.

On voit que le maximum de l'oscillation thermique aura lieu à une profondeur  $z$  au temps  $t$  tel que:

$$\omega t - \left(\frac{\omega}{2D}\right)^{0.5} z - \frac{7\pi}{12} = \frac{\pi}{2} \quad (13)$$

Ceci maximise la valeur du sinus.

À deux profondeurs  $z_1$  et  $z_2$  les maxima s'observeront aux temps  $t_1$  et  $t_2$ , d'où en soustrayant les deux expressions correspondantes à l'équation (13) on a :

$$\omega(t_2 - t_1) = \left(\frac{\omega}{2D}\right)^{0.5} (z_2 - z_1) \quad (14)$$

d'où une méthode simple pour déterminer la diffusivité thermique du sol à partir de la courbe d'oscillation des températures observées à deux profondeurs et donc du décalage dans le temps de leur maxima.

L'amplitude de la fluctuation de la température diminue exponentiellement avec la profondeur puisqu'elle vaut :

$$A \exp\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2D}} \cdot z\right) \quad (15)$$

à une profondeur qu'il est aisé de calculer, l'amplitude est amortie dans la proportion de  $1/e^3$  c'est-à-dire qu'elle est réduite au vingtième de sa valeur initiale. Elle sera donnée par :

$$z = 3 \cdot \sqrt{\frac{2D}{\omega}} \quad (16)$$

Par exemple, si  $D = 25 \text{ cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$  et  $p = 24 \text{ h}$ , on aura  $z = 41 \text{ cm}$ .

La figure 1 illustre les variations de la température du sol calculée suivant l'équation (12) pour 3 profondeurs à partir de l'oscillation diurne imposée à 0 cm.



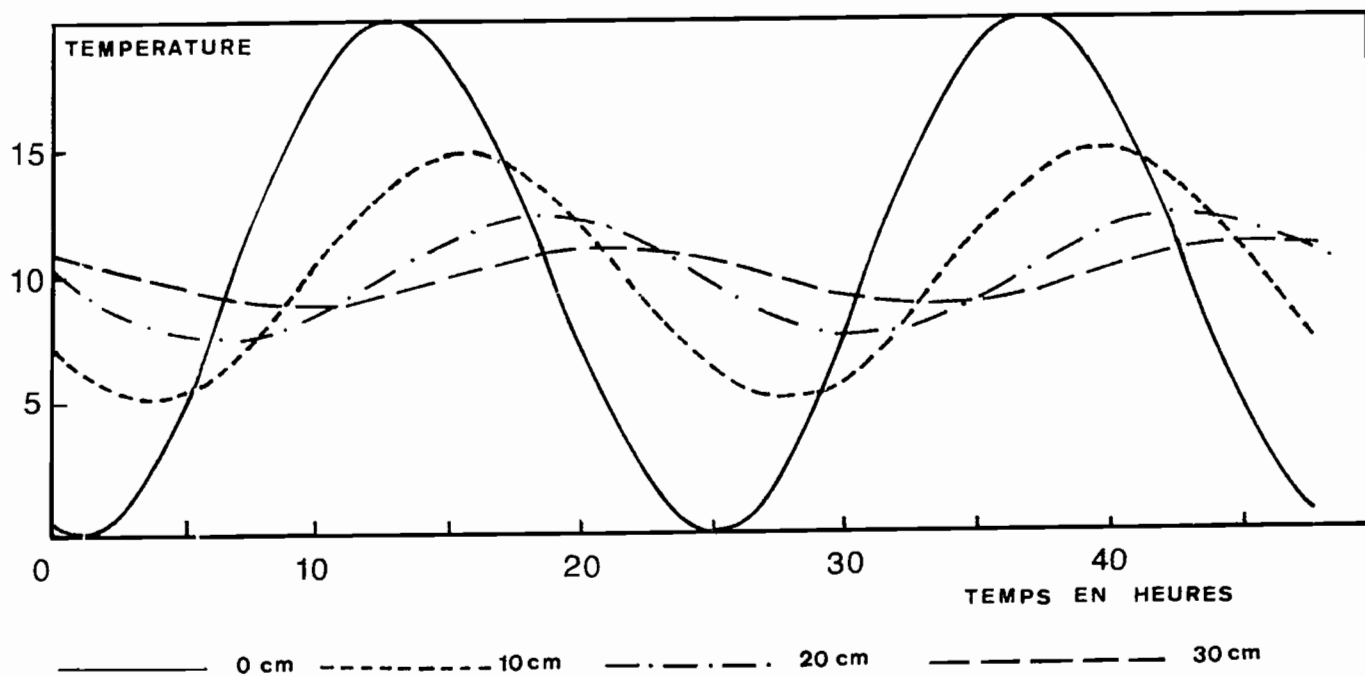


Figure 1. Oscillation de la température dans le sol à 3 profondeurs pendant 48 heures à partir d'une oscillation sinusoïdale imposée à la surface du sol (moyenne: 10°C, amplitude 10°C, maximum à 13 h)

## 2.2. Solution numérique

Lorsque l'on s'impose des conditions réalistes telles que l'hétérogénéité du sol ou une fonction autre qu'une simple sinusoïde à la surface du sol, une solution analytique devient impossible, et il est nécessaire de recourir à la solution numérique de l'équation aux dérivées partielles.

La solution numérique des équations aux dérivées partielles s'obtient principalement suivant la méthode des différences finies (plus rarement dans le domaine d'application qui nous intéresse par la méthode des éléments finis). Pour une excellente introduction à la première méthode, on pourra utiliser le livre de Smith (1965).

Nous nous limiterons, dans ce qui suit, aux équations aux dérivées partielles à deux variables seulement : la distance et le temps et parmi celles-ci aux équations dites paraboliques dont celle de propagation de la chaleur est typique. Pour la classification des équations aux dérivées partielles en équations hyperboliques, paraboliques ou elliptiques voir le manuel de Smith cité ci-dessus.

Si la fonction  $u(x,t)$  est une solution, on peut procéder comme on l'a fait ci-dessus pour une équation différentielle ordinaire pourvu que  $u$  soit univoque, finie et continue et en appliquant le théorème de Taylor, on a en  $x \pm h$ :

$$u(x+h) = u(x) + hu'(x) + \left(\frac{h^2}{2}\right)u''(x) + \dots$$

$$u(x-h) = u(x) - hu'(x) + \left(\frac{h^2}{2}\right)u''(x) - \dots$$

en ajoutant ces deux expressions, on a :

$$u(x+h) + u(x-h) = 2u(x) + h^2u''(x) + O(h^4) \quad (17)$$

où  $O(h^4)$  est un terme qui peut être considéré comme très petit devant les puissances inférieures de  $h$  et qui tend vers zéro avec  $h$ . On a ainsi :

$$u''(x) = \frac{d^2u}{dx^2} = \frac{u(x+h) - 2u(x) + u(x-h)}{h^2} \quad (18)$$

et pour  $u'(x)$

$$u'(x) = \frac{du}{dx} = \frac{u(x+h) - u(x-h)}{2h} \quad (19)$$

Dans ce cas on voit que la tangente à la courbe  $u(x)$  au point d'abscisse  $x$  est approchée par la pente de la droite tracée du point  $[u(x-h), (x-h)]$  au point  $[u(x+h), (x+h)]$ .

On pourrait aussi estimer la dérivée première de deux autres façons :

$$u'(x) = \frac{u(x+h) - u(x)}{h} \quad (20)$$

ou encore

$$u'(x) = \frac{u(x) - u(x-h)}{h} \quad (21)$$

On a coutume d'appeler les trois estimations de la dérivée première (19, 20 et 21) : différence centrale, différence vers l'avant, différence vers l'arrière.

Cette technique d'estimation de la dérivée par des différences finies sera utilisée de la façon suivante. Supposons, comme nous l'avons fait ci-dessus, que  $u$  n'est fonction que de  $x$  et de  $t$ . Comme pour l'équation différentielle du premier exemple, nous partageons la coordonnée de distance  $x$  en intervalles égaux dont la valeur est  $h$ . D'autre part, la coordonnée du temps est partagée en intervalles égaux de durée  $k$ . On a ainsi réalisé un maillage du domaine espace-temps dans lequel il faut rechercher la valeur que prend  $u(x,t)$  aux nœuds de ce maillage, c'est à dire  $u(ih, jk)$ ,  $i$  et  $j$  étant deux nombres entiers. Cette valeur est liée à celle que prend  $u(x, t)$  aux noeuds voisins par l'une ou l'autre des relations dérivées de la formule de Taylor appliquée à un nœud donné, soit pour la dérivée seconde par rapport à  $x$  :

$$\frac{u((i+1)h, jk) - 2u(ih, jk) + u((i-1)h, jk)}{h^2}$$

ou bien  $\frac{u_{i,j+1} - u_{i,j}}{k}$  pour la dérivée première par rapport à  $t$  suivant (20).

Le principe de la solution numérique consistera à utiliser les relations entre ces deux expressions qui sont une approximation de  $\partial^2 c / \partial x^2$  et de  $\partial c / \partial t$  que fournit l'équation aux dérivées partielles dont on recherche la solution, par exemple l'équation (1).

Il est commode, lors du traitement numérique d'une équation aux dérivées partielles, de la transformer en une forme adimensionnelle.

Pour l'équation de propagation de la chaleur:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (22)$$

qui a été discutée ci-dessus, il suffit de poser  $L$ , une longueur donnée, par exemple la profondeur du sol dans lequel on étudie la propagation de la chaleur et qui se caractérise par une valeur constante (à l'échelle de la période) de sa température, on a :

$$X = \frac{x}{L} \quad (23)$$

et

$$u = \frac{T}{T_m} \quad (24)$$

ou bien

$$u = \frac{T - A}{T_m} \quad (24 \text{ bis})$$

pour avoir :

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial X} \cdot \frac{\partial X}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial X} \frac{1}{L}$$

et

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial X} \frac{1}{L} \frac{\partial T}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial x} = \frac{1}{L^2} \frac{\partial^2 T}{\partial X^2} \quad (25)$$

On obtient ainsi au lieu de (22):

$$\frac{\partial(uT_m)}{\partial t} = \frac{D}{L^2} \frac{\partial^2(uT_m)}{\partial X^2} \quad (26)$$

et en introduisant un temps réduit  $\tau$  défini par :

$$\tau = \frac{Dt}{L^2} \quad (27)$$

on a :

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 u}{\partial X^2} \quad (28)$$

qui est une relation adimensionnelle.

Outre l'avantage de ramener divers problèmes à une forme adimensionnelle unique, la forme ci-dessus présente l'intérêt que les incréments de longueur  $h$  et de temps  $k$  peuvent être ramenés à des grandeurs adimensionnelles  $h'$  et  $k'$  par :

$$h' = \frac{h}{L} \quad \text{et} \quad k' = k \cdot \frac{D}{L^2}$$

puisque  $D$  a les dimensions  $L^2T^{-1}$ .

L'équation sous forme réduite se transforme aisément d'après les expressions de  $\partial u / \partial t$  et de  $\partial^2 u / \partial x^2$  et donne:

$$\frac{u_{i,j+1} - u_{i,j}}{k} = \frac{u_{i+1,j} - 2u_{i,j} + u_{i-1,j}}{h^2} \quad (29)$$

où  $x = ih$  (avec  $i = 0, 1, 2, \dots$ )

$t = jk$  (avec  $j = 0, 1, 2, \dots$ )

On peut résoudre cette équation par rapport à  $u_{i,j+1}$  ce qui donne avec  $r = k/h^2$

$$u_{i,j+1} = u_{i,j} + r \left( u_{i-1,j} - 2u_{i,j} + u_{i+1,j} \right) \quad (30)$$

En d'autres mots, si l'on dispose des valeurs de  $u$  au temps  $t = jk$  on pourra calculer  $u$  au temps  $(j+1)k$ .

Les auteurs anglo-saxons appellent souvent cette façon de faire "marching the solution through time" or "stepping the solution forward in time".

Il est clair que les valeurs de  $u$  au temps  $t = 0$  doivent être l'une des données du problème. On ne peut pas calculer comment vont évoluer les conditions initiales de température si on ne se les donne pas.

Par conséquent, à partir des conditions initiales, on calculera les valeurs de  $u$  au temps  $t = k$ , puis à partir de celles au temps  $t = k$ , les valeurs à  $t = 2k$  et ainsi de suite.

On voit la différence entre la démarche suivie ici et celle de la recherche de la solution analytique  $u(x,t)$  qui doit satisfaire aux conditions initiales imposées  $u(x,0)$ . La méthode numérique démarre à partir de ces conditions.

Tout en progressant à travers le temps, la solution numérique doit respecter ou satisfaire aux conditions aux frontières c'est à dire celles qui sont imposées pour  $x = 0$  ou  $x = L$  quel que soit le temps  $t$ . En termes concrets, dans un sol, la température à la surface varie approximativement suivant une sinusoïde et, à une profondeur  $L$ , reste pratiquement constante parce que les fluctuations en surface sont amorties. La profondeur  $L$  dépendra de l'échelle de temps au cours duquel les fluctuations sont observées: journalière ou annuelle; on se simplifie souvent les conditions de calcul en supposant que  $L$  est infini, ce qui revient à dire que les fluctuations annuelles ou journalières n'ont plus d'influence sur la température du sol à une certaine profondeur.

La relation (30) se simplifie considérablement si l'on choisit pour le rapport  $r$  la valeur  $1/2$ :

$$u_{i,j+1} = \frac{1}{2} \left( u_{i+1,j} + u_{i-1,j} \right) \quad (31)$$

Autrement dit, la valeur de  $u$  au niveau  $i_h$  au temps  $(j+1)k$  est égale à la moyenne des valeurs aux niveaux immédiatement inférieur et supérieur à la fin de l'intervalle précédent. Cette formulation, particulièrement simple, est liée au choix qui a été fait de la différence finie (vers l'avant) pour exprimer la dérivée partielle par rapport au temps. Nous verrons dans une autre application (diffusion du sel dans le sol avec convection) qu'un autre choix de la différence finie est nécessaire pour obtenir une expression aussi simple. On démontre qu'il est indispensable que les valeurs  $k$  et  $h$  soient choisies de façon à ce que :

$$\frac{Dk}{h^2} \leq \frac{1}{2} \quad (32)$$

En aucun cas  $Dk/h^2$  ne peut dépasser la valeur  $1/2$ .

En coordonnées adimensionnelles, la relation (32) deviendra :

$$\frac{\frac{Dk}{L^2}}{\left(\frac{h}{L}\right)^2} \leq \frac{1}{2} \quad (33)$$

$$\text{ou bien } k'/h'^2 \leq 1/2 \quad (34)$$

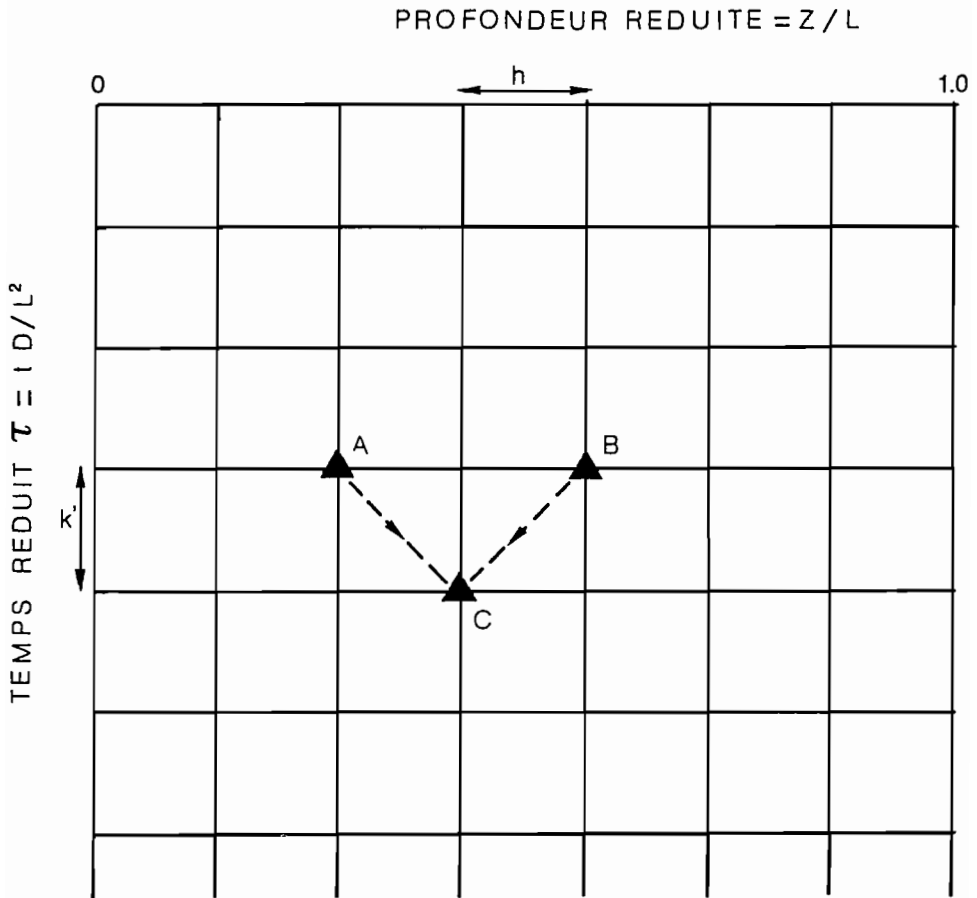
La solution s'améliorera si l'on prend  $Dk/h^2 < 1/2$  au lieu de  $Dk/h^2 = 1/2$  ou bien  $k'/h'^2 < 1/2$  pour les coordonnées adimensionnelles. Avec par exemple,  $Dk/h^2 = 1/4$ , on aura au lieu de (31) :

$$u_{i,j+1} = \frac{1}{4} \left( u_{i+1,j} + u_{i-1,j} \right) + \frac{1}{2} u_{i,j} \quad (35)$$

Les résultats sont améliorés au prix d'un calcul un peu plus compliqué. La figure 2 illustre le maillage qui a été utilisé et la méthode de calcul qui propage la solution à travers le temps. Les points du maillage, qui sont connus, sont marqués par des  $\Delta$ .

Il en est ainsi au temps 0 aux diverses profondeurs réduites: ce sont les conditions de départ. Les conditions aux frontières à gauche et à droite du maillage sont également connues: à gauche à la surface du sol, l'oscillation de la température de surface (calculée ou mesurée) à droite la température constante à une certaine profondeur où l'oscillation de surface est complètement amortie. Le calcul est illustré par les deux flèches: un point à  $k'$  plus tard (dans le temps) est remplacé par la moyenne des deux points à  $h'$  au dessus et  $h'$  au dessous.

La méthode de calcul dont un exemple vient d'être présenté est appelée pour des raisons évidentes la méthode explicite. C'est la seule que nous utiliserons en dépit de ses limitations. La raison en est la suivante. L'équation de continuité pour le transfert de la chaleur est basée sur l'absence de terme source ou puits : dégagement ou perte de chaleur dans le sol. S'il s'agit du



**Figure 2. Maillage du domaine  $z, t$  en coordonnées adimensionnelles pour un type particulièrement simple de solution numérique**  
 La valeur en C est la moyenne des valeurs en A et en B

transfert convectif d'un soluté subissant des réactions d'échange, de précipitation ou de solubilisation au cours de son transfert dans le sol, il n'en sera certainement pas ainsi. On devra donc corriger à chaque nœud du maillage, la concentration du soluté calculée par application de la solution de l'équation de diffusion avec convection en fonction des réactions source ou puits concernant ce soluté. Il est donc important de passer à un nœud suivant (dans le temps) par un calcul aussi simple que possible de façon à pouvoir consacrer ses efforts à la description des processus qui intéressent l'agronome quitte à perdre quelque peu de l'exactitude de la description du mouvement convectif du soluté.

L'alternative à la solution explicite est la solution implicite dont la plus connue est celle de Crank-Nicolson. Elle consiste, tout comme nous l'avons fait pour la méthode d'Euler "améliorée", à prendre la moyenne de deux évaluations de  $\partial^2 T / \partial x^2$  l'une au temps  $(j+1)k$ , l'autre au temps  $jk$ , ce qui donne l'équation (36) :

$$\frac{u_{i,j+1} - u_{i,j}}{k} = \frac{1}{2} \left( \frac{u_{i+1,j+1} - 2u_{i,j+1} + u_{i-1,j+1}}{h^2} + \frac{u_{i+1,j} - 2u_{i,j} + u_{i-1,j}}{h^2} \right)$$

qui peut s'écrire :

$$ru_{i-1,j} + (2-2r)u_{i,j} + ru_{i+1,j} = -ru_{i-1,j+1} + (2+2r)u_{i,j+1} - ru_{i+1,j+1} \quad (37)$$

c'est à dire une équation dont le membre de droite contient trois inconnues : les valeurs au temps  $(j+1)k$  et le membre de gauche des valeurs connues, par exemple les valeurs initiales  $s_{ij} = 0$ . Si l'on a partagé la couche de sol étudiée au point de vue de la propagation de la chaleur en  $N$  tranches d'épaisseur  $L/N$  (ou en variable réduite de  $1/N$ ), on écrira l'équation ci-dessus  $N$  fois, ce qui donnera  $N$  équations à  $N$  inconnues.  $u_{1,j+1}, u_{2,j+1} \dots u_{N,j+1}$ , que l'on peut résoudre par l'une ou l'autre des méthodes numériques connues et ainsi propager la solution vers des valeurs croissantes du temps.

On voit que l'ajustement des valeurs de  $u$  en fonction des termes source ou puits serait malaisé sinon impossible avec la méthode implicite alors qu'il est extrêmement simple avec la méthode explicite décrite plus haut. On se doutera que ce n'est pas cela qui est le motif de l'utilisation de ce type de méthode, et bien que nous n'utiliserons pas la première, il est bon de dire pourquoi. Nous avons vu que le choix du rapport  $r = k/h^2$  n'était pas arbitraire et devait satisfaire à la condition (32) pour assurer la convergence et la stabilité de la solution numérique de l'équation aux dérivées partielles. On entend par convergence le fait que cette solution tend vers la solution exacte quand  $h$  et  $k$  tendent vers zéro, tout en maintenant une certaine valeur de leur rapport. La stabilité est obtenue de façon générale quand l'effet cumulatif des erreurs d'arrondissement des calculs effectués à chaque maille ne conduit pas à une augmentation continue de l'erreur.

La raison pour laquelle on est parfois obligé d'éviter une solution explicite devient facile à comprendre, si l'on suppose que le nombre de couches fictives formant l'épaisseur du sol est égal à 10. On a alors  $h' = 0.1$ ,  $h'^2 = 0.01$  et donc il faut prendre pour  $k'$  au moins 0.005, c'est à dire diviser l'unité de temps réduit en 200 parties. La comparaison des deux chiffres 10 et 200 explique le choix de la méthode implicite.

En d'autres mots, si  $h'$  est divisé par 2,  $k'$  doit être divisé par 4 pour respecter la condition (33) et le maillage de l'espace-temps sera 2 à 4 fois plus serré et le nombre d'opérations huit fois plus grand.



En résumé, la méthode explicite de l'équation (31) permet une prise en compte aisée de termes source ou puits quitte à subir les contraintes liées au choix du rapport  $k/h^2$  assurant la convergence. Les considérations qui précèdent, bien que parfaitement oiseuses dans le cas étudié, justifient l'approche qui sera utilisée dans le chapitre 6 pour l'étude du mouvement des sels ou des pesticides dans les sols.

### 3. PROGRAMMATION DE LA SOLUTION

Le programme 1 en BASIC permet de calculer à la fois la solution numérique et la solution analytique de l'équation de conduction de la chaleur.

#### Programme 1. Calcul de la variation de la température avec la profondeur du sol

```

10 REM Calcul de la variation de la température avec la profondeur
20 REM Température réduite:(T-Tmoyenne)/Amplitude
30 DIM LIGNE 1(50),LIGNE 2(50)
40 PI = 3.14159
50 PERIODE = 24 :REM en heures
60 DIFFUSIV = 25: REM en cm**2/heure
70 OMEGA = 2*PI/PERIODE
80 TERME = 7*PI/12
90 FACTEUR = SQR (OMEGA/(2*DIFFUSIV))
100 L = 80 :REM Profondeur en cm du flux nul de la chaleur
110 H = 5 : REM Pas de temps
120 HPRIME = H/L
130 N = 1/HPRIME
140 KPRIME = (HPRIME*HPRIME)/2
150 K = (H*H)/(2*DIFFUSIV)
160 PRINT "Pas de distance: ";H;" cm"
170 PRINT "Pas de temps: ";K;" heure"
180 PRINT "Nombre de couches dans le profil: "; L/H
190 PRINT "Pas de temps reduit ";KPRIME
200 PRINT "Pas de distance reduit: "; HPRIME
210 REM Calcul de la température réduite suivant la solution analytique
220 DEF FNTEMP(Z,TEMPS) = EXP(-FACTEUR*Z) * SIN((OMEGA*TEMPS) -
(FACTEUR*Z) - TERME)
230 PRINT " Temps  0 cm 10 cm 20 cm 30 cm 40 cm 50 cm 60 cm 70cm 80 cm "
240 PRINT

```

```
250 REM Calcul des valeurs des conditions initiales suivant la profondeur au temps
251 REM au temps zéro c.a.d. 0 heure du matin
260 LIGNE1(0) = FNTEMP(0,0)
270 LIGNE1(N) = 0
280 LPRINT CHR$(15);
290 PRINT USING "###.## ";0;
300 FOR I = 1 TO (N-1)
310 Z = I*H
320 LIGNE1(I) = FNTEMP(Z,0)
330 NEXT I
340 FOR I = 0 TO N STEP 2
350 PRINT USING "###.## ";LIGNE1(I);:NEXT
360 PRINT
370 TEMPS = 0
380 REM Début de la boucle des temps pour une période
390 TEMPS = TEMPS + K
400 LIGNE2(0) = FNTEMP(0,TEMPS)
410 LIGNE2(N) = 0
420 PRINT USING "###.## ";TEMPS;
430 FOR I = 1 TO (N-1)
440 LIGNE2(I) = .5*(LIGNE 1(I-1) + LIGNE 1(I+1)) : NEXT
450 FOR I = 0 TO N STEP 2
460 PRINT USING "###.## ";LIGNE 2(I);:NEXT
470 PRINT
480 FOR I = 0 TO N
490 LIGNE 1(I) = LIGNE 2(I)
500 NEXT I
510 IF TEMPS > = PERIODE GOTO 530
520 GOTO 380
530 END
```

Les lignes 50 à 100 du programme comportent l'introduction des paramètres dont les valeurs numériques seront discutées ci-dessous.

Le dimensionnement ne porte que sur deux pas successifs du calcul: la variable LIGNE 1 sert au calcul de la variable LIGNE 2 qui redevient LIGNE 1 à l'instruction 490 et ainsi de suite. Le dimensionnement est suffisamment généreux: il permet la subdivision du profil en 50 couches élémentaires ce qui est plus que suffisant.

La solution analytique (12) est programmée à la ligne 220. Remarquons que l'on obtient ainsi la température réduite définie par l'équation (24). Ceci explique que nous n'ayons pas introduit dans les paramètres ni la température moyenne ni l'amplitude. La première utilisation qui est faite de cette fonction est le calcul des conditions initiales au temps 0. On aurait pu introduire des valeurs expérimentales à ce niveau ou même des valeurs plausibles: après une phase transitoire, la température aux divers niveaux dans le sol aurait correspondu à l'oscillation imposée à la surface. Comme notre but est de comparer la solution analytique et la solution numérique, il est préférable de se donner la solution analytique comme point de départ et de vérifier comment elle se modifie lors de sa propagation dans le temps par la solution numérique.

On écrit le résultat du calcul pour les conditions de départ en n'imprimant qu'un pas sur 2 ce qui donne 8 colonnes au lieu de 16 (ligne 340) après avoir demandé l'impression resserrée à l'imprimante (ligne 280 ou équivalent suivant le type d'imprimante).

Vient enfin le calcul (ligne par ligne dans le maillage de la figure 2) des valeurs de la température réduite. Les deux premières instructions (ligne 400 et 410) concernent les conditions aux frontières: à la frontière supérieure (gauche de la figure 2), on utilise la solution analytique où  $z = 0$  et à la frontière inférieure la valeur constante de la température réduite: 0.

L'instruction 440 fait tout le travail: elle calcule la valeur de la température au temps  $j(k+1)$  en  $ih$  à partir des valeurs au temps  $jk$  en  $(i-1)h$  et  $(i+1)h$ .

Après impression d'un résultat sur deux on passe au calcul de la ligne suivante et ainsi de suite jusqu'à ce que la période soit terminée.

La figure 3 montre la convergence obtenue pour le maillage utilisé. Traduits en température pour une amplitude de  $10^\circ$  et une moyenne de  $10$  c'est à dire pour une oscillation de  $0$  à  $20^\circ\text{C}$ , les écarts de la température réduite correspondent au maximum à  $0.13^\circ\text{C}$ .

Comme le montre la figure 3, la méthode numérique sous-estime la solution analytique dans la première demi-période et la surestime pendant la seconde. L'écart maximum absolu étant de  $0.13^\circ$  comme dit ci-dessus.

On peut aisément transformer ce programme pour le calcul de la température, il suffit d'introduire les valeurs de l'amplitude et de la température moyenne dans les paramètres et de corriger la ligne 220 en

$$T = TM + A * \text{EXP} (...)$$

On peut aussi le corriger de façon à calculer la solution analytique en remplaçant l'instruction 440 par un appel à la fonction FNTEMP (Z, Temps) après avoir défini Z par  $Z = I * H$ .

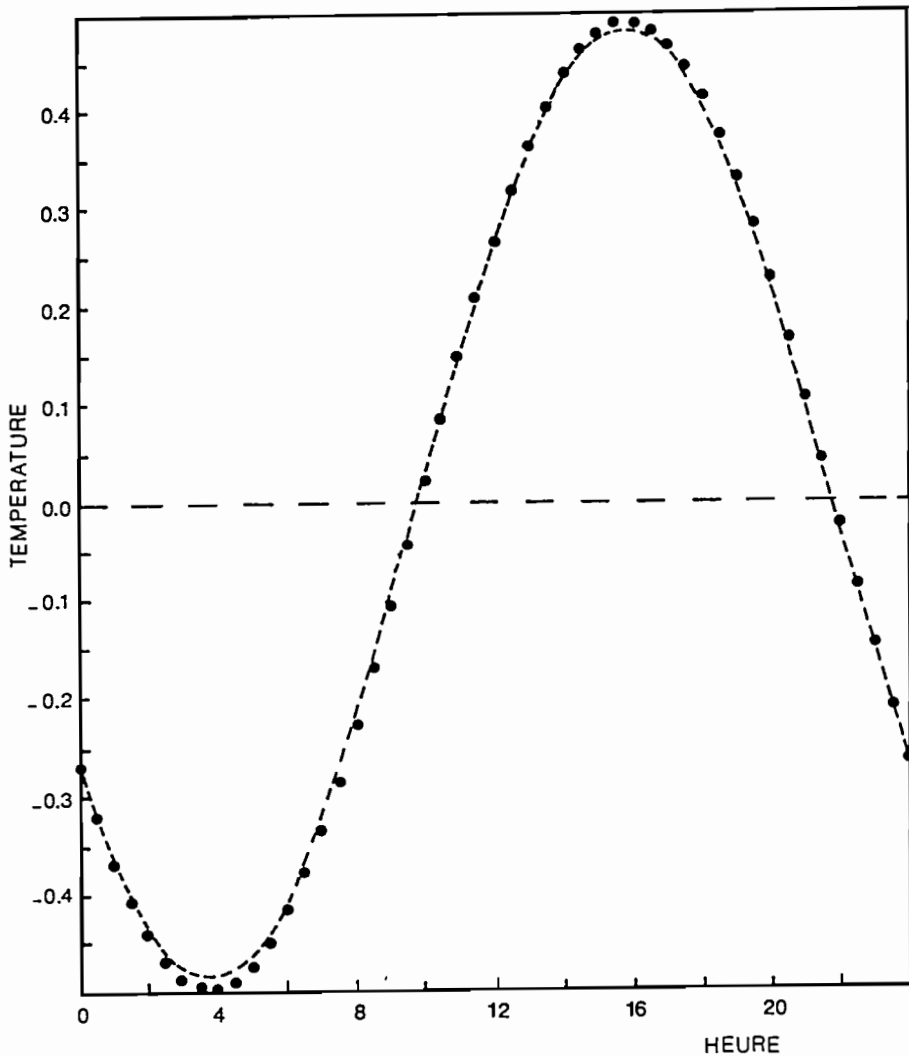


Figure 3. Comparaison des solutions analytiques et numériques

#### 4. SIMULATION ET VALIDATION

Il va de soi qu'avant tout essai de simulation utilisant soit une solution analytique soit une solution numérique on doit procéder à l'évaluation des paramètres qui y figurent et au réalisme des conditions auxquelles satisfait la solution.

En examinant l'équation (12), on voit que deux paramètres apparemment aisés à définir sont la température moyenne  $T_m$  et l'amplitude  $A$  de ses fluctuations. Remarquons une fois de plus que ces deux valeurs peuvent se combiner en une seule grandeur adimensionnelle avec la température soit :

$$\theta = \frac{T_m - T(z,t)}{A} \quad (38)$$

À la surface du sol, ( $z=0$ ) la température réduite variera de -1 à +1. Ceci n'est évidemment rien d'autre que la transcription de la relation (24 bis).

Le choix de  $p$  est immédiat : soit 365 jours, soit 24 heures. Dans ce qui suit  $p$  sera choisi égal à 24 heures.

Le choix de  $D$  (diffusivité thermique), pour laquelle nous utiliserons les unités  $\text{cm}^2 \cdot \text{heure}^{-1}$  pour des raisons de commodité évidente, se fait de la façon suivante en partant de sa définition  $D = k/\rho C$ .

Les estimations de la conductivité thermique du sol que l'on trouve dans la bibliographie varient de  $K = 0.1$  à  $K = 1.0 \text{ Watt} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Kelvin}^{-1}$  pour des sols "normaux", c'est à dire à l'exclusion des sols organiques ou des sables. (cf. par exemple Riha *et al.* (1980) pour la variation de  $K$  avec la teneur en eau d'un "Silt loam").

La valeur de la masse volumique d'un sol est de l'ordre de  $1.3 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Sa chaleur spécifique par unité de volume sera liée à sa masse volumique et à sa teneur pondérale en eau  $w$  par la relation :

$$C_v = \rho(C_p + w) \quad (39)$$

$C_v$  est la chaleur spécifique moyenne de la phase solide du sol soit  $0.9 \text{ Joule} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{Kelvin}^{-1}$ .

La teneur en eau  $w$  est liée à sa teneur volumétrique  $H$  par:  $w = H / \rho$ .

On a ainsi:  $C_v = 0.9 \rho + H$  en  $\text{Joule} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{Kelvin}^{-1}$

La valeur très plausible de la masse volumique d'un sol agricole que nous avons choisie ( $1.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ), correspondra, si ce sol est un limon ni trop lourd, ni trop léger, à une porosité que l'on peut calculer en tenant compte du fait que la masse volumique des constituants minéraux du sol est environ 2.7, ce qui donne :

$$\phi = 1 - 1.3 / 2.7$$

soit en pour-cent 52 % dont la moitié environ contiendra de l'eau à la capacité au champ et donc, pour  $H$  la teneur volumique en eau, la valeur de 26 %. On a ainsi pour la valeur  $C_v$  de ce sol :

$$C_v = 0.9 \text{ à } 1.3 + 0.26 = 1.43 \text{ joule} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Kelvin}^{-1}.$$

Par conséquent, la diffusivité thermique  $D$  vaudra, si  $K$  est pris égal à 1 Joule . m<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup> Kelvin<sup>-1</sup> soit 36 joule . cm<sup>-1</sup> heure<sup>-1</sup> Kelvin<sup>-1</sup>,  $D = 36 / 1.43 = 25 \text{ cm}^2 \text{ heure}^{-1}$ , ce qui est la valeur utilisée dans les calculs présentés ci-dessus. Fabry (1942) cite la valeur de  $27 \text{ cm}^2 \cdot \text{heure}^{-1}$  pour "sol moyen (très mal défini)". Cette valeur de la diffusivité peut être comparée à la valeur de  $4000 \text{ cm}^2 \cdot \text{heure}^{-1}$  pour le cuivre.

S'il est très simple de calculer la chaleur spécifique d'un sol à partir des fractions volumiques des trois phases : liquide, solide et gazeuse et de leurs chaleurs spécifiques propres dont le domaine de variation est limité, il n'en va pas de même pour la conductivité thermique. C'est là un problème très ancien et dont la solution est utile dans divers domaines tels que la propagation de la chaleur dans les sols (Devries, 1952) ou leur conductivité électrique (Cremers & Laudelout, 1965). Il y a dans cette théorie un lien possible entre l'architecture du système poral et les propriétés de transferts, lequel ne semble pas avoir été exploité suffisamment.

Deux observations s'imposent : la fluctuation des températures n'est pas synchronisée aux différentes profondeurs. Par exemple, on observe à la figure 3 un déphasage de 2 heures  $3/4$  entre les maxima observés à 10 et à 20 cm de profondeur. En utilisant la formule (14) on peut ainsi calculer une diffusivité thermique :

$$D = \frac{24(z_2 - z_1)^2}{4\pi(t_2 - t_1)^2}$$

soit  $D = 25 \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$ , ce qui est, comme il se doit, la valeur introduite dans le calcul.

Ceci montre, qu'inversement lorsque l'on mesure le déphasage des oscillations thermiques dans un sol, on peut en calculer la diffusivité thermique de ce sol, une méthode utilisée par Forbes dès 1846 (cité par Fabry).

De même l'amortissement de l'amplitude avec la profondeur peut être utilisé pour calculer  $D$ , en le portant dans le graphique semi-logarithmique avec  $\ln A(z)$  en fonction de  $z$ .

Il est peu probable que la valeur de  $D$  soit constante sur toute l'épaisseur du sol ; c'est le contraire qui est presque toujours vrai et comme la teneur en eau varie avec la profondeur et la nature des horizons (plus ou moins argileux), il est naturel qu'il en soit ainsi.

Il nous reste à examiner les simplifications introduites par le choix des conditions aux frontières. On a admis dans ce qui précède une oscillation sinusoïdale de la température à la surface du sol à laquelle on a affecté des valeurs pour l'amplitude et la moyenne des oscillations.

En fait, dans un cas comme dans l'autre, on se trompera plus ou moins grossièrement. L'oscillation de la température à la surface du sol ne suit jamais une sinusoïde et les valeurs de la température à la surface du sol sont liées à la température de l'air d'une façon très compliquée. C'est là, d'ailleurs, que gît la difficulté essentielle pour modéliser la propagation de la chaleur dans le sol, un préalable indispensable à la mesure de la croissance des plantes. La plupart des articles cités dans la courte bibliographie présentée ci-dessous traitent de ce problème.

Enfin, si le transport de chaleur dans le sol se fait essentiellement par conduction de chaleur sensible, le transport d'eau sous l'influence d'un gradient de température s'accompagnera d'un transfert de chaleur latente.

Ceci nous amène à nous poser la question : pourquoi modéliser si on doit, pour y arriver, faire des suppositions totalement irréalistes?

Il est évident que si l'on désire obtenir une solution analytique de l'équation de propagation de la chaleur, il est nécessaire de disposer de deux fonctions : l'une qui décrit comment varie la conductivité thermique avec la profondeur en raison des différences de composition et de teneur en eau des divers horizons du sol, l'autre qui décrira comment varie la température à la surface du sol au cours de la période étudiée.

Si ces deux fonctions sont disponibles, ce ne sera que sous forme tabulaire et elles seront inutilisables pour la recherche de la solution analytique.

Par contre, dans le cas d'une solution numérique leur utilisation ne présente aucune difficulté. En effet, l'application de la solution numérique consiste à remplir les cases d'un maillage espace-temps et il serait aisé de remplir les cases au niveau 0 de la coordonnée de distance avec les valeurs expérimentales (éventuellement intrapolées) relatives à la température au niveau 0 du sol.

## BIBLIOGRAPHIE

### • Ouvrages généraux

1. Poincaré H. (1895) Théorie analytique de la propagation de la chaleur. Gauthier-Villars, Paris
2. Fabry C. (1942) Propagation de la chaleur. A. Colin, Paris
3. Carslaw H.S. & Jaeger J.C. (1959) Conduction of heat in solids. Oxford University Press 2nd Ed
4. Kirkham D. & Powers W.L. (1972) Advanced Soil Physics (Chap. 10) Wiley-Interscience

5. Nerpin S.V. & Chudnovsky A. (1967) Fizika potchvy (Chapitres 7-8-9-10) Izdatelstvo Nauk - Moscou
6. Smith G.D. (1965) Numerical solution of partial differential equations. Oxford University Press

•Articles (cités dans le texte ou intéressants à consulter)

- Cremers A. & Laudelout H. (1964) Conductivité électrique des gels argileux et anisométrie de leurs éléments. *J. Chimie Physique* 62: 1155-1162
- Devienne M. (1949) Influence de l'humidité sur la conduction thermique des corps granuleux. *Jour. Rech. Centr. Nat. Rech. Sci.* N°8 238-245
- Devries D.A. (1952) Het warmtegeleidingsvermogen van grond. *Mededelingen van de L.H.S, Wageningen* 52: 1-73
- Devries D.A. (1963) Thermal properties of soils in *Physics of the Plant Environmental*. W.R. Van Wyck (ed.) p. 210-235. North Holland Pub., Amsterdam.
- Edmonds W.J. & Campbell J.B. (1984) Spatial estimates of soil temperatures. *Soil Sci.* 138: 203-208
- Gupta S.C., Radke J.K. & Larson W.E. (1981) Predicting temperatures of bare and residue covered soils with and without a corn crop. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45: 405-412
- Horton R. (1989) Canopy shading effects on soil heat and water flow. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53: 669-679
- Meikle R.W. & Treadway T.R. (1982) A mathematical method for estimating soil temperatures in France. *Soil Sci.* 133: 58-60
- Parton W.J. (1984) Predicting soil temperatures in a shortgrass steppe. *Soil Sci.* 138: 93-101
- Persaud N. & Chang A.C. (1984) Analysis of the stochastic component in observed soil profile temperature. *Soil Sci.* 138: 326-334
- Persaud N. & Chang A.C. (1985) Computing mean apparent soil thermal diffusivity from daily observations of soil temperature at two depths. *Soil Sci.* 139: 297-304
- Riha S.J., Mc Innes K.J., Childs S.W. & Campbell G.S. (1980) A finite element calculations for determining thermal conductivity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44: 1323-1325



## CHAPITRE 3

# AÉRATION DU SOL

### 1. ANALYSE DU PROBLÈME

Le sol contient de nombreux organismes qui respirent, c'est à dire consomment de l'oxygène et rejettent du  $\text{CO}_2$ . Il en est de même des racines des végétaux supérieurs dont l'activité s'arrêterait si une pression partielle minimum d'oxygène n'était maintenue dans l'atmosphère du sol par diffusion et convection.

Si l'on désire calculer comment varie la composition de l'atmosphère du sol, deux types de données sont indispensables:

- La fonction "puits", c'est à dire à quelle vitesse l'oxygène est-il consommé? Ce qui revient à peu près à dire: à quelle vitesse le  $\text{CO}_2$  apparaît-il? Les facteurs qui déterminent cette vitesse sont la densité de la biomasse microbienne ou racinaire, l'effet de la température sur son activité, sa réaction à la pression partielle d'oxygène. Il est clair que cette fonction doit être modulée en fonction de la profondeur.
- Le processus de diffusion: on connaît les paramètres qui définissent l'interdiffusion des deux gaz  $\text{O}_2$  et  $\text{CO}_2$ , il est évident que ces paramètres doivent être modifiés pour tenir compte de l'architecture du système poral du sol et du taux de remplissage par l'eau de ce système poral.

On négligera dans ce qui suit les mélanges convectifs résultant des variations de la pression atmosphérique ou des fluctuations de température.

L'analyse du problème implique donc la formulation quantitative de deux processus:

- La cinétique de la consommation d'oxygène par la biomasse microbienne. Nous ne prendrons pas directement en compte la respiration racinaire, on trouvera dans la thèse de Blet-Charaudeau (1988) une manière indirecte de l'obtenir.
- Le processus de diffusion de l'oxygène et du  $\text{CO}_2$  dans le système poral du sol.

Cette formulation peut se faire très exactement de la même façon que pour la propagation de la chaleur. Le flux d'oxygène dans les pores du sol est proportionnel au gradient de sa concentration dans l'atmosphère du sol et dirigé en sens inverse soit pour la diffusion suivant une direction seulement :

$$\phi = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

L'équation de continuité énonce la vérité élémentaire suivant laquelle la variation de la quantité d'oxygène contenue dans une tranche de sol est égale à ce qui y est entré moins ce qui en est sorti moins ce qui y a été consommé, ce qui donne :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - Q \quad (2)$$

On voit qu'il sera nécessaire de préciser :

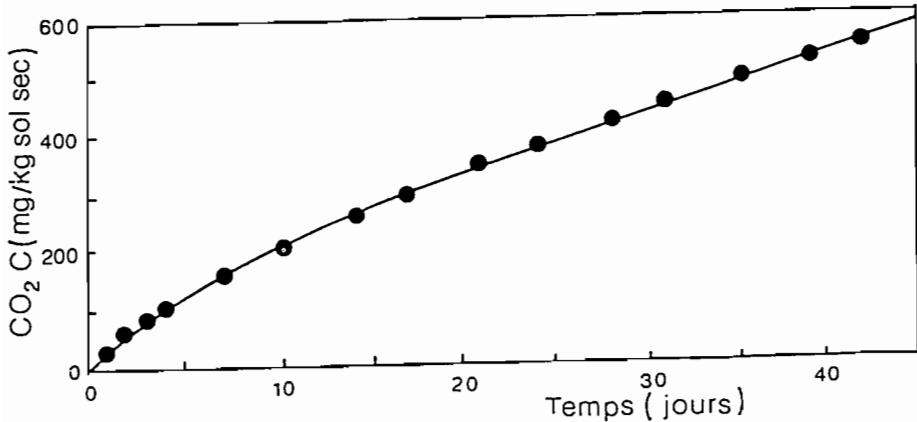
- le terme D, soit le facteur de proportionnalité entre le gradient de concentration de l'oxygène dans l'atmosphère du sol et le flux en direction opposée ;
- le terme - Q résultant de la consommation d'oxygène par la biomasse.

Si l'on étudiait les variations de pression partielle de CO<sub>2</sub>, on aurait un terme source + Q. On a l'habitude de traiter indifféremment les termes source et puits, moyennant un changement de signe approprié. La justification en étant que le quotient respiratoire du sol est très voisin de l'unité.

Il est évident que si l'on désire trouver la solution de l'équation (2), il faut disposer d'une formulation quantitative de la cinétique de consommation d'oxygène ou de dégagement de CO<sub>2</sub> par la microflore du sol.

Un exemple typique de production de CO<sub>2</sub> par un échantillon de sol est présenté à la figure 1 et le trait continu représente une courbe théorique qui a été ajustée aux points expérimentaux.

La formulation de cette courbe théorique se fait à partir d'hypothèses très plausibles : le sol prélevé dans la nature et amené au laboratoire subit une série de perturbation résultant du choc thermique, de l'homogénéisation... cette perturbation cause un certain "flush" de minéralisation de la matière organique, lequel s'amortit avec une certaine constante de temps. Quand le flush n'est plus observable, la minéralisation se poursuit à une vitesse constante, tout au moins pendant un temps qui est assez long par rapport à la durée usuelle des expériences de laboratoire.



**Figure 1.** Évolution cumulée de CO<sub>2</sub> par un sol de vigne incubé à 28°

Le trait continu représente l'équation  $Q(t) = at + B \exp(-kt)$  où  $a$  vaut 9.42 microgrammes de CO<sub>2</sub> par g de sol et par h.  $B$  vaut 151.10 microgrammes de CO<sub>2</sub> par g de sol et  $k$  vaut 0.14 jour<sup>-1</sup> (d'après Blet-Charaudeau *et al.*(1990))

En d'autres termes, il existe deux "compartiments" de matière organique l'un qui se minéralise avec une cinétique d'ordre un, l'autre avec une cinétique d'ordre zéro. Cette dernière phrase n'ajoute rien à la description du processus qui vient d'être faite pas plus d'ailleurs que sa formalisation mathématique qui s'écrit :

$$Q = at + B(1 - e^{-kt}) \quad (3)$$

$Q$  est la quantité de CO<sub>2</sub> dégagée au temps  $t$  ;  $a$  est la constante qui correspond à la réaction d'ordre zéro ;  $B$  est la quantité de matière organique qui va se minéraliser suivant une cinétique d'ordre un avec une constante de vitesse  $k$ .

Cette formulation a déjà été utilisée par Papendick & Runkles (1966) et il est compréhensible qu'elle ait éveillé l'intérêt de ceux qui voulaient une analyse plus fine de la détermination de la biomasse bactérienne du sol par la méthode de fumigation (Nicolardot & Chaussod, 1986).

En bref, cette méthode consiste à provoquer une perturbation telle que la quasi-totalité de la biomasse microbienne est détruite et passe ainsi dans le compartiment de matière organique aisément minéralisable, la mesure de  $B$  du sol, qui a subi une stérilisation partielle au chloroforme corrigée par la valeur de  $B$  du sol non traité, fournit ainsi une estimation du carbone de la biomasse.

L'ordre de grandeur des paramètres (d'après Blet-Charaudeau *et al.* 1988, 1990) est le suivant :

$$\begin{aligned} 8 < a < 16 \text{ mg kg}^{-1} \cdot \text{jour}^{-1} \\ 75 < B < 350 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \\ 0.7 < k < 0.8 \text{ jour}^{-1} \end{aligned}$$

Dans le cas d'une fumigation partielle, le paramètre B peut être plus élevé. Chaussod & Nicolardot (1986) signalent des valeurs de B allant de 280 à 550 mg C par kg de sol.

Il est intéressant de noter que les deux ensembles de paramètres, l'un correspondant à une perturbation drastique (fumigation au chloroforme), l'autre à une modification apparemment mineure, ne sont pas disjoints. Nous reviendrons sur ce point pour l'application au sol en conditions naturelles de cette cinétique.

Il est utile de mentionner ici que parmi les recherches très actives de ces dernières années sur la cinétique de minéralisation de la matière organique en relation avec la modélisation de ses transformations, une autre approche a été suivie : c'est l'approche des deux compartiments dont les contenus se minéralisent suivant une cinétique du premier ordre.

On trouvera des exemples dans les publications récentes : Molina *et al.* (1980), Deans *et al.* (1986), Bonde & Lindeberg (1988), Cabrera & Kissel (1988).

En fait, si les deux formulations diffèrent, en pratique elles sont équivalentes comme il est facile de le montrer. En effet, la cinétique en double exponentielle peut s'exprimer par :

$$N = N_1 \left[ 1 - \exp^{-k_1 t} \right] + N_2 \left[ 1 - \exp^{-k_2 t} \right] \quad (4)$$

où  $N_1$  et  $N_2$  sont les contenus des deux compartiments.

En prenant par exemple les valeurs publiées par Cabrera & Kissel (1988) pour la constante  $k_2$ , soit  $0.0023 \text{ jour}^{-1}$ , on voit qu'il faudra 400 jours d'incubation pour que le produit  $k_2 t$  soit proche de l'unité.

Pour la durée habituelle des expériences de laboratoire soit une cinquantaine de jours, le produit  $k_2 t$  reste petit devant l'unité et la formule (4) devient identique à la formule (3) après développement de l'exponentielle.

Il est donc illusoire de déterminer les 4 constantes  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $k_1$  et  $k_2$  à partir des points expérimentaux. Trois paramètres suffisent pour résumer les

données expérimentales sur la cinétique de la minéralisation de la matière organique.

Le second aspect de l'analyse du problème concerne l'estimation du paramètre  $D$  de l'équation (1). Il s'agit de l'interdiffusion de deux gaz dont le coefficient de diffusion en milieu gazeux est 100 000 fois plus grand que ce qu'il est en solution. On ne devra donc prendre en compte que la diffusion gazeuse à travers un système poral d'architecture complexe et plus ou moins rempli d'eau.

De très nombreuses tentatives ont été faites pour mettre en relation le coefficient de diffusion de l'oxygène avec la porosité du sol et son degré de remplissage par l'eau. On en trouvera un exposé dans Sallam *et al.* (1984).

La plus ancienne formulation a été élaborée par Millington en 1959. Elle est utilisée dans le programme 2 en APL décrit ci-dessous (Cf. § 5). Elle s'écrit:

$$D' = D_0 s^{3/4} \quad (5)$$

où  $D_0$  est le coefficient de diffusion dans l'air,  $D'$  le coefficient de diffusion dans le sol et  $s$  l'espace poral accessible à l'air, défini par :

$$s = \varphi - \theta \quad (6)$$

où  $\varphi$  est la porosité totale et  $\theta$  la teneur volumique en eau.

Une variante améliorée de cette relation a été proposée par Millington & Quirk (1961) soit :

$$D' = \frac{D_0 (\varphi - \theta)^{10/3}}{\varphi^2} \quad (7)$$

laquelle a encore été "perfectionnée" par Sallam *et al.* (1984) sous la forme:

$$D' = \frac{D_0 (\varphi - \theta)^{3.1}}{\varphi^2} \quad (8)$$

Et il y en a encore bien d'autres, notamment celle de Campbell (1985) utilisée dans le programme en BASIC (voir Programme 1).

## 2. ALGORITHME POUR LA SOLUTION DU PROBLÈME

### 2.1. Solution analytique

La solution de l'équation (2) peut être recherchée de façon à ce qu'elle satisfasse aux conditions suivantes dans le cas d'une consommation d'oxygène (ou d'une production de  $\text{CO}_2$ ) qui obéit à l'équation (3).

On doit avoir pour les conditions initiales et aux frontières :

$$C(x, 0) = C_0 \quad (9)$$

$$C(0, t) = C_0 \quad (10)$$

$$dC(L, t) / dx = 0 \quad (11)$$

La concentration initiale  $C_0$  est celle qui s'observe dans l'air et la condition (3) exprime que le flux d'oxygène est nul à travers un plan de cote  $L$ , c'est à dire qu'à cette profondeur  $L$ , la composition des gaz du sol est invariable.

Le sens des conditions initiales est tel qu'au temps 0, la composition de l'air du sol est la même que celle de l'atmosphère. Cette condition est éminemment artificielle mais elle a été utilisée pour déterminer expérimentalement  $D$  en comparant l'observation des valeurs calculées pour la phase transitoire et les valeurs observées.

La solution de l'équation (2) avec le terme  $Q$  (puits) pour la consommation d'oxygène donnée par l'équation (3) sous les conditions (9) à (11) est :

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{16L^2}{\pi^3 DC_0} \sum \sin \frac{\beta x}{(2n-1)^3} \cdot \left[ a \left( 1 - e^{-\beta^2 Dt} \right) + \frac{b\beta^2 D}{-k + \beta^2 D} \left( e^{-kt} - e^{-\beta^2 Dt} \right) \right] \quad (12)$$

où  $\beta$  est défini par : 
$$\beta = \frac{(2n-1)\pi}{2L}$$

On peut rechercher la solution analytique pour une cinétique du dégagement de  $CO_2$  plus simple que celle qui est représentée par l'équation (3). Elle consiste à admettre que la relation (3) se réduit au premier terme : le  $CO_2$  est dégagé à une vitesse constante et la contribution du flush de minéralisation, important au laboratoire, est négligeable dans la nature, ce qui est plausible sauf pour les épisodes de stérilisation partielle (chaleur ou gel) et retour aux conditions normales. Pour ce cas, la solution a la forme:

$$C(x, t) = C_0 + \frac{ax(x-2L)}{2D'} + \frac{16\alpha L^2}{\pi^3 D'} \cdot \sum_1^{\infty} \frac{\sin \beta x}{(2n-1)^3} e^{-\beta^2 D' t} \quad (13)$$

Il est intéressant d'examiner l'état stationnaire qui correspond aux solutions (12) et (13). Pour obtenir la valeur de la concentration relative en oxygène à l'état stationnaire c'est à dire au temps où les conditions initiales n'exercent plus aucune influence, il suffit de faire  $t = \infty$  et l'on obtient à partir de (13) :

$$\frac{C(x, \infty)}{C_0} = 1 + \frac{ax(x-2L)}{2D'C_0} \quad (14)$$

et pour la solution (12)

$$\frac{C(x, \infty)}{C_0} = 1 + \frac{16L^2}{D\pi^3 C_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(\beta x)}{(2n-1)^3} \quad (15)$$

tenant compte du fait que la valeur de  $k$  dans la première exponentielle du second terme est négative et que le coefficient  $\beta^2 D$  est toujours positif.

Ces deux expressions peuvent sembler très différentes alors qu'elles sont identiques. Puisque l'équation (3) se résume à  $Q = at$  pour  $t$  suffisamment grand, c'est à dire quand le flush initial de la matière organique aisément minéralisable aura disparu. La raison de l'identité des résultats est à trouver dans le fait que la série de l'équation (15) est le développement en série de Fourier de l'équation parabolique (14).

Nous ne nous préoccupons pas de la façon dont ces solutions ont été obtenues (*cf.* par exemple Carslaw et Jaeger ou Kirkham et Powers, Chap. 9).

Il est plus important d'examiner le réalisme des conditions aux frontières et de la représentation de la cinétique de la production de  $CO_2$  ou de la consommation d' $O_2$ . S'il était plausible et d'ailleurs conforme à l'observation d'admettre qu'à l'échelle de la durée de l'observation il y avait un plan de flux nul pour la propagation de la chaleur à une profondeur  $L$  (condition (3)), il est tout aussi logique d'admettre qu'à une certaine profondeur dans le sol, les échanges gazeux cessent et que la concentration  $C$  reste constante parce qu'il n'y a plus de consommation ou de production d' $O_2$  ou  $CO_2$ .

Ceci n'est toutefois possible que si la fonction puits ou source  $Q$  est modulée non seulement en fonction du temps mais aussi en fonction de la profondeur. Nous verrons qu'elles en seront les conséquences, lors de la simulation des deux solutions, l'analytique que nous venons d'examiner et la numérique.

## 2.2. Solution numérique

La solution numérique aura comme utilité essentielle de permettre de moduler la respiration du sol en fonction de la profondeur. Pour ne pas la compliquer inutilement, nous n'utiliserons que le premier terme de l'équation (3) pour décrire la consommation d'oxygène ou la production de  $CO_2$ . Nous nous limiterons donc à décrire la variation de la concentration en oxygène avec la profondeur telle qu'elle résulte d'une consommation variable avec la profondeur mais constante en fonction du temps.

Comme on l'a fait précédemment, on procédera à un maillage limité à la profondeur puisque les conditions aux frontières ne varient pas avec le temps de même que le terme puits. On se limitera donc à diviser le profil sur une profondeur  $L$  en un certain nombre de couches d'épaisseur  $h$  et de section unitaire. La variation de la quantité d'oxygène dans une couche sera donnée par :

Sortie - Entrée = Consommation

Les 3 termes s'expriment par la loi de Fick et le paramètre  $a$  de consommation d'oxygène soit :

$$\begin{aligned}\phi_x &= -D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_x \\ \phi_{x+\Delta x} &= -D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x+\Delta x}\end{aligned}\quad (16)$$

$a$  sera exprimé en  $\mu\text{l}$  (ou  $\mu\text{g}$ )  $\text{O}_2$  par  $\text{g}$  de sol et par unité de temps (jour) et  $D$  en  $\text{cm}^2 \cdot \text{jour}^{-1}$  et  $C$  en  $\mu\text{l}$   $\text{O}_2$  par  $\text{cm}^3$ .

Après avoir partagé le profil par un nombre de plans  $(NC + 1)$  en  $NC$  couches d'épaisseur  $h$ , et donc  $NC \cdot h = L$

On peut exprimer le bilan de matière au moyen des différences finies puisque pour le flux positif vers le bas du profil :

$$\phi_i = -D_i \frac{C_{i+1} - C_i}{h} \quad (17)$$

ou bien :

$$\phi_i = -K_i (C_{i+1} - C_i) \quad (18)$$

en remplaçant  $D_i/h$  par  $K_i$ , l'équivalent de la "conductance" pour la couche située entre les plans  $(i+1)$  et  $(i)$ .

On voit que l'on peut tenir compte de la variation du coefficient de diffusion des gaz avec la profondeur. On peut aussi écrire que la consommation est égale à la valeur définie par le terme  $a$  de l'équation (3) multiplié par le volume  $h$  de la couche (de section unitaire) et changé de signe soit :

$$-K_i C_{i+1} + (K_{i-1} + K_i) C_i - K_{i-1} C_{i-1} = -ah \quad (19)$$

L'utilisation des  $NC$  équations ci-dessus implique :

- a. Le bilan  $\text{CO}_2$  ou  $\text{O}_2$  écrit pour les  $NC$  couches de sol va comporter  $NC + 2$  inconnues (voir figure 1), soit  $C_0, C_1, \dots, C_{N+1}$  pour  $NC$  équations?
- b. Il est nécessaire de préciser la fonction  $a(z)$ : comment varie le terme puits ou source avec la profondeur?



- c. On peut, pour une démonstration de la méthode, supposer que  $K$  est indépendant de la profondeur. Ce serait acceptable, sauf pour le calcul du flux à travers la surface du sol lequel dépendra des conditions aérodynamiques à sa surface. Ainsi:
- \*a. L'élimination de deux inconnues dans le système de  $NC$  équations se fait en tenant compte des conditions aux frontières. Le flux d'entrée à travers la surface du sol implique le gradient  $(C_1 - C_0) / h$ . La concentration  $C_0$  de l'oxygène dans l'air est donc connue. S'il existe un plan de flux nul, ceci implique que le gradient de concentration à la sortie du dernier élément est nul et que, par conséquent :  $C_{NC+1} = C_{NC}$
- \*b. La fonction  $a(z)$  peut se préciser en remarquant que les données qui ont été publiées sur la densité de la biomasse microbienne montrent une décroissance quasi-exponentielle avec la profondeur. On peut estimer que l'épaisseur de sol sur laquelle la densité de la biomasse diminue de moitié est de l'ordre de 10 cm d'où pour la relation  $a(z)$  :

$$a(z) = a(0)e^{-kz} \quad (20)$$

où  $k$  est donné par  $\ln 2 / z_{0.5}$ . Comme  $z_{0.5}$  est la profondeur sur laquelle l'activité diminue de moitié, soit 10 cm, soit 20 cm, on aura, avec :

$$a(z) = a(0)e^{-0.0693z} \quad (21)$$

En ce qui concerne la valeur du paramètre qui détermine le flux d'oxygène de l'atmosphère vers le sol à la surface de ce dernier, on se trouve devant un problème fréquent. Comment déterminer la valeur exacte du coefficient de proportionnalité entre le gradient qui existe entre l'atmosphère du sol et les couches inférieures de l'atmosphère en contact de celui-ci?

L'absorption d'oxygène par le sol provoque une diminution de la concentration de l'oxygène de l'air à son contact immédiat et l'apparition de ce qu'il est convenu d'appeler un "film de diffusion" dont l'épaisseur sera d'autant plus petite que le milieu gazeux (ou liquide) est violemment agité. D'où pour la détermination de l'épaisseur de cette couche des considérations aérodynamiques (ou hydrodynamiques) dans lesquelles il nous est impossible d'entrer.

Nous supposons d'abord que la constante  $K$  ne varie pas avec la profondeur, et que le flux d'entrée en surface est déterminé par une conductance environ 10 fois plus grande.

En écrivant le bilan matière pour les 5 couches de la figure 2, nous aurons, en appliquant successivement l'équation (1), le système d'équations ci-dessous:

$$\begin{array}{lcl}
 \text{Couche I} & -K_0C_0 + (K_0 + K) C_1 - KC_2 & = -a_1h \\
 \text{Couche II} & -KC_1 + 2 KC_2 - KC_3 & = -a_2h \\
 \text{Couche III} & -KC_2 + 2 KC_3 - KC_4 & = -a_3h \\
 \text{Couche IV} & -KC_3 + 2 KC_4 - KC_5 & = -a_4h \\
 \text{Couche V} & -KC_4 + 2 KC_5 - KC_6 & = -a_5h
 \end{array} \quad (22)$$

On peut remplacer les fonctions puits qui représentent les termes indépendants des 5 équations à 7 inconnues par la moyenne de leurs valeurs en haut et en bas de la couche indiquée, soit :

$$a(0) \{ \exp(-kih) + \exp[-k(i+1)h] \} / 2 \quad (23)$$

$a(0)$  étant la valeur mesurée expérimentalement pour le sol superficiel.

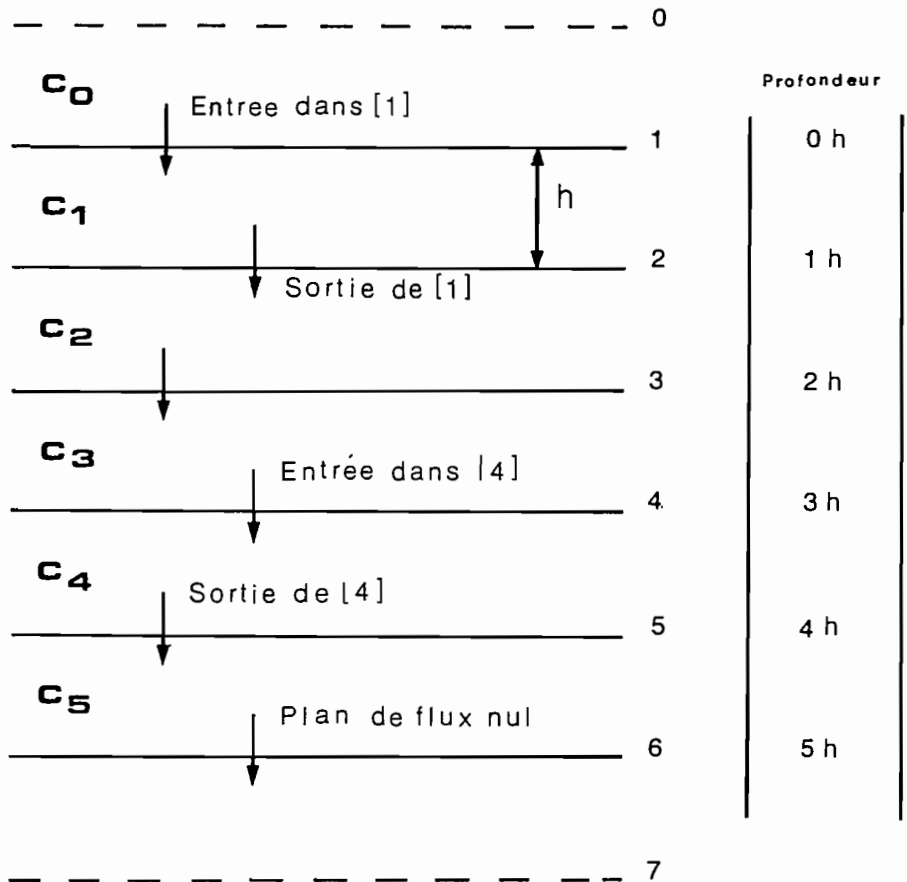


Figure 2. Partition du profil en 5 couches élémentaires pour lesquelles on calcule les flux d'O<sub>2</sub> à l'entrée et à la sortie ainsi que la consommation par tranche sous section unitaire

On peut réécrire les 5 équations de conservation en tenant compte des valeurs connues qui sont :

$C_0$  = concentration de l'oxygène dans l'atmosphère

$C_5 = C_6$  en raison de l'absence de flux de gaz et donc d'un gradient nul au bas du profil.

On aura ainsi en écrivant les 5 équations sous forme matricielle:

$$\begin{pmatrix} B_1 & C_1^* & 0 & 0 & 0 \\ A_2 & B_2 & C_2^* & 0 & 0 \\ 0 & A_3 & B_3 & C_3^* & 0 \\ 0 & 0 & A_4 & B_4 & C_4^* \\ 0 & 0 & 0 & A_5 & B_5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \\ D_4 \\ D_5 \end{pmatrix} \quad (24)$$

Les termes A, B et  $C^*$  de la matrice des coefficients des inconnues ont les valeurs suivantes :

$$A_1 = 0, B_1 = K_0 + K, C_1^* = -K$$

$$A_2 = A_3 = A_4 = A_5 = -K$$

$$B_2 = B_3 = B_4 = 2K$$

$$C_1^* = C_2^* = C_3^* = C_4^* = -K$$

$B_5 = K$  puisque l'on a admis que le flux d'oxygène était nul à travers le bas du profil, ce qui revient à dire que, soit  $K=0$  pour  $I=5$ , soit que  $C_{N-1} = C_N$ . Dans un cas comme dans l'autre on a éliminé une inconnue:  $C_{N-1}$ , ici  $C_6$ . Pour  $C_0$ , il s'agit d'une grandeur connue, la concentration d'oxygène dans l'atmosphère.

Les termes indépendants  $D_i$  auront les valeurs suivantes :

$$D_1 = a.h + K_0 C_0$$

$D_2$  à  $D_5$  auront la forme représentée par l'équation (23) et décroîtront exponentiellement avec la profondeur.

La matrice de l'équation (24) est tridiagonale: tous les éléments en sont nuls sauf ceux des trois diagonales principales, un algorithme très simple permet de l'évaluer pour calculer ainsi les valeurs du vecteur des inconnues  $C_j$ . Avant d'y procéder, remarquons que nous avons passé sous silence, la difficulté mentionnée sur la valeur de la conductance entre les couches inférieures de l'atmosphère et les couches supérieures du sol.

Le bilan de matière dans la première couche du sol devrait s'exprimer par :

$$\begin{aligned} \text{Flux d'entrée} &= -M(C_1 - C_0) / \delta \\ \text{Flux de sortie} &= -K_1(C_2 - C_1) \\ \text{Consommation} &= Q \end{aligned} \quad (25)$$

$\delta$  est l'épaisseur du "film de diffusion".

Dans ces équations  $M$  représente la valeur du coefficient de diffusion entre les couches inférieures de l'atmosphère et la couche supérieure de l'atmosphère du sol. Toutefois, la définition exacte du gradient de concentration reste impossible, aussi on utilisera le paramètre  $K_0$  ( $K_0 = M/\delta$ ) différent de la conductance dans le sol.

Il est évident que ce paramètre sera très différent pour la diffusion de l'oxygène dans le sol à partir de l'atmosphère pour une plaine beauceronne ou champenoise au moment où elle est dépourvue de végétation et pour une prairie où les conditions aérodynamiques à la surface du sol seront très différentes.

Dans l'ignorance, on peut formuler explicitement cette différence dans la première équation en admettant que  $K_0$  est 10 à 100 fois plus grand que  $K$  dans le sol.

Pour la solution du système d'équations (22), on utilisera l'algorithme récursif défini par :

$$C_i = \Gamma_i - \frac{C_i^*}{\beta_i} C_{i+1} \quad (26)$$

Les constantes  $\Gamma$  et  $\beta$  doivent être déterminées ; on peut substituer la valeur de  $C_{i-1}$  dans le système (24) à la  $i$ ème équation:

$$A_i C_{i-1} + B_i C_i + C_i^* C_{i+1} = D_i$$

ce qui donne:

$$A_i \left( \Gamma_{i-1} - \frac{C_{i-1}^*}{\beta_{i-1}} C_i \right) + B_i C_i + C_i^* C_{i+1} = D_i$$

et en résolvant pour  $C_i$ , on obtient :

$$C_i = \frac{D_i - A_i \Gamma_{i-1}}{B_i - \frac{A_i C_{i-1}^*}{\beta_{i-1}}} - \frac{C_i^* C_{i+1}}{B_i - \frac{A_i C_{i-1}^*}{\beta_{i-1}}} \quad (27)$$

ce qui est une forme identique à (26) et donne par conséquent :

$$\beta_i = B_i - \frac{A_i C_{i-1}^*}{\beta_{i-1}} \quad (28)$$

et

$$\Gamma_i = \frac{D_i - A_i \Gamma_{i-1}}{\beta_i} \quad (29)$$

On peut démarrer l'utilisation de cette formule de récursion en remarquant que, pour la première équation,  $A_1 = 0$  et donc :

$$C_1 = \frac{D_1}{B_1} - \frac{C_1^*}{B_1} \cdot C_2 \quad (30)$$

donc  $\beta_1 = B_1$  et  $\Gamma_1 = D_1 / \beta_1$

La substitution de l'équation de récursion dans la dernière équation donne :

$$B_N C_N = D_N - A_N C_{N-1} = D_N - A_N \left( \Gamma_{N-1} - \frac{C_{N-1}^*}{\beta_{N-1}} C_N \right)$$

d'où :

$$C_N = \frac{D_N - A_N \Gamma_{N-1}}{B_N - \frac{A_N C_{N-1}^*}{\beta_{N-1}}} = \Gamma_N \quad (31)$$

Il est possible de calculer, de proche en proche par récursion, toutes les valeurs de C de  $C_{N-1}$  à  $C_1$  à partir des équations (27), (28) et (29).

L'examen de l'algorithme est ainsi terminé et on peut passer au point 3.

### 3. PROGRAMMATION DE LA SOLUTION

#### 3.1. Solution analytique

On trouvera au paragraphe 5 la description de la programmation de cette solution à titre d'exemple de l'utilisation de l'APL.

#### 3.2. Solution numérique

Les premières lignes du programme en BASIC (Programme 1) lisent ou calculent les paramètres à utiliser ; ils seront imprimés à la fin du calcul.

Les paramètres entrés ont, pour la plupart, une signification obvie, leurs dimensions sont indiquées là où c'est nécessaire.

La consommation en oxygène est entrée pour une fourchette de valeurs telle qu'elle résulte des mesures expérimentales en microlitres par g de sol et par jour (soit de 5 à 50). Elle est ensuite convertie à partir de la masse volumique du sol en microlitres par  $\text{cm}^3$  de sol et par jour. Le coefficient de diffusion dans le sol est calculé à partir du coefficient de diffusion dans l'air soit  $0.177 \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$  par l'utilisation de la formule à la ligne 120. Il est ensuite converti en  $\text{cm}^2 \cdot \text{jour}^{-1}$  à la ligne 130 (la conductance de la couche élémentaire est calculée à la ligne 220).

On passe ensuite à la solution des 10 équations à 10 inconnues  $C_1$  à  $C_{10}$  en constituant la matrice des coefficients des inconnues (ligne 200 à 300) où les valeurs attribuées par la boucle sont corrigées pour les coefficients de la première équation. On a calculé dans cette même boucle le vecteur des termes indépendant  $D(I)$  (ligne 260).

Une valeur de  $104 \text{ cm} \cdot \text{jour}^{-1}$  est attribuée à la conductance du film de surface soit  $D/\delta$ . Le calcul reprend par une seconde boucle qui va évaluer les termes  $\Gamma$  et  $\beta$  de la formule de récursion à partir des valeurs  $\beta_1$  et  $\Gamma_1$  obtenues à partir de la première équation.

Une troisième boucle va utiliser la valeur de la concentration de la dernière couche donnée par (31) pour calculer à rebours les valeurs des concentrations des couches supérieures jusqu'à la première.

### Programme 1. Calcul du profil de consommation en $\text{O}_2$ du sol

```

10 REM Chapitre 3 du manuel
20 L = 100: REM profondeur du profil en cm
30 H = 10 : REM Pas d'intégration en cm
40 NC = L/H : REM Nombre de couches
50 RHO = 1.3 : REM masse volumique du sol en  $\text{g}/\text{cm}^3$ 
60 REM Calcul de la porosité totale
70 PHI = 1 - RHO/2.7
80 INPUT " Teneur volumique en eau  $\text{cm}^3/\text{cm}^3$  ";THETA
90 ALPHA = .693/20! :REM taux de décroissance de l'activité respiratoire avec la
    profondeur (en  $\text{cm}^{-1}$ )
100 C0 = 210 : REM concentration de l'oxygène dans l'air en microlitres par  $\text{cm}^3$ 
110 D0 = .177: REM coefficient de diffusion du gaz dans l'air en  $\text{cm}^2/\text{sec}$ 
120 D =D0*.9* (PHI - THETA)^(2.3) :REM calcul du coef de diffusion de l'oxygène
    dans le sol
130 D =D * 86400! : REM conversion en  $\text{cm} \cdot \text{jour}^{-1}$ 
140 INPUT "Consommation d'oxygène de la couche superficielle, en microlitres par
    g de sol et par jour: ";AA
150 AA = AA * RHO: REM conversion de la consommation en oxygène en microl par
     $\text{cm}^3$  de sol et par jour.
160 DIM A(NC+1), B(NC), C(NC), D(NC), COND(NC), CONC(NC), CONS(NC),
    BETA(NC), GAMMA(NC), PROF(NC)
170 REM A,B,C coefficients des inconnues, CONC: inconnues c.a.d. concentrations

```

```

en O2, CONS: consommation en oxygène de la tranche = terme indépendant sauf
pour la première couche , COND : conductance de la couche = D/H
180 REM Valeurs de la conductance de surface en cm/jour
190 COND(0) = 10000
200 FOR I = 1 TO NC
210 CONS(I) = -AA*H*(EXP(-(I*H*ALPHA))+EXP(-(I+1)*H*ALPHA))* .5
220 IF I<NC THEN COND(I)= D/H ELSE COND(I)=0
230 A(I+1) = -COND(I)
240 B(I) = COND(I-1) + COND(I)
250 C(I)=-COND(I) : REM Calcul de la matrice des coefficients des inconnues
260 D(I) = CONS(I)
270 REM Calcul des termes indépendants
280 NEXT I
290 REM Rectification de la valeur des coeff. de la première équation
300 D(1) = -AA*H +COND(0)*C0
310 REM Boucle de calcul des betas et gammas
320 BETA(1) = B(1)
330 GAMMA(1) = D(1)/BETA(1)
340 FOR I = 2 TO NC
350 BETA(I) = B(I) - A(I)*C(I-1)/BETA(I-1)
360 GAMMA(I) = (D(I) - A(I) * GAMMA(I-1))/BETA(I)
370 NEXT
380 REM boucle à rebours du calcul des concentrations
390 CONC(NC) = GAMMA(NC)
400 FOR I = (NC-1) TO 1 STEP -1
410 CONC(I) = GAMMA(I) - C(I)*CONC(I+1)/BETA(I)
420 NEXT I
430 REM: Calcul des profondeurs et des pourcentages en oxygène
440 FOR I = 1 TO NC
450 PROF(I) = PROF(I)+ I*H
460 NEXT
470 REM Impression des valeurs des paramètres
480 PRINT
490 PRINT "Profondeur du profil(cm) : ";L
500 PRINT "Pas d'intégration (cm) :";H
510 PRINT "Teneur volumique en eau: ";THETA
520 PRINT "Porosité totale (cm3/cm3): ";PHI
530 PRINT "Concentration de l'oxygène dans l'air (microl/cm3):";C0
540 PRINT "coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'air (cm2/sec): ";D0
550 PRINT "coeff. diff. dans sol (cm2/jour): "; D
560 PRINT "Conductance de la couche élémentaire: ";COND(1)
570 PRINT "Consommation de l'oxygène dans le sol de surface (en microlitres par
cm3 de sol et par jour: ";AA
580 PRINT
590 PRINT " Prof(cm)      Conc O2  "
600 FOR I = 1 TO NC
610 PRINT USING "###.## ";PROF(I);CONC(I)
620 NEXT

```

#### 4. SIMULATION ET VALIDATION

Le programme est conversationnel en ce qui concerne la teneur en eau et, par conséquent, la porosité libre pour l'air. Si la teneur en eau atteint la valeur calculée pour la porosité totale, il y a évidemment anoxie totale. La porosité est calculée à partir de la masse volumique du sol (densité apparente). Cette dernière a été fixée à 1.3, une valeur assez courante.

L'autre paramètre qui est fixé de façon conversationnelle est la consommation en oxygène du sol de surface. Contrairement à ce qui se passe pour la solution analytique, cette consommation diminue exponentiellement avec la profondeur.

L'exemple donné à la suite du programme montre l'effet de la variation de la consommation de l'oxygène sur le profil de concentration en oxygène dans l'air du sol. La fourchette choisie couvre les valeurs les plus couramment observées de 5 à 50 microlitres d'O<sub>2</sub> par g et par jour.

On voit que pour une porosité libre de 0.2 sur une porosité totale de 0.52 soit un peu plus de la capacité au champ on observe des valeurs négatives de la concentration en oxygène pour la valeur la plus élevée de la consommation.

Ceci est dû à ce que la cinétique de la consommation en oxygène a été choisie comme indépendante de la concentration. Ce n'est certainement pas vrai pour les concentrations très petites puisqu'il est clair que si la concentration en O<sub>2</sub> est nulle, sa vitesse de consommation l'est aussi, nous reviendrons sur ce sujet lors de l'étude des cinétiques de minéralisation et de nitrification.

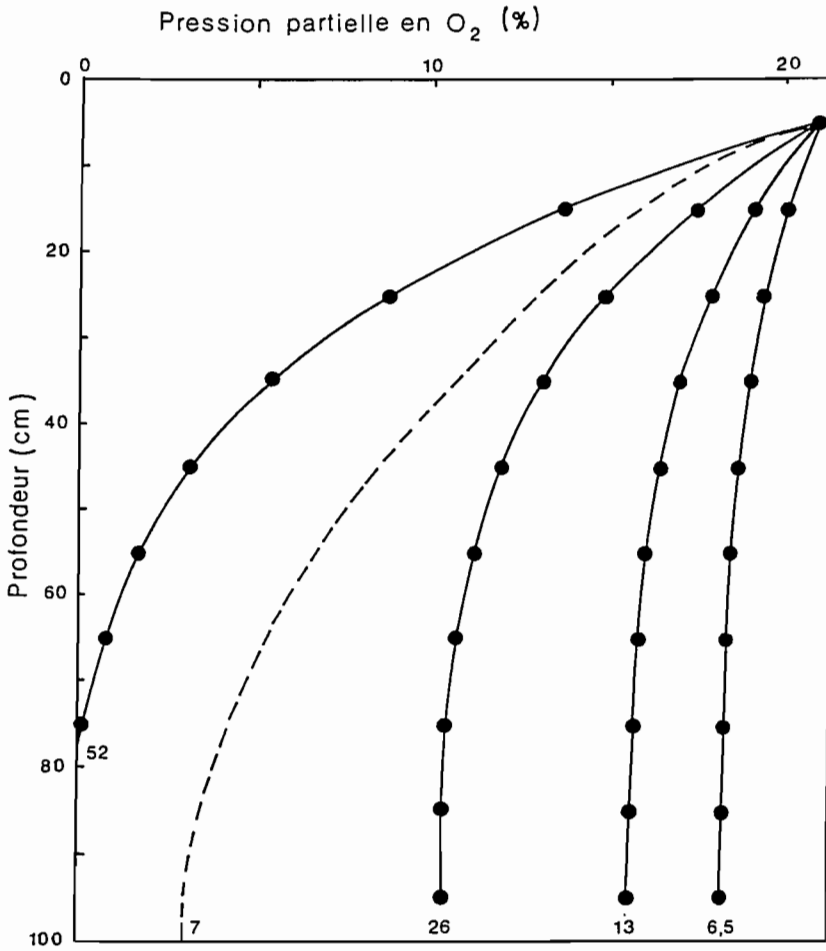
On remarquera que les courbes de la figure 3 diffèrent de ce que prévoit l'état stationnaire de la solution analytique (équation 14) qui prévoit une relation parabolique entre la profondeur et la concentration en oxygène, mais admet une consommation constante d'oxygène en fonction de la profondeur.

On obtient ainsi des concentrations en O<sub>2</sub> beaucoup plus faibles en profondeur, comme le montre la courbe tracée en pointillé de la figure 3.

On pourrait prendre d'autres paramètres pour effectuer la simulation, par exemple la conductance K de l'oxygène dans le sol. C'est à cette fin que ce paramètre a été dimensionné.

Un exemple de sortie numérique du programme 1 est donné, pour une fraction volumique en eau constante et des valeurs de la consommation en oxygène de 52, 26, 13 et 6.5  $\mu\text{l}/\text{cm}^3$  de sol par jour (Tableaux 1 & 2).





**Figure 3.** Profil de la concentration en oxygène (en %) dans l'atmosphère du sol calculé numériquement pour les valeurs indiquées de la consommation en oxygène de la couche superficielle  
 En trait pointillé : la solution analytique pour l'état stationnaire avec consommation d'oxygène constante sur tout le profil

**Tableau 1. Essais de simulation avec le programme 1 pour une fraction volumique en eau constante et des valeurs de la consommation en oxygène de 52 et 26  $\mu\text{l}/\text{cm}^3$  de sol par jour**

Teneur volumique en eau ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )	0.4
Consommation d'oxygène de la couche superficielle (microlitres par g de sol et par jour)	?40
Profondeur du profil(cm)	100
Pas d'intégration (cm)	10
Teneur volumique en eau	0.4
Porosité totale ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )	0.5185186
Concentration de l'oxygène dans l'air ( $\mu\text{mol}/\text{cm}^3$ )	210
Coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'air ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )	0.177
Coefficient de diffusion dans le sol ( $\text{cm}^2/\text{jour}$ )	102
Conductance de la couche élémentaire	10.2
Consommation de l'oxygène dans le sol de surface (en microlitres par $\text{cm}^3$ de sol et par jour)	52
Profondeur (cm)	Concentration en Oxygène
10.00	209.88
20.00	138.83
30.00	89.54
40.00	55.66
50.00	32.66
60.00	17.35
70.00	7.49
80.00	1.49
90.00	-1.80
100.00	-3.16
Teneur volumique en eau ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )	0.4
Consommation d'oxygène de la couche superficielle (microlitres par g de sol et par jour)	?20
Profondeur du profil(cm)	100
Pas d'intégration (cm)	10
Teneur volumique en eau	0.4
Porosité totale ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )	0.5185186
Concentration de l'oxygène dans l'air ( $\mu\text{mol}/\text{cm}^3$ )	210
Coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'air ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )	0.177
Coefficient de diffusion dans le sol ( $\text{cm}^2/\text{jour}$ )	102
Conductance de la couche élémentaire	10.2
Consommation de l'oxygène dans le sol de surface (en microlitres par $\text{cm}^3$ de sol et par jour)	26
Profondeur (cm)	Concentration en Oxygène
10.00	209.94
20.00	174.41
30.00	149.77
40.00	132.83
50.00	121.33
60.00	113.68
70.00	108.75
80.00	105.74
90.00	104.10
100.00	103.42

**Tableau 2. Essais de simulation avec le programme 1 pour une fraction volumique en eau constante et des valeurs de la consommation en oxygène de 13 et 6.5  $\mu\text{l}/\text{cm}^3$  de sol par jour**

Teneur volumique en eau ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )	0.4
Consommation d'oxygène de la couche superficielle (microlitres par g de sol et par jour)	710
Profondeur du profil(cm)	100
Pas d'intégration (cm)	10
Teneur volumique en eau	0.4
Porosité totale ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )	0.5185186
Concentration de l'oxygène dans l'air ( $\mu\text{l}/\text{cm}^3$ )	210
Coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'air ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )	0.177
Coefficient de diffusion dans le sol ( $\text{cm}^2/\text{jour}$ )	102
Conductance de la couche élémentaire	10.2
Consommation de l'oxygène dans le sol de surface (en microlitres par $\text{cm}^3$ de sol et par jour)	13
Profondeur (cm)	Concentration en Oxygène
10.00	209.97
20.00	192.21
30.00	179.89
40.00	171.41
50.00	165.66
60.00	161.84
70.00	159.37
80.00	157.87
90.00	157.05
100.00	156.71
Teneur volumique en eau ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )	0.4
Consommation d'oxygène de la couche superficielle (microlitres par g de sol et par jour)	75
Profondeur du profil(cm)	100
Pas d'intégration (cm)	10
Teneur volumique en eau	0.4
Porosité totale ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )	0.5185186
Concentration de l'oxygène dans l'air ( $\mu\text{l}/\text{cm}^3$ )	210
Coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'air ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )	0.177
Coefficient de diffusion dans le sol ( $\text{cm}^2/\text{jour}$ )	102
Conductance de la couche élémentaire	10.2
Consommation de l'oxygène dans le sol de surface (en microlitres par $\text{cm}^3$ de sol et par jour)	6.5
Profondeur (cm)	Concentration en Oxygène
10.00	209.98
20.00	201.10
30.00	194.94
40.00	190.71
50.00	187.83
60.00	185.92
70.00	184.69
80.00	183.94
90.00	183.52
100.00	183.35

## 5. EXEMPLE D'UN AUTRE LANGAGE

APL (acronyme pour "A programming Language") a été développé chez IBM par K.E. Iverson dès 1962. C'est essentiellement un langage interactif bien qu'il soit partiellement possible de compiler des programmes en APL s'ils n'utilisent qu'un sous ensemble des instructions APL.

C'est probablement le seul langage de programmation qui a suscité des réactions passionnées sinon passionnelles probablement parce qu'il s'accorde trop bien avec la tournure d'esprit de certaines personnes et trop mal avec celle d'autres.

La puissance de L'APL vient de sa capacité à manipuler des blocs de données soit sous forme de matrices, de vecteurs ou même de structures plus complexes telles que des vecteurs de vecteurs ou des tableaux de tableaux dont la mise en mémoire et les dimensionnements ou redimensionnements se font sans aucun effort de la part du programmeur.

Ceci est l'une des causes de la concision des programmes en APL et aussi parfois de leur opacité lorsque le programmeur a exagéré. On peut donner un exemple de la concision : soit le système de 10 équations à 10 inconnues que nous venons d'étudier, appelons A la matrice des coefficients, x le vecteur des inconnues (les concentrations) et D le vecteur des termes indépendants, le vecteur des solutions sera donné en APL par :

$$x = D \begin{array}{|c} \bullet \\ \hline \bullet \end{array} A$$

où le symbole "domino" représente la division matricielle. On aura de même pour l'addition de deux matrices A et B :

$$C = A+B$$

Sans autre forme de procès, en BASIC il faudrait 2 boucles et une dizaine d'instructions.

Ce symbole est l'un des multiples opérateurs d'APL ; ils sont si nombreux que l'on ne tentera pas d'en donner la liste. Vu leur nombre, il a été jugé préférable de ne pas établir une hiérarchie des opérateurs comme c'est le cas en BASIC ou en FORTRAN.

En BASIC  $2 \wedge 3 * 4$  veut dire  $4 \times 2^3 = 32$  en APL  $2^*3 \times 4$  veut dire  $2^{3 \times 4} = 2^{12}$  simplement parce que, comme il n'y a pas de hiérarchie, une ligne d'APL se lit de droite à gauche comme si c'était de l'arabe.

On peut illustrer APL en analysant le programme (Tableau 1) qui calcule en fonction du temps les valeurs successives de la série qui représente la solution de l'équation pour la diffusion de l'oxygène dans les pores du sol (équation 12) (voir Programme 2).

**Programme 2. Programmation de la solution analytique en APL**

(Remarquer la différence de formulation pour le calcul de la diffusion dans le sol)

```

      Z ← DIFFUSION P
[ 1] F ← PHI - THETA
[ 2] Z ← 0.224 x (F* (4+3))
[ 3] Z ← Z X 86400

      Z ← OXYGENE Y, N, M, O, P, Q, BETA, BETA 2D, SIN, TERME
[ 1] RESULTAT ← 1 0
[ 2] TIME ← 0.5
[ 3] TEMPS ← 1 0
[ 4] CO ← (PHI- THETA) x (210 +1.2)
[ 5] D ← DIFFUSION THETA
[ 6] INIT : N ← 0
[ 7] TERME ← 0
[ 8] DEBUT : N ← N+1
[ 9] M ← (2 x N) -1
[10] BETA ← (oM) + (2 x L)
[11] BETA 2D ← D x (BETA*2)
[12] SIN ← (10 (BETA x Y) + (M*3)
[13] 0 ← A x (1- (*(- BETA 2D x TIME)))
[14] P ← ((B x BETA 2D)+(K+BETA 2D))x ((* (K x TIME))- (* (-BETA 2D x TIME)))
[15] Q ← SIN x (0 + P)
[16] TERME ← TERME +Q
[17] → ((Q + TERME) > 1 E-5) / DEBUT
[18] TERME ← TERME x (16 x (L*2)) + (CO x D x ((01) * 3))
[19] TERME ← 1 - TERME
[20] RESULTAT ← RESULTAT , TERME
[21] TEMPS ← TEMPS , TIME
[22] TABLEAU ← TEMPS , (1,5) RESULTAT
[23] TIME ← TIME + 0,5
[24] (TIME < TMAX) / INIT
[25] [●] ← TITRE ← TEMPS (JOURS) CONC. RELATIVE
[26] TABLEAU

```

Le signe  $\leftarrow$  veut dire affectation.

Le signe = garde son sens logique en APL.

L'opérateur  $\iota$  (iota) forme un vecteur ; s'il opère sur 0, le résultat est un vecteur vide que l'on remplira avec les résultats.

La variable TIME est un scalaire qui reçoit la valeur 0.5 tandis que la variable TEMPS est un vecteur provisoirement vide.

La concentration initiale en oxygène se calcule de façon obvie en  $\mu\text{l}$  par unité de volume de sol dont la masse volumique a été prise égale à 1.2.

Les lignes 4 et 5 de la fonction Oxygène illustrent bien l'une des caractéristiques de l'APL. Ce langage opère dans un espace de travail (Workspace) où "flottent" des variables, ici, par exemple, les valeurs de  $\phi$  (porosité totale) et de  $\theta$  (teneur volumique en eau).

On y trouve aussi des fonctions qui peuvent s'appeler l'une l'autre ou même s'appeler elle-même. C'est le cas de la fonction DIFFUSION qui est appelée par la fonction OXYGÈNE et lui livre dans D la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le sol.

Le programme se poursuit par une boucle qui calcule en fonction du temps la valeur de C résultant de l'équation (12). Cette boucle en contient une autre qui calcule pour chaque valeur du temps la somme des termes de la série jusqu'à ce que cette somme reste constante à un epsilon près (ligne 17).

Le temps est augmenté d'une demi-unité en [23] et si la valeur du temps maximum n'est pas dépassée (TMAX) on retourne au début de la boucle (INIT).

On verra que le programme calcule l'équation 12 si l'on sait que  $\pi$  se dit en APL 01 et que  $\sin x$  s'écrit 1 ox. L'exponentiation s'écrit \*, la multiplication x et la division +, ce qui est sans surprise.

Un professionnel de l'APL aurait écrit le programme sous une forme beaucoup plus concise mais moins lisible pour un simple utilisateur.

Le reste du programme 2 à partir de la ligne 20 est la mise en forme de la sortie.

**BIBLIOGRAPHIE**

- Blet-Charaudeau C. (1988) Les rythmes de production de gaz carboniques dans les sols de Champagne. Doctorat ès-Sciences. Université Pierre et Marie Curie, Paris, France
- Blet-Charaudeau C., Muller J. & Laudelout H. (1988) Production de gaz carbonique d'un sol de craie: modélisation mathématique des observations de laboratoire et de terrain. *C.R. Acad. Agric. France*. 74 : 51-60
- Blet-Charaudeau C., Muller J. & Laudelout H. (1990) Kinetics of carbon dioxide evolution in relation to microbial biomass and temperature. *Soil Sci. Soc. America J.* 54 : Sept.Oct.
- Bonde T.A. & Lindberg T. (1988) Nitrogen mineralization kinetics in soil during long-term aerobic laboratory incubations: a case study. *J. Environ. Qual.* 17 : 414-417
- Cabrera M.L. & Kissel D.E. (1988) Potentially mineralizable nitrogen in disturbed and undisturbed soil samples. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52 : 1010-1015
- Deans J.R., Molina J.A.E. & Clapp C.E. (1986) Models for predicting potentially mineralizable nitrogen and decomposition rate constants. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50 : 323-326
- Molina J.A.E., Clapp C.E. & Larson W.E. (1980) Potentially mineralizable nitrogen in soil: The simple exponential model does not apply for the first 12 weeks of incubation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44 : 442-443
- Millington R. (1959) Gas diffusion in porous media. *Science*. 130: 100-102
- Millington R.J. & Quirk J.M. (1961) Permeability of porous solids. *Trans. Faraday Soc.* 57 : 1200-1207
- Nicolardot B. & Chaussod R. (1986) Mesure de la biomasse microbienne dans les sols cultivés. 3: Approche cinétique et estimation simplifiée de l'azote facilement minéralisable. *Rev. Ecol. Biol. Sol.* 23 : 233-247
- Sallam A., Jury W.A. and Letey J. (1984) Measurement of gas diffusion coefficient under relatively low air-filled porosity. *Soil Sci. Soc. America J.* 48 : 3-6
- Skopp J. (1985) Oxygen uptake and transport in soils: Analysis of the air-water interfacial area. *Soil Sci. Soc. America J.* 49 : 1327-1331

**Introduction à l'APL**

1. Legrand B. (1982) Apprendre et appliquer le langage APL. 3ème Edition Masson, Paris
2. Gilman L. & Rose A.J. (1983) APL, an interactive approach. Wiley, New York 3rd Ed.
3. Brown J.A., Pakin S. & Polivka (1988) APL2 at a glance. Prentice Hall, New Jersey



## CHAPITRE 4

# ÉCHANGE IONIQUE

### 1. INTRODUCTION

Dans les trois chapitres précédents, le temps figurait explicitement ou implicitement dans chacune des relations qui ont été écrites.

Il n'en sera plus de même dans les deux chapitres suivants. En effet, il s'agira de l'exploitation de relations thermodynamiques établies pour des états d'équilibre. Si donc l'équilibre n'est pas atteint, ces relations ne sont pas valables. Néanmoins, elles s'avèrent extrêmement utiles comme nous allons le voir ci-dessous. La raison en est que les suppositions extra-thermodynamiques que nous serons amenés à faire pour les exploiter ne s'écartent pas exagérément de la réalité. Ainsi, on peut négliger la correction d'activité en remplaçant dans la formulation d'une constante d'équilibre, les activités des réactifs et des produits par leur concentrations, sans grand risque d'erreur en solution diluée.

D'autre part, les relations thermodynamiques sont établies non seulement pour l'équilibre, mais aussi pour des réactions parfaitement réversibles. En effet, la variation d'énergie d'un système qui passe de l'état A à l'état B ne peut dépendre du chemin qui a été suivi pour passer de A à B. S'il n'en était pas ainsi, il serait possible de produire un travail net à partir d'un système à l'équilibre ce qui serait contraire au second principe de la thermodynamique.

Dans la réaction que nous allons étudier, l'échange ionique dans les argiles, on sait que la réversibilité n'est jamais parfaite. Si l'on passe d'une argile-Na à une argile-Ca, en remplaçant le  $\text{Na}^+$  par le  $\text{Ca}^{++}$  on suivra un parcours différent de celui qui serait suivi en passant d'une argile-Ca à une argile-Na. On observe une boucle d'hystérèse très nette car on augmente (en apparence), la préférence de l'argile pour le cation qui s'y trouvait déjà.

On comprend facilement que les propriétés de l'ion  $\text{K}^+$  vont exagérer les dimensions de cette boucle d'hystérèse, de façon telle qu'il sera nécessaire de savoir si le  $\text{K}^+$  est introduit ou enlevé de la phase superficielle de l'argile pour calculer la composition de la solution à "l'équilibre".

L'essentiel de ce problème est une question d'accessibilité des sites et toute modification du milieu ionique qui tendra vers une diminution de l'agrégation des particules aura comme résultat une meilleure réversibilité de la réaction. La façon la plus simple d'y parvenir est de réduire au minimum la force ionique de la solution, c'est à dire d'augmenter le potentiel des doubles

couches électriques des surfaces et donc leur répulsion mutuelle et ainsi de diminuer leur agrégation (Van Bladel & Laudelout, 1967).

Si l'on désirait réaliser une expérience d'échange ionique au laboratoire entre les ions  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Na}^+$ , il faudrait préparer un sol ou une suspension d'argile dont tous les sites d'échange sont saturés par des ions  $\text{Na}^+$ .

Ceci peut se réaliser en traitant un sol par une solution de  $\text{NaCl}$  de concentration et de volume suffisants pour déplacer tous les cations ; il ne restera donc à la surface des sites que des ions  $\text{Na}^+$ , un lavage modéré enlèvera l'excès de solution, il importe de ne pas le pousser trop loin pour éviter l'hydrolyse de l'argile- $\text{Na}$ .

On procède ensuite à la mise à l'équilibre d'un volume donné de suspension de sol ou d'argile contenant une concentration bien définie de solide avec un volume quelconque d'une solution d'électrolyte de normalité totale donnée et contenant deux sels à anion commun. On répète l'opération jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint entre la composition (invariable) de la solution et celle des cations échangeables.

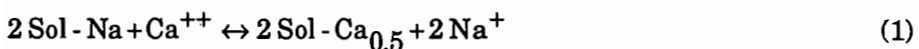
On sépare, par centrifugation ou filtration ou dialyse, la suspension colloïdale de sa solution d'équilibre, on déplace les cations absorbés par un troisième cation choisi pour les facilités qu'il donnera pour les analyses ultérieures, l'ammonium en est un bon exemple et on détermine les concentrations en cations dans la solution d'extraction.

Une autre façon de procéder consisterait à équilibrer une quantité finie d'échangeur avec une quantité finie de solution et de doser, une fois l'équilibre établi, les cations présents dans la solution et sur les sites d'échange, ceci doublera évidemment le travail analytique et les causes d'erreur.

C'est pour cette raison que l'on préfère travailler sur un volume "infini" de solution. Néanmoins, dans des conditions naturelles on se trouvera rarement dans cette situation lorsque la pluie, l'eau d'irrigation, la dessiccation des couches superficielles modifient la composition de la solution du sol ; il s'agira toujours de la mise à l'équilibre entre des volumes finis de solution et des quantités finies de sol. Lorsqu'on veut modéliser un phénomène tel que le mouvement des sels dans le sol, il est nécessaire de disposer d'un procédé de calcul du déplacement de l'équilibre d'échange ionique provoqué par une modification de la composition de la solution du sol. Pour obtenir ce procédé de calcul, nous suivrons les étapes habituelles en commençant par l'analyse du problème.

## 2. ANALYSE DU PROBLÈME

Soit une réaction d'échange ionique du type :



Sol- désigne un équivalent de capacité d'échange du sol chargé négativement.

À chaque composition de la solution du sol correspondra une composition de la phase de surface c'est à dire de la proportion des deux cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{++}$  adsorbés en une quantité totale constante égale à la capacité d'échange des cations.

La relation entre la composition de la phase de surface et celle de la solution peut s'exprimer soit graphiquement par un isotherme d'échange soit algébriquement par les valeurs du coefficient de sélectivité défini par :

$$K_0 = \frac{\left(\text{Ca}^{++}\right)_i \cdot a_{\text{Na}^+}^2}{\left(\text{Na}^+\right)_i^2 \cdot a_{\text{Ca}^{++}}} \quad (2)$$

Les parenthèses avec un indice  $i$  désignent les fractions ioniques équivalentes dans la phase de surface et "a" est l'activité dans la solution d'équilibre. Puisque  $a = m \cdot \gamma$  où  $m$  est la molarité et  $\gamma$  le coefficient d'activité, on a :

$$m_{\text{Na}^+} = C_0 (\text{Na}^+)_0 \quad \text{et} \quad m_{\text{Ca}^{++}} = \frac{C_0}{2} \cdot (\text{Ca}^{++})_0 \quad (3)$$

$C_0$  est la normalité totale ( $\text{Ca} + \text{Na}$ ) en équivalents par litre de la solution où les fractions ioniques équivalentes de  $\text{Na}$  et de  $\text{Ca}$  sont  $(\text{Na}^+)_0$  et  $(\text{Ca}^{++})_0$ , le coefficient de sélectivité devient ainsi :

$$K_0 = 2C_0 \frac{\left(\text{Ca}^{++}\right)_i \cdot \left(\text{Na}^+\right)_0^2 \cdot \gamma_{\text{Na}^+}^2}{\left(\text{Na}^+\right)_i^2 \cdot \left(\text{Ca}^{++}\right)_0 \cdot \gamma_{\text{Ca}^{++}}} \quad (4)$$

et comme  $(\text{Na}^+) + (\text{Ca}^{++}) = 1$ , on aura :

$$K_0 = 2C_0 \frac{\left(\text{Ca}^{++}\right)_i \cdot \left(1 - \left(\text{Ca}^{++}\right)_0\right)^2 \cdot \gamma_{\text{Na}^+}^2}{\left(1 - \left(\text{Ca}^{++}\right)_i\right)^2 \cdot \left(\text{Ca}^{++}\right)_0 \cdot \gamma_{\text{Ca}^{++}}} \quad (5)$$

Le rapport des coefficients d'activité en solution peut être calculé en utilisant l'une ou l'autre des relations entre la force ionique et le coefficient d'activité, deux d'entre elles sont utilisées dans le programme de calcul. Il faut noter que dans une solution où ne se trouvent que des ions  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Na}^+$  on a pour la force ionique  $I$  :

$$2I = 4[\text{Ca}^{++}] + [\text{Cl}^-] + [\text{Na}^+] \quad (6)$$

où les [ ] se rapportent aux molarités et donc comme

$$[Ca^{++}] = (C_0 / 2) (Ca^{++})_0 \quad (7)$$

il vient :

$$I = (C_0 / 2) \cdot [2 + (Ca^{++})_0] \quad (8)$$

Quelques expériences conduisent à la détermination du coefficient de sélectivité à une seule normalité totale. Ces mesures sont résumées graphiquement sous forme d'un isotherme d'échange (Figure 1A) et sous forme de relation entre le coefficient de sélectivité et la composition de l'échangeur d'ions (Figure 1B).

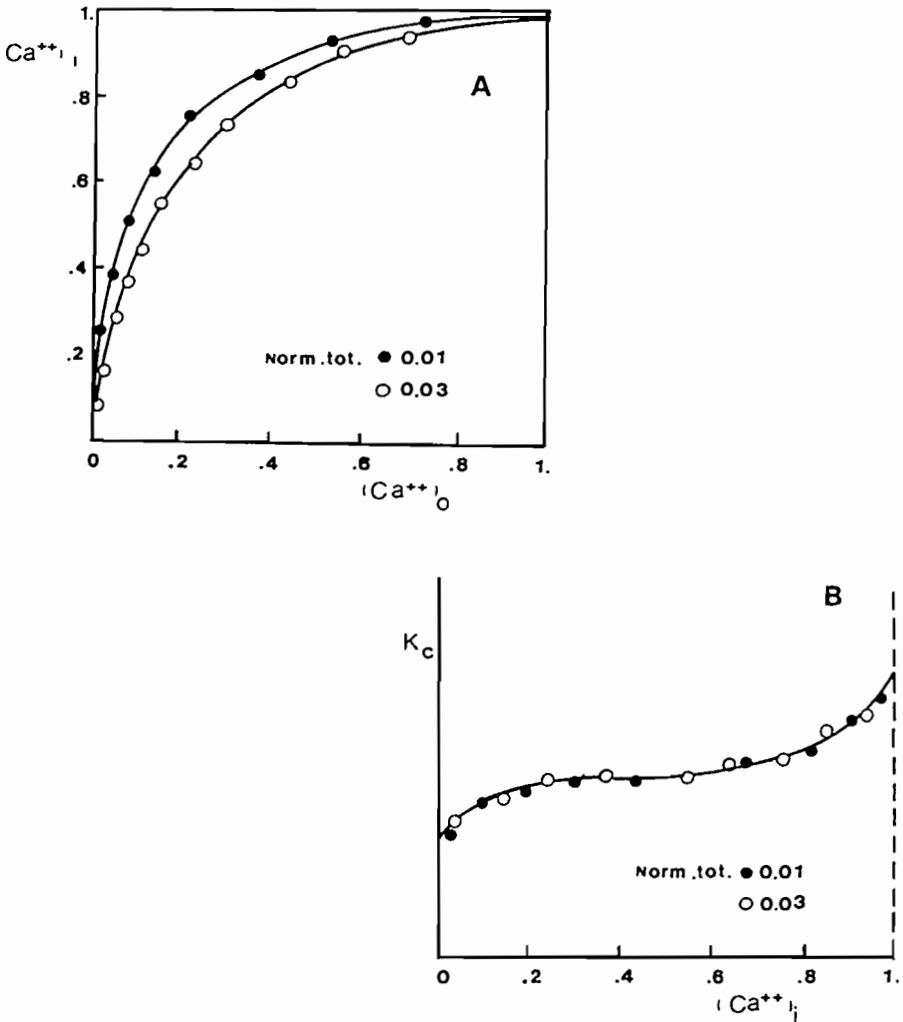


Figure 1 A. Isotherme d'échange Na-Ca.

B. Variation du coefficient de sélectivité avec la composition cationique

C'est de cette relation strictement expérimentale que nous partirons pour résoudre le problème posé : calculer la composition des cations absorbés lorsque l'on se donne la composition de la solution quelle qu'en soit la normalité totale.

Traisons d'abord le cas le plus général auquel il a été fait allusion dans la description des méthodes expérimentales : une solution de volume fini et de composition donnée est mise en contact avec une masse donnée de sol dont les cations échangeables ont une composition donnée.

Les données du problème sont alors les suivantes:

- w : masse de sol en grammes
- CEC : sa capacité d'échange cationique (en mE par gramme)
- $(Ca^{++})_{id}$  : fraction ionique équivalente de Ca absorbé par le sol au départ
- $(Ca^{++})_{od}$  : fraction ionique équivalente du  $Ca^{++}$  dans la solution au départ
- $V_0$  : volume de la solution du sol (en ml)
- $C_0$  : normalité totale de la solution

Les inconnues du problème sont :

- $(Ca^{++})_{ie}$  : fraction ionique équivalente du Ca absorbé par le sol lorsqu'il est en équilibre avec la solution
- $(Ca^{++})_{oe}$  : fraction ionique équivalente de  $Ca^{++}$  dans la solution lorsqu'elle est en équilibre avec le sol

Dans le symbolisme ci-dessus, "i" se rapporte à la phase colloïdale, "o" à la solution, "e" à la situation à l'équilibre et "d" à la situation au départ.

Pour résoudre ce problème, remarquons que la quantité de cations se conserve : elle n'est pas modifiée par le processus d'échange ionique. Après l'équilibre, la quantité totale de Ca se répartira comme suit :

$$(Ca_{Total}) = w \cdot CEC \cdot (Ca^{++})_{ie} + C_0 V_0 (Ca^{++})_{oe} \quad (9)$$

avec une relation similaire au départ.

En posant  $Z = (Ca^{++})_{ie} - (Ca^{++})_{id}$  c'est à dire  $Z$  = la variation en grandeur et en signe de la fraction équivalente de Ca absorbé et  $D = (Ca^{++})_{oe} - (Ca^{++})_{od}$  pour la variation de la fraction équivalente en solution, on peut formuler la relation de conservation comme suit :

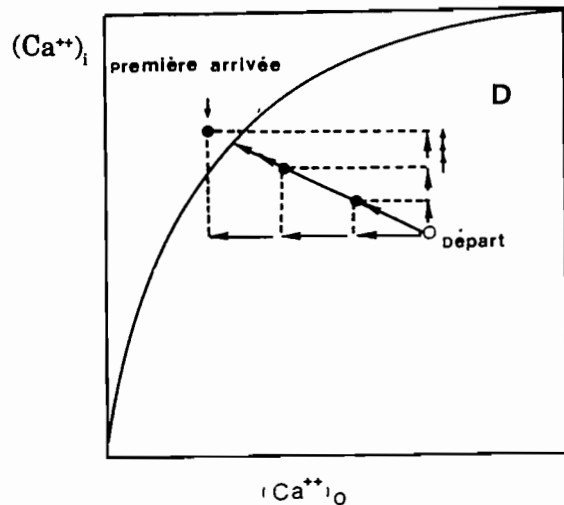
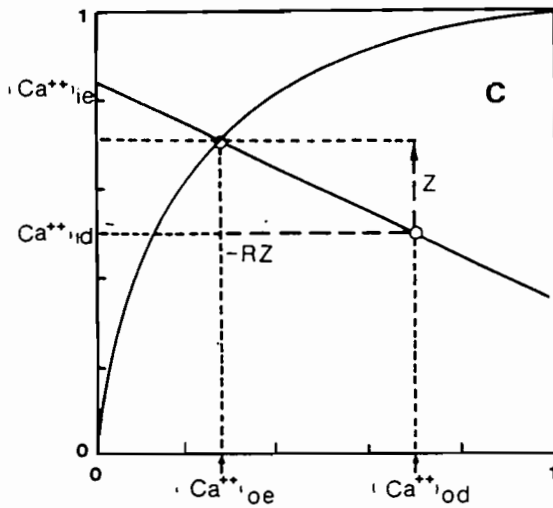
$$D = - R \cdot Z \quad (10)$$

où  $R$  est donné par :

$$R = \frac{CEC \cdot w}{C_0 \cdot V_0} = \frac{CEC}{C_0} \cdot B \quad (11)$$

$B$  est le rapport sol/solution. Ceci revient à dire que lorsque la fraction

équivalente du Ca absorbé augmente de  $Z$ , sa fraction équivalente en solution diminue de  $RZ$ . Tous les points dans le plan de l'isotherme d'échange qui satisfont à cette condition se trouvent sur une droite de pente  $1/R$ , le point déterminé par les coordonnées définissant la composition de départ doit évidemment se trouver sur cette droite. Le point d'équilibre doit se trouver sur l'isotherme d'échange; par conséquent, on trouvera la composition des cations échangeables et de la solution du sol en déterminant graphiquement l'abscisse et l'ordonnée du point d'intersection de la droite et de l'isotherme d'échange (Figure 1C).



**Figure 1 C. Méthode graphique de détermination de l'équilibre d'échange**  
**D. Méthode numérique de détermination de l'équilibre d'échange**

### 3. ALGORITHME POUR LA SOLUTION DU PROBLÈME

La méthode graphique qui vient d'être décrite représente une solution du problème posé. Il est toutefois évident qu'elle ne peut guère être employée si, par exemple, on calcule le mouvement des sels dans un profil.

Dans ce cas, il faudra procéder à un très grand nombre de rééquilibrations de la composition de la solution au fur et à mesure qu'elle percole dans le sol en y trouvant des colloïdes de propriétés différentes et des solutions de sol de composition variée. L'algorithme qui est utilisé dans ce cas peut se comprendre facilement en considérant la figure 1D.

À partir du point de départ, on se déplace le long de la droite exprimant la conservation de la quantité d'ions impliqués dans l'échange ionique vers l'isotherme d'échange, ceci suppose tout d'abord que l'on puisse fournir une indication sur le sens du déplacement à effectuer le long de la droite en question.

Le test consiste à situer le point de départ par rapport à l'isotherme d'échange : si l'on se trouve au-dessus de l'isotherme, il faudra diminuer la proportion de Ca adsorbé (pour une mise en graphique du type de la figure 1D).

Le test consiste à comparer la valeur du coefficient de sélectivité  $K_C$  calculé à partir des données initiales de composition de la solution et des colloïdes ainsi que de la force ionique de la solution (pour le calcul des coefficients d'activité) au coefficient de sélectivité correspondant à la proportion  $Y$  de  $Ca^{++}$  à la surface des colloïdes.

Cette dernière valeur peut s'obtenir à partir d'une régression polynomiale de la valeur trouvée expérimentalement pour le coefficient de sélectivité sur la fraction ionique équivalente  $Y$  (Figure 1B).

Plus simplement, on peut supposer (ce qui n'est pas toujours exact) que le coefficient de sélectivité est constant et indépendant de  $Y$ .

Les programmes 1 et 2 en BASIC présentés pour cet exercice font appel à l'une et à l'autre méthode. Soit, par exemple,  $A = 7$  pour la valeur du coefficient de sélectivité, on calcule la différence  $E = A - K_C$ , si cette différence est positive, il faut accroître  $Y$  pour se rapprocher de l'isotherme et inversement.

Le déplacement le long de la droite de pente  $-1/R$  se fera par pas de 0.1 de fraction ionique équivalente ; à chaque pas le test situant le point par rapport à l'isotherme est répété jusqu'à ce qu'il indique que l'isotherme a été

dépassé, on effectue alors un pas en arrière et on recommence à progresser vers l'isotherme en faisant des pas dix fois plus petits ; le test est de nouveau exécuté à chaque pas et l'on peut ainsi obtenir l'abscisse et l'ordonnée du point d'intersection de la droite et de l'isotherme avec la précision que l'on voudra. On peut évidemment se contenter d'une précision de la détermination au pour-cent près, ce qui suppose une seule répétition du cheminement le long de la droite.

Étant donné la forme algébrique du coefficient de sélectivité, si l'une ou l'autre des fractions ioniques équivalentes est égale à zéro ou à l'unité, le coefficient de sélectivité deviendra infini ou plus exactement l'ordinateur refusera la division par zéro.

Il importe donc de disposer d'un test au début du programme destiné à vérifier cette possibilité d'erreur. En fait, si la fraction ionique équivalente est inférieure à un nombre donné très petit, elle est remplacée par ce nombre.

#### 4. PROGRAMMATION DE L'ALGORITHME

Ce qui est exposé ci-dessus est résumé sous forme d'un ordinogramme à la figure 2 qui doit permettre une programmation sans difficulté.

Remarquez que le test permettant de décider où l'on se trouve par rapport à l'isotherme est inclus dans une sous-routine appelée par l'instruction GOSUB du BASIC.

Le programme 1 en BASIC permet de calculer la proportion Na et de Ca échangeables à la surface des colloïdes du sol. La seule donnée à fournir est la normalité totale de la solution d'équilibre dont la composition n'est pas modifiée par le processus d'échange puisqu'elle est supposée être présente en grand excès. Ce programme utilise une valeur constante du coefficient de sélectivité.

Le programme 2 permet le calcul de la distribution du Ca et du Na entre le sol et la solution lorsqu'une quantité finie de sol est mise en présence d'une quantité finie de solution.

Comme nous l'avons vu précédemment, il faut évidemment fournir beaucoup plus d'information pour résoudre le problème. Ce programme utilise une valeur variable du coefficient de sélectivité obtenue à partir d'une régression polynomiale du troisième degré de  $K_c$  sur la composition des cations adsorbés.



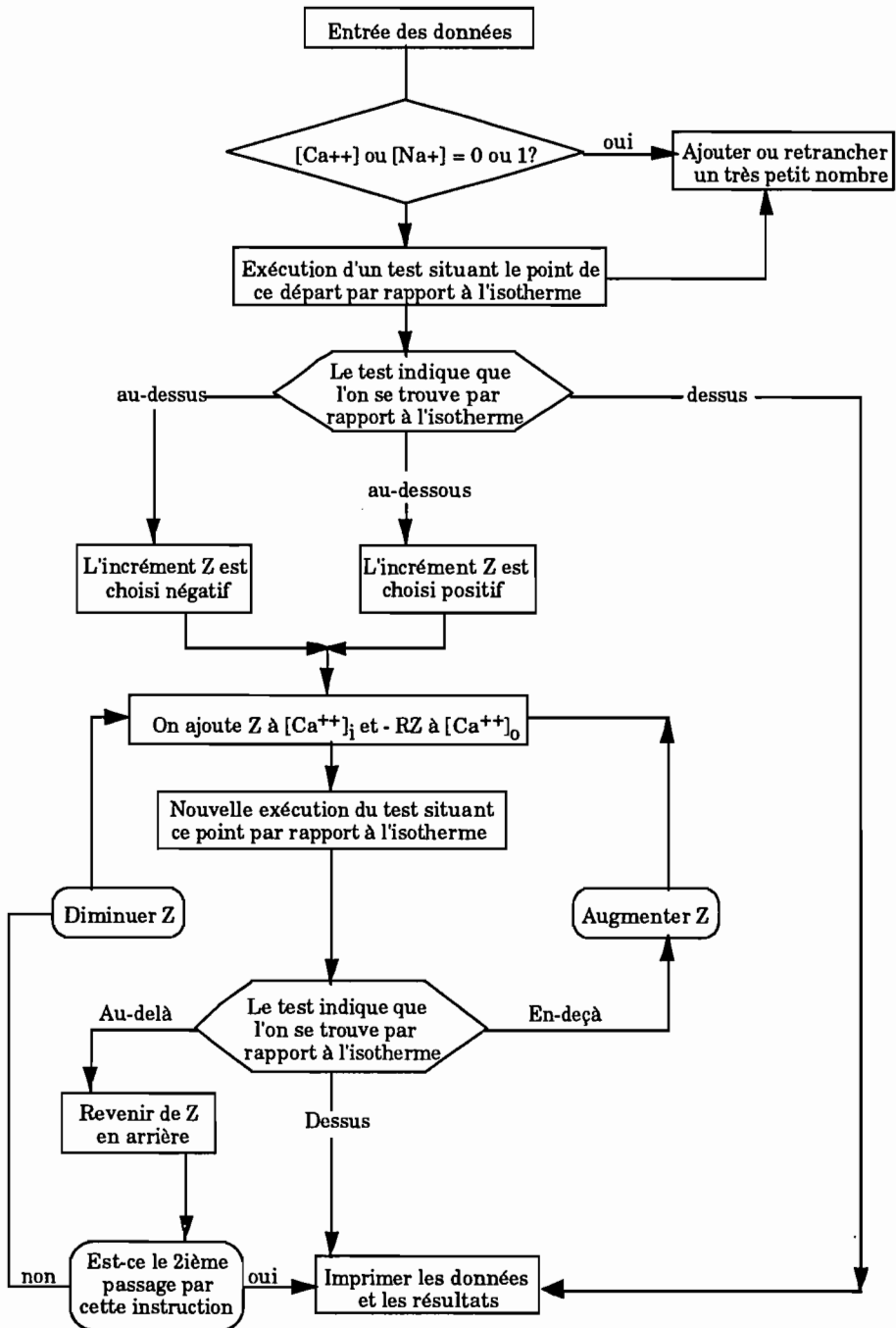


Figure 2. Ordinogramme pour la détermination du point d'équilibre d'un échange ionique

**Programme 1. Calcul de l'équilibre d'échange ionique pour un rapport sol/solution très petit**

```

10 PRINT "Simulation point par point d'un isotherme d'échange Na-Ca"
15 PRINT "Le rapport sol/solution est très petit"
20 PRINT "Le coefficient de sélectivité est supposé constant et égal à 7"
30 PRINT "Entrez la normalité totale de la solution d'équilibre en ÉQUIVALENTS par litre"
40 PRINT "Pour arrêter les calculs entrer 0"
50 INPUT C
60 IF C = 0 Then 630
70 PRINT "Entrez la fraction équivalente du Ca dans la solution"
80 INPUT X
90 A= 7 :REM Valeur du coefficient de sélectivité
100 Y=.5 :REM Première estimation arbitraire du taux de saturation en Ca
110 R=0 : REM Valeur du rapport sol/eau
120 Z=.05 : REM Valeur du pas pour l'approche de l'isotherme
130 W=0 : REM Compteur d'itérations
140 Y1=Y
150 X1=X
160 F1 = .000001
170 IF Y>0 Then 190
180 Y = F1
190 IF Y<1 Then 210
200 Y=1-F1
210 IF X >0 Then 230
220 X=F1
230 IF X<1 Then 250
240 X=1-F1
250 GOSUB 530
255 F2=E
260 IF F2 < 0 Then 290
270 IF F2 = 0 Then 460
280 IF F2 >0 Then 310
290 S1= -1
300 GOTO 320
310 S1=1
320 Y1 = Y1 + S1*Z
330 X1= X1 - R*Z*S1
340 IF Y1>=1 OR X1>1 Then 400
350 IF Y1<= 0 OR X1 <0 Then 400
360 GOSUB 530
370 F3=E
380 IF F2*F3 = 0 Then 460
390 IF F2*F3 >0 Then 320
400 Y1 = Y1- S1*Z
410 X1=X1 + R*S1*Z
420 W = W+1
430 IF(W-2) >0 Then 460
440 Z=Z/10!

```

```

450 GOTO 320
460 PRINT "*****"
470 PRINT "Normalité (eQ/L)";C
480 PRINT "Ca solution:";X1
490 PRINT "Ca surface:";Y1
500 PRINT "*****"
510 GOTO 30
520 END
530 REM Sous-routine pour le calcul des coefficients d'activité
540 G1=(2+X1)*C/2
550 G2=SQR(G1)
560 G3= -2.30585*.509*G2
570 G4= EXP(G3/(1 + .329*4.5 *G2))
580 G5 = EXP(G3*4/(1 +.329*6*G2))
590 G6=G4*G4/G5
600 G7= 2*C*Y1*(1-X1)^2*G6/((1-Y1)^2*X1)
610 E=A-G7
620 RETURN
630 END

```

### Programme 2. Calcul de l'équilibre d'échange ionique pour un rapport sol/ solution fini

```

10 REM Ce programme calcule l'équilibre d'échange ionique Ca/Na entre une
    masse finie de sol et un volume fini de solution
20 DEF FN Q(X)=INT(X*1000+.5)/1000
30 PRINT "Entrez la masse de sol en g"
40 INPUT W
50 PRINT "Entrez sa capacité d'échange en milliéquivalents par gramme"
60 INPUT CE
70 PRINT "Entrez le volume de solution en mL"
80 INPUT V0
90 PRINT "Entrez la concentration de la solution"
100 PRINT "en ÉQUIVALENTS par litre"
110 INPUT C0
120 PRINT "Quelle est la fraction équivalente du Ca adsorbé au départ?"
130 INPUT YD
140 PRINT "Idem pour la solution"
150 INPUT XD
160 B=W/V0
170 R=(B*CE)/C0
180 Z=.01
190 NA=0
200 Y=YD
210 X=XD
220 E=1E-08
230 IF YD<=0 Then Y = E
240 IF YD>=1 Then Y = 1-E
250 IF XD<=0 Then X=E

```

```

260 IF XD >=1 Then X=1-E
270 GOSUB 1500
280 FD = EC
290 IF FD<0 Then 320
300 IF FD= 0 Then 500
310 IF FD > 0 Then 340
320 IS = -1
330 GOTO 350
340 IS = 1
350 Y=Y+Z*IS
360 X=X-R*Z*IS
370 IF Y>=1 OR X>= 1 Then 440
380 IF Y<=0 OR X <=0 Then 440
390 GOSUB 1500
400 S=EC
410 IF S*FD > 0 Then 350
420 IF S*FD =0 Then 500
430 IF S*FD<0 Then 440
440 Y=Y-Z*IS
450 X=X+R*Z*IS
460 NA=NA+1
470 IF NA>2 Then 500
480 Z=Z/10
490 GOTO 340
500 PRINT :PRINT :PRINT
510 PRINT "Les données de départ étaient:"
520 PRINT "Rapport sol/solution (G/mL):";B
530 PRINT "Capacité d'échange des cations (en milliEq/g):";CE
540 PRINT "Normalité de la solution(Eq/L):";C0
550 PRINT "Fraction du Ca en surface au départ:";YD
560 PRINT "Idem en solution:";XD
570 PRINT "=====
580 PRINT "Valeurs à l'équilibre:"
590 PRINT "Fraction du Ca++ en surface:";FN Q(Y)
600 PRINT "Idem en solution:";FN Q(X)
610 PRINT "=====
620 END
630 END
1500 REM Sous-routine pour le calcul des coefficients d'activité et du coefficient de
    sélectivité
1510 REM Noter que ce dernier n'est pas constant mais est une fonction de la fraction
    de Ca++ adsorbé
1520 FI = (2+X)*C0/2
1530 RF = FI^5
1540 GA = EXP(2.342*(RF/(1+RF)-.2*FI))
1550 S0=2.96 +18.1*Y - 57.87*Y*Y +53.05*Y^3
1560 SK= 2*C0*Y*(1-X)^2*GA/((1-Y)^2*X)
1570 EC = S0-SK
1580 RETURN

```

## 5. VALIDATION DU MODÈLE

La figure 1A montre deux isothermes calculés à deux normalités différentes sur lesquels on a superposé les points expérimentaux ; l'accord est donc aussi bon que possible et on peut se servir du modèle pour calculer un isotherme d'échange à une normalité quelconque. Il y a, bien sûr, des réserves à faire à cette affirmation : "on peut faire le calcul à la normalité que l'on voudra", ce sera vrai pour autant que l'on demeure dans le domaine de validité des hypothèses explicites ou implicites qui sont à la base du modèle et limitent son utilisation. Ces hypothèses sont, par exemple, l'utilisation d'une formule semi-empirique pour le calcul des coefficients d'activité utilisés dans le calcul de  $K_C$  : le coefficient de sélectivité. Ces formules sont de plus en plus simples au fur et à mesure que l'on se rapproche d'une solution infiniment diluée. D'autre part, le modèle ne prend pas en compte la formation de paires d'ions de type  $\text{CaCl}^+$  dont l'affinité pour des surfaces chargées négativement peut être très différente de celle du  $\text{Ca}^{++}$  et dont la concentration dépendra de celle des anions des électrolytes. Nous verrons dans l'exercice suivant comment calculer les concentrations des paires d'ions qui se forment dans des solutions d'électrolytes.

Rappelons les réserves faites dans l'introduction sur l'applicabilité des méthodes thermodynamiques à l'échange ionique. La réversibilité de l'équation est vérifiée et l'état d'équilibre est effectivement atteint lors des mesures.

## 6. EXEMPLE D'UN AUTRE LANGAGE : LE FORTRAN

Le FORTRAN reste, malgré ses défauts et son manque d'attrait, l'un des langages les plus employés en programmation scientifique.

Les derniers développements du FORTRAN et notamment le FORTRAN 77 ont considérablement amélioré le langage en rendant ses règles plus flexibles, en facilitant le traitement des textes, etc. On pourrait citer un très grand nombre de livres écrits sur l'apprentissage du langage. Celui de MONRO (1982), nous a semblé le plus accessible.

La première version du FORTRAN (pour FORMula TRANslation) date de 1967. Elle représentait un progrès considérable pour la programmation des ordinateurs. À la différence du BASIC que nous avons utilisé jusqu'à présent, le FORTRAN est un langage "compilé". Ce qui veut dire qu'un programme source, c'est-à-dire une suite d'instructions relativement transparentes est convertie en une suite d'instructions que la machine comprend. Un programme en BASIC ou en APL est très généralement interprété en ce sens que chaque instruction est traduite au moment de son exécution.

Le programme 3 traduit en FORTRAN l'un des programmes en BASIC présenté ci-dessus.

### Programme 3. Simulation d'échange ionique sur FORTRAN

```

1 C Programme de simulation d'échange ionique
2 C Compilable sur Professional FORTRAN .Version 1.22
3 C Copyright IBM & Ryan-McFarland Corp .
4 WRITE(*,60)
5 60 FORMAT(' Normalité totale de la solution? ')
6 READ(*,10) C0
7 WRITE(*,61)
8 10 FORMAT(F10.5)
9 61 FORMAT(' Fraction équivalente du Ca en solution ? ')
10 READ(*,10)XD
11 YD=.5
12 R=0.
13 A=7.
14 Z=0.05
15 KLM=0
16 Y=YD
17 X=XD
18 FIF=0.00001
19 IF(YD.LE.0.) Y=FIF
20 IF(YD.GE.1) T=1. -FIF
21 IF(XD.LE.0.) X=FIF
22 If(XD.GE.1.) X=1.-FIF
23 FD= ECH(Y,X,C0,A)
24 IF(FD) 72,77,71
25 72 SIG = -1
26 GO TO 73
27 71 SIG = 1
28 73 Y = Y + SIG * Z
29 X = X - R*SIG *Z
30 IF(Y.GE.1..OR.X.GE.1.) GOTO 75
31 IF(Y.LE.0..OR.X.LE.0.) GO TO 75
32 F=ECH(Y,X,C0,A)
33 IF(F*FD) 75,77,73
34 75 Y=Y-SIG *Z
35 X = X+ R*SIG*Z

```

```

36     KLM=KLM+1
37     IF(KLM-2) 76,76,77
38 76  Z=Z/10.
39     GO TO 73
40 77  WRITE(*,65)C0,XD,Y
41 65  FORMAT(' Lorsque le sol est mis en équilibre avec une solution de
42      *normalité totale:',F7.2,' et contenant une fraction équivalente du
43      * Ca = ',F7.2,' la fraction équivalente du Ca adsorbé vaut:',F7.2)
44     END
45     FUNCTION ECH(Y,X,C0,A)
46     FI=(2.+X)*C0/2.
47     RFI = SQRT(FI)
48     AUX = -2.302585*0.509*RFI
49     GNA=EXP(AUX/(1.+0.329*4.5*RFI))
50     GCA=EXP(AUX*4./(1. + 0.329*6.0 *RFI))
51     G=GNA*GNA/GCA
52     SKC=2.0*C0*Y*(1-X)**2*G/((1-Y)**2*X)
53     ECH = A - SKC
54     RETURN
55     END

```

La comparaison est très aisée :

- un C en colonne 1 correspond au REM du BASIC ;
- un \* en colonne 6 à une continuation de la ligne ;
- les fonctions logiques utilisées se comprennent immédiatement par rapport aux instructions correspondantes en BASIC .

Un détail mineur : SQR en BASIC et SQRT en FORTRAN sont équivalents.

Rappelons que l'exécution de ce programme sera beaucoup plus rapide en raison du fait qu'il est compilé et non interprété ligne après ligne comme le programme BASIC .

## BIBLIOGRAPHIE

Il existe une très abondante bibliographie sur l'échange ionique, on en trouvera l'essentiel dans les livres suivants:

Bolt G.H. (1979) Soil Chemistry. Vols I et II. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam. Voir surtout: Vol I Chap 4. Adsorption of cations by soils et Vol II Chap 2: Thermodynamics of cation exchange

Sposito G. (1984) *The surface chemistry of soils*. Oxford University Press

Sposito G. (1981) *The thermodynamics of soil solutions*. Oxford Clarendon Press

Laudelout H. (1987) Cation exchange equilibria in clays . Chap 4 in "Chemistry of clays and clay minerals" A.C.D. Newman ed. Longman Scientific & Technical

Peu d'articles ont été cités dans le texte, à l'exception d'un travail qui porte sur un sujet souvent négligé : la réversibilité de l'échange ionique en fonction des conditions expérimentales.

Van Bladel R. & Laudelout H. (1967) Apparent irreversibility of ion-exchange reactions in clay suspensions. *Soil Science* 104 : 134-137

Un "must" dans toute lecture préliminaire à un travail de recherche sur l'échange ionique est :

Gaines G.L. & Thomas H.C. (1953) Adsorption studies on clay minerals.II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption *J. Chemical Physics* 21 : 714-718

On pourrait citer un très grand nombre de livres écrits sur l'apprentissage du langage FORTRAN. Celui qui nous a semblé le plus accessible est :

Monro D.M. (1982) *FORTRAN 77*. Edward Arnold, 360p.



---

## CHAPITRE 5

# SPÉCIATION DE LA SOLUTION DU SOL

## 1. INTRODUCTION

Le problème du calcul des équilibres physico-chimiques dans le sol implique la prise en compte de toutes les réactions qui peuvent se produire dans un système hétérogène : réactions d'échange ionique, adsorption et désorption, précipitation et solubilisation, oxydation et réduction, formation de paires d'ions, complexes et chélates avec des molécule organiques....

En supposant que les divers équilibres impliqués dans ces réactions soient atteints, on pourra calculer les concentrations des diverses espèces neutres ou chargées qui se trouvent dans la solution du sol et définir ainsi le milieu ionique vrai auquel est exposée la racine de la plante ou bien la concentration et la composition de la solution qui va quitter les couches superficielles du sol pour rejoindre la nappe phréatique dont la qualité de l'eau sera ainsi déterminée. Ceci signifie donc que l'intérêt du problème ne se limite pas à la pédologie mais s'étend à la géochimie, à la chimie des eaux superficielles ou de nappe, aux problèmes de radioécologie ou de pollution

Des calculs de ce genre sont exécutés de façon courante en chimie analytique : un problème tel que la concentration en ions  $H^+$  d'une solution d'acide faible ne diffère pas en principe du problème qui nous occupe. La différence est évidemment le nombre de réactions qui sont prises en compte simultanément et l'absence de simplification devant permettre une résolution analytique du système d'équations.

## 2. ANALYSE DU PROBLÈME

Deux approches sont, en principe, possibles : la première consiste à rechercher les concentrations des diverses espèces chimique qui réalisent un minimum de l'énergie libre du système, la seconde consiste à calculer les concentrations de ces espèces qui satisfont aux diverses conditions d'équilibre qui doivent exister entre elles. La seconde approche est la plus utilisée, à son tour elle se subdivise suivant la technique de calcul utilisée.

On peut résoudre le système d'équations résultant de ces conditions d'équilibre suivant l'une ou l'autre méthode numérique : méthode de Newton-Raphson, élimination gaussienne ou des méthodes plus simples encore comme celles que nous décrirons ci-dessous.

L'une et l'autre des deux approches principales impliquera toujours deux conditions fondamentales supposées être réalisées : la conservation de la masse et l'équilibre chimique.

On ne peut pas dire qu'il existe une différence fondamentale entre ces deux approches. On peut considérer que la méthode de l'énergie libre consiste à opérer un changement de variable par la relation :

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln K$$

Les données à fournir pour effectuer le calcul ne sont plus alors des constantes d'équilibre mais des valeurs d'énergie libre. Il est plus facile actuellement de rassembler une collection des premières que des secondes. Ces approches se résumeront toujours à trouver une solution à un système d'équations non linéaires. La question de l'unicité de la solution est intéressante mais ne peut être abordée ici.

Il existe un très grand nombre de modèles de calcul des équilibres physico-chimiques dans les sols et les eaux qui ont été développées au cours de ces quinze dernières années. Certains sont très volumineux comme par exemple GEOCHEM ou sa version plus récente SOILCHEM lequel avec sa banque de données occupe 3 500 cartes. D'autres, comme WATSPEC sont beaucoup plus simples. Il est possible de repérer une filiation plus ou moins explicite entre les divers modèles, repris et travaillés par des auteurs successifs. Il n'est guère à conseiller de s'embarquer dans la confection d'un modèle complexe plutôt que d'adapter à ses besoins propres ce qui est disponible. Nous avons choisi pour ce premier exemple un modèle très simple apparemment dérivé de WATSPEC et qui a été utilisé par O'Connor (1975).

### 3. ALGORITHME POUR LA SOLUTION DU PROBLÈME

La solution du problème de la recherche d'un grand nombre de concentrations satisfaisant aux multiples conditions d'équilibre très généralement non linéaires qui doivent exister pour les espèces présentes peut se faire suivant des techniques mathématiques plus ou moins sophistiquées. Nous allons en illustrer deux, très simples l'une et l'autre. La première, la plus simple de toutes, est généralement connue sous le nom de technique de la "force brutale" et repose sur la capacité de l'ordinateur de moudre les chiffres à grande vitesse plutôt que sur la sophistication mathématique de la méthode. La seconde dite des fractions continues est un peu plus élaborée.

Ces deux algorithmes seront illustrés pour un cas particulièrement simple. On considère le cas d'un seul électrolyte en solution donnant un cation  $C^+$ , un anion  $A^-$  et une paire d'ions. La constante de stabilité de cette paire d'ions  $P$  s'exprime par :

$$(P) = K \cdot (C^+) \cdot (A^-)$$

Les parenthèses désignent les activités que nous allons provisoirement identifier à des concentrations pour la facilité de l'exposé.

D'autre part, la conservation de la masse impose que :

$$(C)_T = (C^+) + (P) \quad \text{et} \quad (A)_T = (A^-) + (P)$$

L'indice T désigne la concentration totale en C et A telle que l'analyse chimique l'a fournie. Il est clair que dans ces équations de conservation ne peuvent intervenir que des concentrations.

Pour démarrer les itérations qui vont conduire à la détermination des concentrations en cations, en anions et en paires d'ions, on peut évaluer les concentrations en cations et en anions aux concentrations analytiques, c'est à dire :

$$(C^+)_1 = (C)_T \quad \text{et} \quad (A^-)_1 = (A)_T$$

Dans le cas de la solution par la "force brutale", on obtiendra à partir de cette première estimation, indiquée par l'indice (1) une première valeur de (P) soit :

$$(P)_1 = K \cdot (C^+)_1 \cdot (A^-)_1$$

d'où l'on peut obtenir une seconde estimation de la concentration en cation et en anion à partir de l'équation de conservation :

$$(C^+)_2 = (C)_T - (P)_1 = (C)_T - K \cdot (C^+)_1 \cdot (A^-)_1$$

$$(A^-)_2 = (A)_T - (P)_1 = (A)_T - K \cdot (C^+)_1 \cdot (A^-)_1$$

et après la n<sup>ième</sup> itération :

$$(C^+)_{n+1} = (C)_T - K \cdot (C^+)_n \cdot (A^-)_n$$

$$(A^-)_{n+1} = (A)_T - K \cdot (C^+)_n \cdot (A^-)_n$$

Une autre méthode numérique permet une convergence plus rapide. C'est la méthode des fractions continues qui s'introduit de façon très naturelle. En effet, elle consiste à combiner les équations de conservation et d'équilibre, ce qui donne :

$$(C^+) = \frac{(C)_T}{1 + \frac{(P)}{(C^+)}} \quad \text{ou bien} \quad (C^+) = \frac{(C)_T}{1 + K \cdot (A^-)}$$

et de façon semblable pour l'anion :

$$(A^-) = \frac{(A)_T}{1 + K \cdot (C^+)}$$

Si l'on procède de manière identique à ce qui précède, c'est-à-dire en utilisant les concentrations totales en C et en A comme première estimation des concentrations en  $C^+$  et en  $A^-$ , on obtient pour la première estimation, en recopiant les équations ci-dessus après avoir indiqué les concentrations :

$$(C^+)_1 = \frac{(C)_T}{1 + K \cdot (A)_T} \quad (1)$$

et

$$(A^-)_1 = \frac{(A)_T}{1 + K \cdot (C)_T} \quad (2)$$

D'où pour la deuxième estimation de  $(C^+)$  et  $(A^-)$

$$(C^+)_2 = \frac{(C)_T}{1 + K \cdot (A^-)_1}$$

et

$$(A^-)_2 = \frac{(A)_T}{1 + K \cdot (C^+)_1}$$

et en remplaçant  $(A^-)_1$  et  $(C^+)_1$  par leurs valeurs tirées des équations (1) et (2)

$$(C^+)_2 = \frac{(C)_T}{1 + K \left[ \frac{A_T}{1 + K \cdot (C)_T} \right]} \quad \text{et} \quad (A^-)_2 = \frac{(A)_T}{1 + K \left[ \frac{C_T}{1 + K \cdot (A)_T} \right]}$$

On voit qu'à la n<sup>ième</sup> itération on aura :

$$(C^+)_{n+1} = \frac{(C)_T}{1 + K(A^-)_n}$$

$$(A^-)_{n+1} = \frac{(A)_T}{1 + K(C^+)_n}$$

On peut voir par substitution dans la relation précédente que la n<sup>ième</sup> itération s'exprime par une fraction continue :

$$(C^+)_{n+1} = \frac{(C)_T}{1 + \frac{K \cdot (A)_T}{1 + \frac{K \cdot (C)_T}{1 + \frac{K \cdot (A)_T}{1 + K \cdot (C)_T}}}} \quad (3)$$

et de même pour  $(A^-)_{n+1}$

Il est peut être utile de rappeler en quelques mots la nature et les propriétés des fractions continues. On peut utiliser pour ce faire un exemple de fraction continue, bien connu des agronomes et des botanistes.

La célèbre fraction continue :

$$\frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \dots}}}}$$

donne, lorsque l'on calcule ses valeurs successives (réduites), la série: 2/3, 3/5, 5/8, 8/13, 13/21 ... qui représente la série phyllotaxique qui décrit l'implantation des feuilles le long d'un rameau ou des écailles le long d'un cône de résineux. On voit que les différences entre les évaluations successives d'une fraction continue (ses réduites) diminue avec l'augmentation du nombre de termes, la valeur limite de la série ci-dessus est 0.618...

Pour des détails sur ce sujet qui a passionné les botanistes et les forestiers, voir par exemple D'Arcy Thompson (1942) et Douady & Couder (1993).

On dispose ainsi d'un algorithme qui permettra de calculer par les approximations successives de plus en plus serrées de la fraction continue (3) les valeurs des concentrations du cation, de l'anion et du complexe qui satisfont aux constantes de stabilité propres aux paires d'ions.

#### 4. PROGRAMMATION DE L'ALGORITHME

La programmation de l'algorithme doit prendre en compte les conditions d'équilibre reliant les activités des divers constituants, la conservation de la quantité de matière présente sous les diverses formes ce qui implique les concentrations. Il sera donc nécessaire d'alterner l'utilisation des activités pour l'application des conditions d'équilibre et l'utilisation des concentrations pour l'application des équations de conservation. Le passage des concentrations aux activités (ou vice-versa) se fera par l'utilisation des coefficients d'activité qui seront calculés par la relation de Debye-Hückel :

$$-\log \gamma = \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i BI}$$

I est la force ionique (la relation étant valide pour  $I < 0.1 \text{ M}$ ) ;

$z_i$  est la charge de l'espèce  $i$  ;

$a_i$  est un paramètre propre à l'ion : son rayon effectif pour l'interaction avec les autres ions.

Pour éviter de compliquer le programme, nous nous limiterons aux éléments d'entrée suivants :

- la pression partielle de  $\text{CO}_2$
- le calcium total
- le magnésium total
- le sulfate total
- le sodium total
- le chlorure total
- le potassium total

D'après Stumm & Morgan (1981), on peut considérer que les paires d'ions à prendre en compte dans une eau "naturelle" sont celles qui sont données au tableau 1 avec les constantes de stabilité correspondantes (log décimal de la valeur à 25 °C sous 1 atmosphère et à force ionique infiniment faible).

Le programme contient six sous-routines dont les fonctions sont les suivantes :

- 1. Le calcul des coefficients d'activité par la formule de Debye-Hückel, le programme principal fournit les deux paramètres propres à l'ion : sa charge  $z$  et le "rayon équivalent"  $a$ . Une valeur du coefficient d'activité ( $\gamma$ ) est retournée au programme principal.

**Tableau 1. Constantes de stabilité des principales paires d'ions**  
D'après Stumm & Morgan (1981)

Ion	$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$
$\text{Na}^+$	-0.3	0.77	0.70
$\text{K}^+$	-	-	0.85
$\text{Mg}^{2+}$	0.69	2.88	2.23
$\text{Ca}^{2+}$	1.0	3.15	2.31
$\text{H}^+$	6.35	10.33	2.00

- 2. Le calcul du rapport de deux estimations successives de la concentration d'une forme chimique donnée et la vérification que le rapport de ces deux estimations est égal à l'unité à un centième ou à un millièmè près suivant la valeur assignée à TOL. (ligne 60).
- 3. Le calcul de l'activité ou de la concentration des espèces contenant le calcium. En raison de la relation utilisée pour le calcul des activités, les espèces de charge nulle telles que  $\text{CaCO}_3^\circ$ ,  $\text{CaSO}_4^\circ$ ,  $\text{MgCO}_3^\circ$ ,  $\text{MgSO}_4^\circ$  ont un coefficient d'activité égal à l'unité, il est donc inutile d'avoir des symboles différents pour l'activité et la concentration.
- 4. Une sous-routine fait un calcul identique pour les espèces contenant le Mg.
- 5. De même pour Na.
- 6. Et de même pour K.

Le programme principal débute par une estimation grossière de la force ionique mais suffisante pour le but recherché, de même que l'estimation du pH, pour lequel on choisit la valeur 7, qui va être augmentée ou diminuée suivant la pression partielle de  $\text{CO}_2$  et le défaut d'électroneutralité au départ.

La première étape du calcul consiste à calculer la concentration en  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (en réalité  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$ ) à partir de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  et de la constante de proportionnalité de la loi de Henry pour le  $\text{CO}_2$ . Cette façon de faire est usuelle : on obtient ainsi la concentration en "acide carbonique libre". Il faut, toutefois, noter que la proportion de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  dans cette somme est de l'ordre du millièmè.

Les variables représentant de façon transparente les concentrations ou les activités des diverses espèces chimiques sont initialisées en les posant égales à la concentration analytique, ce qui représente une approximation qui sera améliorée par des passages successifs dans des boucles spécifiques pour chaque élément.

Les autres variables (paires d'ions) sont automatiquement initialisées à zéro par la version du BASIC utilisé.

Vient ensuite le calcul des coefficients d'activité  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  des ions  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{--}$  par l'appel de la sous-routine à la ligne 1850, puis les concentrations en ions  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{--}$  à partir des activités des espèces correspondantes et des coefficients d'activité.

On a calculé en 480-490 les deux facteurs :

$$C_1 = \frac{K_1}{(\text{H}^+)} = \frac{(\text{HCO}_3^-)}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} \quad \text{et} \quad C_2 = \frac{K_2}{(\text{H}^+)} = \frac{(\text{CO}_3^{--})}{(\text{HCO}_3^-)}$$

on a donc:

$$(\text{HCO}_3^-) = C_1 \cdot (\text{H}_2\text{CO}_3) \quad \text{et} \quad (\text{CO}_3^{--}) = C_2 \cdot (\text{HCO}_3^-)$$

Rappelons que la concentration en  $\text{H}_2\text{CO}_3$  est calculée une fois pour toutes à partir de la pression partielle en  $\text{CO}_2$  et que l'on suppose, comme la charge de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  est nulle, que sa concentration est égale à son activité.

La concentration et l'activité des ions  $\text{H}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{--}$  ainsi estimées d'une façon très approximative sont utilisées pour un premier passage à travers le programme pour les cycles propres à chaque élément considéré dans le calcul : Ca, Mg, Na, K,  $\text{SO}_4$  en négligeant la formation de paires d'ions impliquant  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{OH}^-$ .

Chacun de ces cycles appelle la sous-routine correspondante puis utilise la somme des concentrations en paires d'ions qu'elle lui a fourni pour calculer la concentration de l'ion libre à partir de la relation de récurrence:

$$(\text{Ca}^{++})_i = \frac{(\text{Ca})_T}{1 + \frac{(\text{CaIP})}{(\text{Ca}^{++})_{i-1}}} \quad (4)$$

CaIP : Calcium impliqué dans les paires d'ions



À partir de la nouvelle valeur de  $(Ca^{++})$ , on calcule l'activité correspondante de l'ion  $Ca^{++}$  qui est alors comparée à la valeur calculée lors du passage précédent. S'il y a égalité, on passe au cycle du magnésium, sinon on remplace l'ancienne valeur par la nouvelle, on lui fait traverser la sous-routine de calcul des paires d'ions comprenant le Ca, ce qui, en général, ne la modifie plus guère, puis on passe à l'équilibration des composés du magnésium. Ce cycle débute à la ligne 740 et est laissé de côté si la concentration en magnésium total est inférieure à 0.0001 M.

Le principe de calcul est exactement le même que pour le calcium ainsi que pour les ions  $K^+$  et  $Na^+$ . Lorsque le passage dans chacun des cycles ne modifie plus le rapport des activités calculées dans deux itérations successives, on passe au suivant, puis on termine par le calcul de la concentration en ion  $SO_4^{--}$  après laquelle on retourne au début du cycle d'équilibration.

Signalons que le cycle concernant l'ion sulfate est légèrement différent des quatre précédents. En effet, la concentration des paires d'ions contenant le sulfate a déjà été calculée et il ne reste plus qu'à effectuer leur somme qui servira à calculer une nouvelle valeur de la concentration en sulfate ; si cette valeur est identique à celle qui a été trouvée au passage précédent, on peut passer à la suite du calcul en utilisant l'activité et la concentration en sulfate qui viennent d'être calculées, sinon on calcule l'activité de l'ion sulfate à partir de la dernière estimation de sa concentration et on retourne au début de la boucle d'équilibration pour les cycles Ca, Mg, K, Na et  $SO_4$ .

On procède ensuite au calcul de l'électroneutralité et, suivant le signe de la différence des charges positives et négatives (DEL), on modifie la concentration en ion  $H^+$  par la relation figurant à la ligne 1320 du Programme 1 (voir p. 99).

Après ce calcul de l'activité des ions  $H^+$ , on retourne tout au début de la série d'équilibration que l'on parcourt entièrement sous les mêmes conditions que précédemment. On sortira de cette boucle lorsqu'elle ne modifiera plus l'activité des ions carbonates. On passe alors au calcul de la force ionique dont on remplace l'estimation grossière qui avait été faite au début du programme par une valeur résultant du calcul des concentrations ioniques.

On retourne au début du programme et la racine carrée de cette nouvelle valeur de la force ionique sera introduite dans la routine de calcul des coefficients d'activité. Un dernier test est effectué en fin de parcours sur la valeur de la force ionique et on passe à l'impression des résultats.

Le schéma général de ce programme est présenté à la figure 1, abstraction faite des sous-routines propres aux cations et aux sulfates.

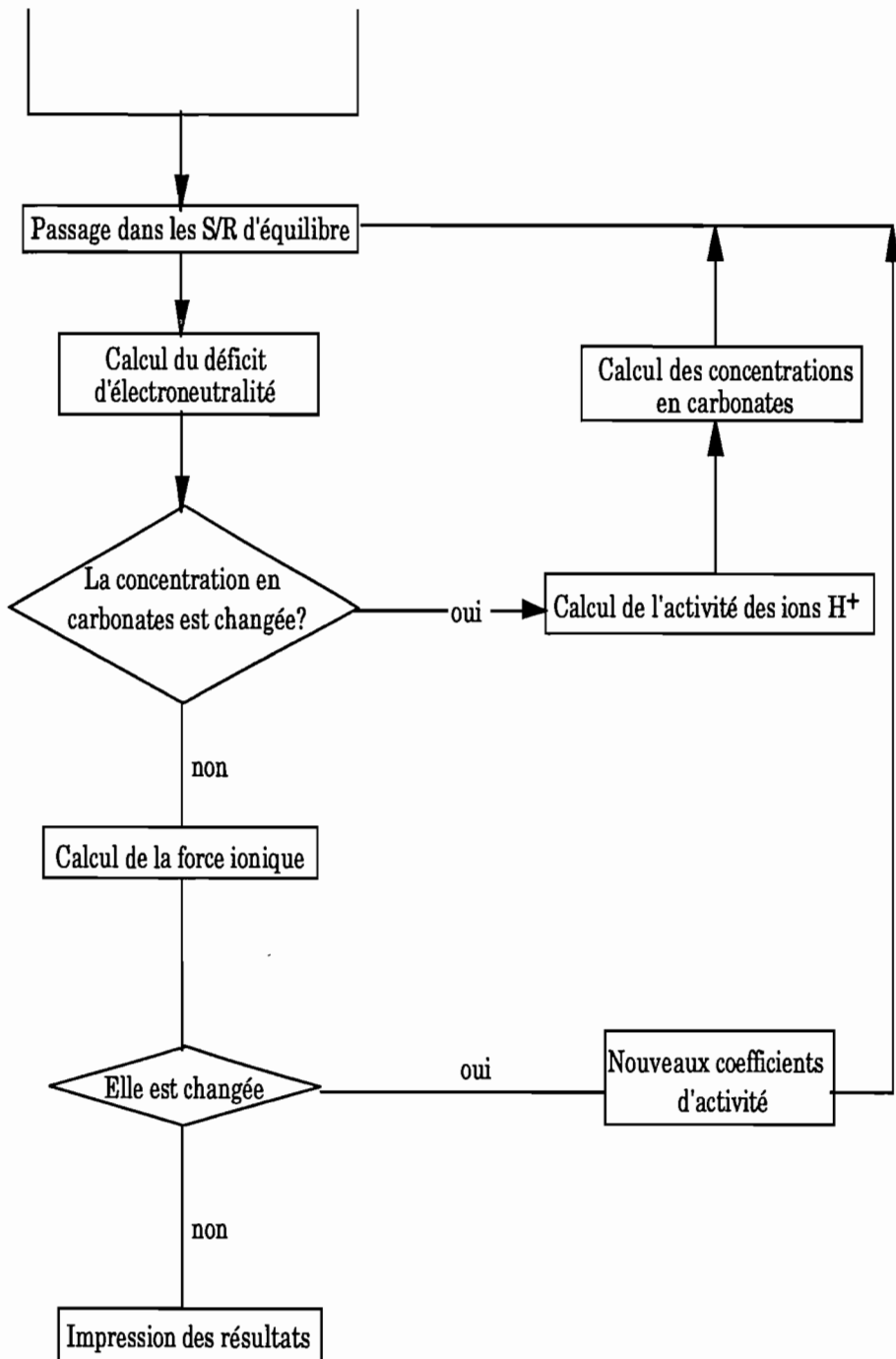


Figure 1. Ordinogramme du programme de spéciation

Le programme 1 en BASIC est présenté ci-dessous.

**Programme 1. Calcul des concentrations ioniques et de paires d'ions en fonction de la pression partielle de CO<sub>2</sub>**

```
1 REM Chapitre 5
2 REM Les données sont écrites aux lignes 90, 110, 130, 150, 170, 190, 210
10 REM Programme de calcul des concentrations ioniques et de paires d'ions
20 REM en fonction de la pression partielle de CO2
30 REM Lecture des données initiales : pression partielle de CO2
40 REM et concentrations analytiques en Ca, Mg, Na, K, Mg, SO4, Cl
50 PRINT " Début du calcul à : ", TIME$
60 TOL = .01
70 READ PCO2, Ca total, Mg total, SO4 total, Na total, Cl total, K total
80 REM Pression partielle du CO2
90 DATA 3.0E-3
100 REM concentration analytique en calcium
110 DATA 0.645E-3
120 REM concentration analytique en magnésium
130 DATA 0.22E-3
140 REM concentration analytique en sulfate
150 DATA 0.20E-3
160 REM concentration analytique en sodium
170 DATA 0.34E-3
180 REM concentration totale en chlorure
190 DATA 0.39E-3
200 REM concentration analytique en potassium
210 DATA 0.030E-3
220 REM les concentrations sont exprimées en moles par L
230 REM Première estimation de la concentration en H2CO3
240 C.H2CO3 = PCO2 * 3.38 / 100
250 REM Valeur initiale supposée pour H+
260 A.H1plus = .0000001
270 REM Premières estimations des concentrations ou activités des
271 REM diverses espèces à partir des teneurs totales en élément.
280 C.Ca 2plus = Ca total
290 A.Ca 2plus = Ca total
300 C.Mg 2plus = Mg total
310 A.Mg 2plus = Mg total
320 C.SO4 2moins = SO4 total
330 A.SO4 2moins = SO4 total
340 A.Na 1plus = Na total
350 C.Na 1plus = Na total
360 C.Cl 1moins = Cl total
```

```

370 A.K 1plus= K total
380 C.K 1plus= K total
390 REM Estimation de la racine carrée de la force ionique
400 DER.ESTIM.FI = SQR ( Ca total + Mg total)
410 REM Début de la boucle principale d'équilibration.
420 REM Premier calcul des coefficients d'activité pour les ions
421 REM HCO3- et CO32- par appel à la sous-routine en 2960.
430 Z = 1 : A=4.5 : GOSUB 1850
440 G1 = G
450 Z = 2 : A = 4.5 : GOSUB 1850
460 G2 = G
470 REM Calcul des facteurs K1 ou K2 H2CO3 divisé par activité ions H+
480 C1 = 4.467 / (A.H 1plus • 10 ^ 7)
490 C2 = 4.677 / (A.H 1plus • 10 ^ 11)
500 REM Calcul des activités et des conc. des ions H+ et OH-
510 Z = 1 : A =9 : GOSUB 1850
520 C.H 1plus= A.H 1plus/ G
530 A.OH1NEG = 1 / (A.H 1plus • (10 ^ 14))
540 Z = 1 : A =3.5 : GOSUB 1850
550 C.OH1NEG = A.OH1NEG / G
560 REM Calcul des activités et des concentrations des ions
561 REM bicarbonate et carbonate.
570 A.HCO3 = C1 • C.H2CO3
580 A.CO3 = C2 • A.HCO3
590 C.HCO3= A.HCO3 / G1
600 C.CO3 = A.CO3 / G2
610 REM Cycle du calcium, débute par le calcul de la somme des paires ions
620 IF (Ca total - .0001) <= 0 Then Go to 750
630 GOSUB 1910
640 B = C.Ca 2plus
650 PI.Ca = CaCO3 + CaSO4 + C.CaHCO3 plus
660 TEMP = Ca total / (1 + (PI.Ca / C.Ca 2plus))
670 Z = 2 : A= 6 : GOSUB 1850
680 A.Ca 2plus= C.Ca 2plus • G
690 A = TEMP
700 GOSUB 2000
710 IF E <= 0 Then Go to 750
720 C.Ca 2plus= TEMP
730 GOTO 630
740 REM Début conditionnel du cycle du Magnésium
750 IF (Mg total - .0001) <= 0 Then Go to 880
760 GOSUB 2070
770 B= C.Mg 2plus
780 PI.Mg = MgCO3 + MgSO4+ C.MgHCO3 plus

```

```
790 TEMP = Mg total / (1 + (PI.Mg / C.Mg 2plus))
800 Z=2 : A = 8 : GOSUB 1850
810 A.Mg 2plus= C.Mg 2plus • G
820 A = TEMP
830 GOSUB 2000
840 IF E <= 0 Then Go to 880
850 C.Mg2plus= TEMP
860 GOTO 760
870 REM Début conditionnel du cycle du Sodium
880 IF (Na total - .0001) <= 0 Then Go to 1010
890 GOSUB 2160
900 B=C.Na 1plus
910 PI.Na = C.NaSO4 moins + C.NaCO3 moins + C.NaHCO3
920 TEMP = Na total / (1 + PI.Na / C.Na 1plus)
930 Z=1 : A = 4.5 : GOSUB 1850
940 A.Na 1plus = C.Na 1plus • G
950 A = TEMP
960 GOSUB 2000
970 IF E <= 0 Then Go to 1010
980 C.Na 1plus= TEMP
990 GOTO 890
1000 REM Début conditionnel du cycle du Potassium
1010 IF (K total - .0001) <= 0 Then Go to 1130
1020 GOSUB 2290
1030 B=C.K 1plus
1040 PI.K = C.KSO4 moins
1050 TEMP = K total / (1 + PI.K / C.K 1plus)
1060 Z = 1 : A = 3 : GOSUB 1850
1070 A.K 1plus= C.K 1plus • G
1080 A= TEMP
1090 GOSUB 2000
1100 IF E <= 0 Then Go to 1130
1110 C.K1plus= TEMP
1120 GOTO 1020
1130 REM Début conditionnel du cycle du sulfate
1140 IF (SO4 total - .0001) <= 0 Then Go to 1250
1150 B=C.SO4 2moins
1160 PI.SO4= CaSO4 + MgSO4+ C.NaSO4 moins + C.KSO4 moins
1170 TEMP = SO4 total / (1 + PI.SO4/C.SO42 moins)
1180 Z = 2 : A = 4 : GOSUB 1850
1190 A.SO4 2moins = C.SO4 2moins • G
1200 A = TEMP
1210 GOSUB 2000
1220 IF E <= 0 Then Go to 1260
```

```

1230 C.SO4 2moins = TEMP
1240 GOTO 610
1250 REM Calcul de l'électroneutralité de la solution. La différence DEL sera
      utilisée pour la compenser en formant ou en faisant disparaître des ions H+
1251 REM La différence DEL sera utilisée pour la compenser en formant ou
1252 REM en faisant disparaître des ions H+.
1260 DEL = 2 * (C.Ca 2plus+ C.Mg 2plus- C.CO3 - C.SO4 2moins) + C.Na 1plus+
      C.K1 plus+ C.H 1plus+ C.CaHCO3 plus+ C.MgHCO3 plus-C.Cl 1moins-
      C.NaSO4 moins - C.NaCO3 moins - C.KSO4 moins - C.HCO3 -C.OH1NEG
1270 DEL = DEL/5
1280 B = C.HCO3
1290 A = OLD.CHCO3
1300 GOSUB 2000
1310 IF E <= 0 Then Go to 1350
1320 A.H1plus= 4.467 * C.H2CO3/((C.HCO3 + DEL) * G1 * 10 ^ 7)
1330 OLD.CHCO3 = C.HCO3
1340 GOTO 480
1350 FORCE.IONIQUE = ((C.Ca 2plus+ C.Mg 2plus+ C.CO3 + C.SO4 2moins) * 2)
      + (.5 * (C.Na 1plus+ C.K 1plus+ C.Cl 1moins + C.H 1plus+ C.OH 1moins +
      C.HCO3 + C.CaHCO3 plus+ C.MgHCO3 plus+ C.NaSO4 moins + C.NaCO3
      moins + C.KSO4 moins ))
1360 TEMP = SQR (FORCE.IONIQUE)
1370 A=TEMP
1380 B = DER.ESTIM.FI
1390 GOSUB 2000
1400 IF E<=0 Then Go to 1430
1410 DER.ESTIM.FI = TEMP
1420 GOTO 430
1430 PH= - LOG(A.H 1plus) / 2.303
1440 CALCITE = A.Ca 2plus * A.CO3
1450 GYPSE = A.Ca 2plus * A.SO4 2moins
1460 REM Impression des resultats,en millimoles par litre
1470 PRINT
1480 PRINT "Les concentrations sont exprimées en millimoles par litre"
1490 PRINT USING "La pression partielle du CO2 est ##.#####";PCO2
1500 PRINT USING "Le pH calculé est : ##.##";PH
1510 PRINT USING "La force ionique calculée = ###.##"; Force ionique*1000
1520 PRINT
1530 PRINT USING "Concentration totale en calcium = ####.##"; Ca total*1000
1540 PRINT USING " dont en pourcent sous forme de Ca++:####.##"; (C.Ca
      2plus*100)/Ca total
1550 PRINT USING "                CaHCO3+: ####.##"; (C.CaHCO3 plus* 100)/
      Ca total
1560 PRINT USING "                CaCO3:####.##"; (CaCO3 *100)/Ca total

```

```

1570 PRINT USING "          CaSO4:####.##"; (CaSO4•100)/Ca total
1580 PRINT
1590 PRINT USING "Concentration totale en magnesium=####.##"; Mg total•1000
1600 PRINT USING " dont en pourcent sous forme de Mg++:####.##"; C.Mg
      2plus•100)/Mg total
1610 PRINT USING "          MgHCO3+:####.##"; (C.MgHCO3plus•100)/
      Mg total
1620 PRINT USING "          MgCO3:####.##"; (MgCO3•100)/Mg total
1630 PRINT USING "          MgSO4:####.##"; (MgSO4•100)/Mg total
1640 PRINT
1650 PRINT USING "Concentration totale en sodium= ####.##"; Na total •1000
1660 PRINT USING " dont en pour-cent sous forme de Na+: ####.##"; (C.Na
      1 plus•100)/Na total
1670 PRINT USING "          NaCO3-: ####.##"; (C.NaCO3 moins •100)/
      Na total
1680 PRINT USING "          NaSO4-: ####.##"; (C.NaSO4 moins •100)/
      Na total
1690 PRINT USING "          NaHCO3 : ####.##"; (NaHCO3 • 100)/Na total
1700 PRINT
1710 PRINT USING "Concentration totale en potassium= ####.##"; K.total•1000
1720 PRINT USING " dont en pourcent sous forme de KSO4- :####.##";
      (C.KSO4 moins•100)/K.TOTAL
1730 PRINT
1740 PRINT USING "Concentration en chlorure = ####.##"; C.Cl 1moins • 1000
1750 PRINT
1760 PRINT USING "Concentration totale en sulfate = ####.##"; SO4 total•1000
1770 PRINT USING " dont en pourcent sous forme de SO4- : ###.##"; (C.SO4
      2moins•100)/SO4 total
1780 PRINT
1790 PRINT USING "Concentration en ion bicarbonate:####.#####";
      C.HCO3•1000
1800 PRINT USING "Concentration en ion carbonate :####.#####"; C.CO3•1000
1810 PRINT USING "Concentration en 'H2CO3' : ####.#### "; C.H2CO3•1000
1830 END
1840 REM *****
1850 REM Calcul des coefficients d'activité suivant Debye pour Z et A propres à l'ion
1860 REM *****
1870 G = .509 • Z • Z • SQRT.FI / (1 + (.329 • A • SQRT.FI))
1880 G = EXP (-2.303 • G)
1890 RETURN
1900 REM *****
1910 REM Routine de calcul des activités et concentrations des espèces
1920 REM contenant le calcium
1930 REM*****

```

```

1940 CaSO4 = A.Ca 2plus • A.SO4 2moins • 204.2
1950 CaCO3 = A.Ca 2plus • A.CO3 • 1412!
1960 Z = 1 : A = 6 : GOSUB 1850
1970 C.CaHCO3plus= (A.Ca 2plus • A.HCO3 • 10!) / G
1980 RETURN
1990 REM *****
2000 REM Cette routine vérifie si le rapport de deux évaluations
2010 REM après deux itérations successives differe de l'unité à TOL près
2020 REM *****
2030 REM
2040 E =(ABS(1 - A/B))- TOL
2050 RETURN
2060 REM *****
2070 REM Routine de calcul des activités et concentrations des espèces
2080 REM contenant le magnésium
2090 REM *****
2100 MgSO4 = A.Mg2plus • A.SO42moins • 170
2110 MgCO3 = A.Mg2plus • A.CO3 • 758.6
2120 Z = 1 : A = 8 : GOSUB 1850
2130 C.MgHCO3 plus= (A.Mg 2plus • A.HCO3 • 4.9) / G
2140 RETURN
2150 REM *****
2160 REM Routine de calcul des activités et concentrations
2170 REM des espèces contenant le Sodium
2180 REM *****
2190 A.NaSO4 moins = A.Na1plus • A.SO4 2moins • 4.17
2200 A.NaCO3 moins = A.Na1plus • A.CO3 2moins • 3.55
2210 NaHCO3 = A.Na1plus • A.HCO3 1moins • 1.48
2220 Z = 1 : A = 4.5 : GOSUB 1850
2230 C.NaCO3 moins = A.NaCO3 moins / G
2240 C.NaSO4 moins = A.SO4 moins / G
2250 RETURN
2260 REM *****
2270 REM Routine de calcul des activités et concentrations
2280 REM des espèces contenant le Potassium
2290 REM *****
2300 A.KSO4 moins = A.K1 plus • A.SO4 2moins • 9.12
2310 Z = 1 : A = 4 : GOSUB 1850
2320 C.KSO4 moins = A.KSO4 moins / G
2330 RETURN

```

Un exemple de sortie pour les données entrées aux lignes 90, 110, 130, 150, 170, 190, 210 est présenté ci-dessous (Tableau 2), ces numéros de ligne se rapportent à la numérotation du programme BASIC .



**Tableau 2. Calcul des concentrations en Ca, Mg, SO<sub>4</sub>, Na, Cl, K, 'H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>' (exprimées en millimoles par litre)**

Pression partielle du CO <sub>2</sub> .	0.00300
pH calculé	7.40
Force ionique calculée	3.02
Concentration totale en calcium	0.65
dont en pour-cent sous forme de Ca <sup>++</sup>	95.63
CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1.20
CaCO <sub>3</sub>	0.22
CaSO <sub>4</sub>	3.35
Concentration totale en magnésium	0.22
dont en pour-cent sous forme de Mg <sup>++</sup>	96.49
MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.59
MgCO <sub>3</sub>	0.12
MgSO <sub>4</sub>	2.82
Concentration totale en sodium	0.34
dont en pour-cent sous forme de Na <sup>+</sup>	100.00
NaCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.00
NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.00
NaHCO <sub>3</sub>	0.00
Concentration totale en potassium	0.03
dont en pour-cent sous forme de KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.00
Concentration en chlorure	0.39
Concentration totale en sulfate	0.20
dont en pour-cent sous forme de SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>	85.85
Concentration en ion bicarbonate	1.2535280
Concentration en ion carbonate	0.00162249
Concentration en 'H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> '	0.1014

## 5. VALIDATION

Il est évident qu'il sera impossible de valider un modèle d'équilibration physico-chimique du genre de celui qui vient d'être décrit comme on peut le faire pour un calcul similaire à celui qui a été fait au chapitre 4 puisque les conséquences du calcul ne sont pas directement mesurables. En fait, les conclusions quantitatives que l'on peut tirer du modèle seront d'autant plus proches de la réalité que la description des déviations à l'idéalité seront exactes et que les constantes thermodynamiques seront valables. Il est clair que quand il en est ainsi, les conclusions du modèle ne nécessitent aucune vérification. Quelle que soit la sophistication des méthodes mathématiques utilisées pour le calcul, le résultat final ne vaudra que ce que valent les données et les relations qui ont été introduites dans le modèle.

Il faut remarquer que la tâche imposée à ce programme est assez lourde : on lui fournit des données analytiques et une pression partielle de CO<sub>2</sub>. À lui de

calculer le pH et la concentration en bicarbonate et carbonate nécessaires pour équilibrer la composition de la solution du sol au point de vue de l'électroneutralité tout en respectant les équilibres de formation des paires d'ions.

Aussi, sa valeur nous semble essentiellement didactique, il lui arrivera souvent de "boucler" sans arriver à satisfaire les conditions d'équilibre thermodynamique et de conservation de la quantité de matière introduite. Il faut noter qu'aucun contrôle n'est prévu quant au nombre d'itérations permis. Si on tente de lui faire réaliser un calcul impossible pour son principe, par exemple ajuster le déficit d'anions en formant du bicarbonate, on arrive à une concentration négative en ions  $H^+$  et au refus d'exécution de l'instruction pour le calcul du pH.

On peut l'utiliser pour des calculs extrêmement simples que l'on peut aisément faire à la main, tel que par exemple, le pH d'une eau pure en contact avec des atmosphères où la pression partielle du  $CO_2$  est de plus en plus élevée. On a ainsi pour :

$P_{CO_2} \cdot 10^{-3}$ atm.	0.31	3.1	31	310
pH	5.7	5.2	4.7	4.2
$HCO_3 \cdot 10^{-6}$ M	2.2	6.9	21.9	69

La troisième ligne du tableau ci-dessus est superflue puisque, dans le domaine de pH étudié, on doit avoir l'égalité des concentrations en ions hydrogène et bicarbonate pour assurer l'électroneutralité. Un exemple d'utilisation est présenté ci-dessous. Il s'agit de la spéciation des composants d'un ruisseau drainant un écosystème forestier. La "dénudation cationique" des sols du bassin versant utilise comme vecteur essentiel les anions  $HCO_3$ . À la différence de bassins versants sur des sols pauvres soumis aux pluies acides où l'anion vecteur est le sulfate ou des bassins agricoles où l'anion vecteur est le nitrate.

L'analyse chimique brute donne pour la moyenne de la composition de l'eau d'une année (en microéquivalents par l): Ca: 1290 ; Mg: 440 ; K: 30 ; Na: 340 ;  $SO_4$ : 400 ; Cl: 390 ;  $NO_3$ : 64 ; le pH est 7.4.

On peut soumettre ces données de base (sauf les nitrates) au programme qui va, en fonction de la pression partielle du  $CO_2$  avec laquelle l'eau de ce ruisseau est supposée être en équilibre, calculer le pH et la concentration en bicarbonate.

On a de bonnes raisons de croire que l'eau de cette rivière qui a cheminé à travers l'humus forestier, reposant sur un sous-sol argileux imperméable, a gardé la mémoire d'un passage dans un milieu où la pression partielle en  $CO_2$  était plus élevée que dans l'atmosphère. On peut s'en convaincre aisément en mesurant l'alcalinité et le pH de l'eau et en calculant la pression partielle en  $CO_2$  correspondant à l'alcalinité exprimée en  $HCO_3^-$  et au pH. On peut aussi effectuer le calcul en y introduisant une pression partielle de  $CO_2$  telle que le pH calculé soit pratiquement égal au pH mesuré.

Les résultats du calcul sont reproduits à la suite du programme en BASIC et repris au tableau 3 où ils sont comparés avec les résultats d'un programme beaucoup plus sophistiqué (GEOCHEM rebaptisé récemment SOILCHEM).

**Tableau 3. Comparaison de la spéciation de l'eau d'un ruisseau forestier par le programme 1 et le programme GEOCHEM (microéquivalents par litre)**

Espèces	Programme	GEOCHEM
Ca <sup>++</sup>	1243	1242
Mg <sup>++</sup>	420	424
K <sup>+</sup>	30	30
Na <sup>+</sup>	340	337
SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>	340	363
Cl <sup>-</sup>	390	388
CaSO <sub>4</sub>	43	14
CaCO <sub>3</sub>	3	1
MgSO <sub>4</sub>	10	4
CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	15	8
MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3	2
HCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1253*	1350**
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	101	129
pH	7.4*	7.4 **

\* : calculé ; \*\* : mesuré

Dans ce tableau, nous n'avons évidemment repris que les éléments essentiels. Il faut noter que les données utilisées par le programme GEOCHEM comprenaient le pH mesuré et l'alcalinité mesurée exprimée comme HCO<sub>3</sub>. Le programme reconstitue donc de façon satisfaisante le pH et l'alcalinité correspondant à un excès de charge positive dans les données analytiques. Quel que soit le modèle de calcul utilisé, on voit qu'un apport d'ions sulfate par une pluie acide peut contribuer à augmenter la perte en ions calcium non seulement par échange ionique de ces derniers mais aussi par la formation de paires d'ions CaSO<sub>4</sub><sup>(0)</sup> qui ne seront plus retenus par les charges négatives des colloïdes.

## BIBLIOGRAPHIE

On trouvera une documentation suffisante sur le sujet de ce chapitre dans les livres et publications suivantes :

1. Le classique en la matière :

Garrels M. & Christ C.L. (1965) Solutions, Minerals and Equilibria. Harper and Row, New York

2. Un livre essentiellement consacré aux techniques de calcul :

Butler J.M. (1964) *Ionic Equilibrium: A mathematical approach*. Addison-Wesley Publ Co.

3. Un livre strictement consacré aux problèmes pédologiques :

Lindsay W.L. (1979) *Chemical equilibria in soils*. Wiley

Deux livres très utiles pour les problèmes qui nous occupent malgré leurs titres :

4. Morel F. (1983) *Principles of aquatic chemistry*. Wiley-Interscience

5. Stumm W. & Morgan J.J. (1981) *Aquatic Chemistry*. Wiley-Interscience

En ce qui concerne l'utilisation des modèles mathématiques pour les équilibres complexes:

6. Jenne E.A. (1979) *Chemical Modeling in Aqueous Systems: Speciation, Sorption, solubility and kinetics* ACS Symposium Series 93, 914 pp.

L'article suivant est une excellente introduction au sujet de la modélisation des équilibres, il présente en outre une version complète et facilement implantable sur micro du programme de calcul WATSPEC duquel le programme de ce chapitre est dérivé avec des modifications assez considérables.

7. Wigley T.M.L. (1977) *WatspecATSPEC: A computer program for determining the equilibrium speciation of aqueous solutions*. *Brit. Geomorph. Res. Group Tech. Bull.* 20, 48p

Pour des exemples d'application :

8. O'Connor G.A. & Cadena F.C. (1975) *Calcite equilibrium in mixed ion aqueous systems open to the atmosphere*. *Soil Science* 120 : 182-187

9. Cadena F.C., Midkiff W.S. & O'Connor G.A. (1974) *The calcium carbonate ion-pair as a limit to hardness removal*. *Journal AWWA*, 524-526, Sept. 1974

Pour les équilibres ioniques dans les sol forestiers on peut consulter :

10. Prenzel J. (1982) *Ein bodenchemisches Gleichgewichtsmodell mit Kationenaustausch und Aluminiumhydroxysulfat*. *Göttinger Bodenkundliche Berichte* 72 : 1-113

Pour les équilibres impliquant le CO<sub>2</sub> :

11. Bourrie G. (1976) *Relations entre le pH, l'alcalinité, le pouvoir tampon et les équilibres de CO<sub>2</sub> dans les eaux naturelles*. *Science du Sol* n°3 : 22

Les variations saisonnières de composition de l'eau du ruisseau forestier sous l'influence des variations de pression partielle de CO<sub>2</sub> dans la couche humifère du sol forestier sont décrites dans :

12. Laudelout H. (1985) *Stream water chemistry and seasonal soil biological activity*. *Hydrological Sci. J.* 30 : 299

On trouvera des informations plus précises au sujet de l'emploi des fractions continues dans:

13. Jones W.B. & Thron W.J. (1980) *Continued fractions. Analytic theory and applications*. Addison-Wesley Publ. Co.

14. D'Arcy Thompson (1942) *On growth and form*. Cambridge University Press. Second Edition . Tome II. Chap. XIV: *On leaf arrangement or phyllotaxis*. pp. 912-933

15. Douady S. & Couder Y. (1993) *La physique des spirales végétales*. *La Recherche* 24: 26-35

---

## CHAPITRE 6

# MOUVEMENT DES SOLUTÉS DANS LES SOLS

## 1. INTRODUCTION

Ce chapitre sera de très loin le plus long de ce manuel. Il y a d'excellentes raisons à cela :

- 1. Dans les pays du Maghreb, le succès de la culture céréalière est déterminée par la pluviométrie hivernale ; trop faible, elle ne permet pas la levée, trop forte, elle lessive hors de la portée des racines les nitrates produits dans le sol après la stérilisation partielle causée par la chaleur estivale et le flash de minéralisation induit par le retour des pluies.
- 2. Des sols soumis à l'irrigation, comme c'est le cas dans certains oasis du Sud Marocain doivent être restaurés par lessivage. Comment optimiser ce processus en combinant la qualité et la quantité des apports d'eau et leur fréquence?
- 3. La réaction à la salure et à la sodication des sols de périmètres irrigués en fonction de la qualité de l'eau doit pouvoir être calculée de façon à corriger le mode de gestion de l'eau.
- 4. L'intensification de l'agriculture maghrébine par l'irrigation implique l'apport de pesticides divers. Comment ces diverses molécules sont-elles adsorbées et éliminées du sol?

Depuis quelques années, diverses considérations sont venues renforcer l'intérêt en la matière. C'est notamment la contamination du sol par des cations radioactifs déposés à sa surface lors d'accidents nucléaires, l'entraînement vers les eaux souterraines des éléments fertilisants et des molécules organiques très diverses appliquées en surface, etc....

À ces problèmes, l'établissement de modèles mathématiques s'efforce de donner une solution par la description quantitative du mouvement d'un soluté à travers le sol par diffusion dans sa solution ou par transport convectif par l'eau qui percole à travers le profil. Ce mouvement de l'eau peut

être à vitesse constante ou, le plus souvent, variable. Le soluté peut réagir avec la phase solide du sol dans des réactions de solubilisation, de précipitation, d'échange ionique, d'adsorption, etc....

Ces réactions peuvent être instantanées ou pratiquement telles ou être plus ou moins lentes. Le problème vu dans son ensemble est donc particulièrement complexe, nous allons tenter d'en isoler et d'en étudier séparément certains des aspects.

## 2. TRANSPORT CONVECTIF À TRAVERS UN MILIEU POREUX SATURÉ

Imaginons un système poreux continu tel une colonne de sol contenant au départ une solution de composition constante, le soluté ne réagissant pas avec la phase solide du sol. Ceci sera le cas approximativement si le soluté considéré est l'ion  $\text{Cl}^-$  et beaucoup plus exactement s'il s'agit d'eau tritiée. Si l'on applique une colonne d'eau distillée de hauteur constante à la face supérieure de la colonne, la solution du sol se déplacera à une vitesse constante  $V$  exprimée par exemple en  $\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$ .

Si la fraction du volume de la colonne occupée par les pores est exprimée par le nombre  $\phi$ , la vitesse de l'eau dans le système poral sera en moyenne  $v = V/\phi$ . Le débit à travers une colonne de section  $S$  sera  $SV \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ . Dans tout ce qui suit nous supposons  $S = 1 \text{ cm}^2$ ; par conséquent, les vitesses s'exprimeront en  $\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$ , les teneurs volumétriques en eau en  $\text{cm}/\text{cm}$ , etc....

Lors du déplacement de la solution du sol par l'eau appliquée en surface, deux cas sont théoriquement possibles :

- 1. La solution est déplacée sans mélange aucun avec la solution déplaçante. C'est le cas du "piston flow". La solution déplaçante pousse la solution du sol devant elle à la manière d'un piston.
- 2. Au cours du déplacement, la solution déplacée et la solution déplaçante subissent un certain mélange à la zone de contact. Il est clair que plus le système poreux est tortueux et plus ce mélange est effectif.

Si, à la limite, le système poreux se composait de tubes parallèles entre eux et à la direction du flux et si les fluides n'étaient pas visqueux, il n'y aurait d'autre mélange entre les solutions déplaçante et déplacée que celui causé par le phénomène de diffusion moléculaire. Dans la plupart des cas, cet effet sera pratiquement négligeable. En effet, la valeur du coefficient de diffusion d'un ion ou d'une molécule de dimension courante en solution est de l'ordre de  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ .

Une formule d'Einstein relie le déplacement quadratique moyen d'une particule pendant la diffusion au temps :

$$\overline{\Delta x^2} = 2Dt \quad (1)$$

D est le coefficient de diffusion. De la valeur de D citée plus haut, on voit que le déplacement quadratique moyen après un jour est de l'ordre du cm.

Un cas limite, impossible pour un milieu poreux, mais concevable dans le cas d'un réacteur homogène est celui du mélange complet de la solution déplaçante à la solution déplacée dès l'admission de la première. Ce cas limite est à l'opposé du "piston flow" décrit ci-dessus. Le flux de soluté J, dont la concentration est c à travers une section droite quelconque de la colonne de sol, sera donné par :

$$J = -\varphi D \frac{\partial c}{\partial x} + Vc \quad (2)$$

La coordonnée x est comptée le long de la colonne du haut vers le bas.

Si seule la diffusion moléculaire est à considérer ( $v \rightarrow 0$ ), on aura pour D la valeur caractéristique du soluté en solution ( $D_0$ ) multipliée par une fraction  $\alpha$  tenant compte de la tortuosité du système poreux du milieu. Si la dispersion hydrodynamique est à prendre en considération on aura alors pour D :

$$D = \alpha D_0 + D_{\text{disp}} \quad (3)$$

$D_{\text{disp}}$  est le coefficient de dispersion, lequel est souvent proportionnel à v dans un certain domaine de vitesse du fluide :

$$D_{\text{disp}} = \beta v \quad (4)$$

La variation de la quantité de soluté contenue dans la tranche de sol délimitée par les cotes x et x +  $\Delta x$  est calculée par :

$$\varphi \frac{\partial c}{\partial t} \Delta x \quad (5)$$

La différence des valeurs du flux en x et en x +  $\Delta x$  est:

$$J_x - J_{x+\Delta x} \quad (6)$$

d'où :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{J_{x+\Delta x} - J_x}{\Delta x} \quad (7)$$

Ceci donne, lorsque  $\Delta x$  tend vers 0 :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (8)$$

et si  $D$  et  $v$  sont indépendants de  $x$  :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (9)$$

Le calcul de la dispersion est facilité si l'on se donne un système de référence spatial mobile situé au temps 0 dans le plan de séparation entre les deux liquides et se déplaçant à la vitesse de convection  $v$ . La relation entre la coordonnée  $x$  et la nouvelle  $x'$  sera :

$$x' = x - vt \quad (10)$$

Dans ce cas, le flux net à travers un plan de coordonnée  $x'$  sera simplement :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \varphi \quad (11)$$

puisque le flux dû à la convection,  $Vc$ , a été éliminé par la définition d'une coordonnée se déplaçant à la même vitesse que le liquide.

Il vient également selon l'équation 8 :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x'^2} \quad (12)$$

et on retrouve ainsi une équation que deux chapitres précédents (2 et 3) nous ont rendue familière.

Dans le cas du transport convectif à travers un milieu poreux non saturé, il est nécessaire d'introduire la teneur volumétrique en eau  $\theta$  avec  $0 \leq \theta \leq \varphi$ , le cas  $\theta = \varphi$  étant celui qui vient d'être traité. Dans ce cas, la quantité de soluté contenue dans un élément de volume  $\Delta x$  sera  $c\theta\Delta x$  et sa variation par unité de temps sera :

$$\frac{\partial [c\theta]}{\partial t} \Delta x \quad (13)$$

Le flux de soluté sera donné par :

$$J = -D\theta \frac{\partial c}{\partial x} + Vc \quad (14)$$

En substituant cette expression du flux dans l'équation de continuité :

$$\frac{\partial [c\theta]}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (15)$$

il vient :

$$\frac{\partial [c\theta]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \theta D \frac{\partial c}{\partial x} \right] - \frac{\partial}{\partial x} [Vc] \quad (16)$$



En développant puis en divisant par  $\theta$  il vient :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{C}{\theta} \left[ \frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{\partial V}{\partial x} \right] = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \left[ \frac{V}{\theta} - \frac{D}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} \right] \frac{\partial c}{\partial x} \quad (17)$$

Le coefficient de  $c/\theta$  du membre de gauche est nul en raison de l'application de l'équation de continuité au mouvement de l'eau. Il reste donc :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - B \frac{\partial c}{\partial x} \quad (18)$$

Le fait que le terme B ne soit pas constant complique considérablement la recherche d'une solution de l'équation de diffusion avec convection. Ce cas très important en pratique peut être ramené au cas le plus simple moyennant des hypothèses difficilement réalisables dans la pratique : le soluté est adsorbé instantanément et réversiblement suivant un isotherme linéaire. En d'autres termes, on aura la relation suivante entre  $q$  la quantité adsorbée par unité de volume du sol et  $c$  la concentration de la solution du sol  $q = K \cdot c$  ;  $K$  est une constante (cf. équation (106) p. 152).

L'équation de continuité devient alors,  $\phi$  étant la porosité :

$$\phi \left[ \frac{c\phi + Kc}{\partial t} \right] = - \frac{\partial}{\partial x} [\phi J_{\text{diffusion}} + V \cdot c] \quad (19)$$

Cette équation traduit le fait que le flux de diffusion ne s'opère que sur une fraction  $\phi$  de la surface unitaire et que, d'autre part, le débit macroscopique  $V$  fait entrer ou sortir une quantité de soluté  $Vc$ . On remarquera que l'introduction du terme relatif à l'adsorption nous amène à formuler l'équation de continuité autrement que ce qui a été fait dans l'équation (9). On obtient :

$$\phi \left[ 1 + \frac{K}{\phi} \right] \frac{\partial c}{\partial t} = D\phi \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - V \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (20)$$

Puis en divisant par  $\phi$ , on obtient l'équation (21) qui est formellement identique à l'équation (9).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v^* \frac{\partial c}{\partial x} \quad (21)$$

$$D^* = \frac{D}{1 + \frac{K}{\phi}} \quad \text{et} \quad v^* = \frac{V}{\phi \left( 1 + \frac{K}{\phi} \right)} \quad (22)$$

Le volume poral apparent a donc été multiplié par le facteur  $1 + K/\phi$ .

On voit donc que dans un cas comme dans l'autre on aboutit à une équation aux dérivées partielles identique à celle qui décrit la propagation de la chaleur. Dans ce cas aussi, la solution analytique doit satisfaire aux conditions initiales et aussi aux conditions aux frontières, et pendant le parcours du soluté dans la colonne de sol, il est évident que sa concentration doit satisfaire aux relations que lui imposent les équilibres d'adsorption et d'échange. Comme nous l'avons vu antérieurement, on sera obligé de recourir à des solutions numériques si l'on désire se tenir à une description réaliste du processus.

### 3. ALGORITHME POUR LA SOLUTION DU PROBLÈME

#### 3.1. Solutions analytiques

Une solution générale s'obtient très facilement en choisissant le système de coordonnées mobiles  $x' = x - vt$ , l'équation de continuité décrivant le mouvement d'un soluté en milieu saturé et en l'absence de toute réaction physico-chimique, devient, comme on l'a vu ci-dessus :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x'^2} \quad (23)$$

La solution générale peut s'obtenir par séparation des variables en remarquant que si l'on pose :

$$c[x', t] = X[x'] \cdot T[t] \quad (24)$$

l'équation (23) devient :

$$X \frac{\partial T}{\partial t} = DT \frac{\partial^2 X}{\partial x'^2} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{DT} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x'^2} \quad (25)$$

Le membre de gauche de l'équation (25) ne dépend que de  $t$  et le membre de droite ne dépend que de  $x'$ . La seule façon d'avoir l'égalité entre ces deux membres est qu'ils soient tous deux égaux à une même constante, soit  $-\lambda^2$ . On aura donc les deux équations différentielles suivantes que l'on pourra résoudre séparément :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -D\lambda^2 T \quad (26)$$

et

$$\frac{\partial^2 X}{\partial x'^2} + \lambda^2 X = 0 \quad (27)$$

La solution de (26) est :

$$T = K_1 e^{-\lambda^2 Dt} \quad (28)$$

et celle de (27) :

$$X = K_2 \sin \lambda x' + K_3 \cos \lambda x' \quad (29)$$

où  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  sont des constantes.

En introduisant (28) et (29) dans (24), on a la solution :

$$c[x', t] = [A \sin \lambda x' + B \cos \lambda x'] \cdot e^{-\lambda^2 Dt} \quad (30)$$

où  $A = K_1 \cdot K_2$  et  $B = K_1 \cdot K_3$ , sont des constantes.

Dans l'équation (30), apparaissent des fonctions périodiques sin et cos, de sorte que diverses valeurs pourront être attribuées à  $\lambda$ , soit  $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ , auxquelles correspondent diverses valeurs  $A_1, A_2, \dots$  et  $B_1, B_2, \dots$ . On aura donc une infinité de solutions dont la somme est également solution de l'équation (23), soit :

$$c[x', t] = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\lambda_n^2 Dt} \cdot [A_n \sin \lambda_n x' + B_n \cos \lambda_n x'] \quad (31)$$

Au temps initial, on a :

$$c[x', 0] = \sum_{n=1}^{\infty} [A_n \sin \lambda_n x' + B_n \cos \lambda_n x'] \quad (32)$$

Il faut donc déterminer les constantes de cette solution de façon à ce que la fonction de  $x$  et de  $t$  satisfasse aux conditions initiales et aux conditions aux frontières. On arrive très vite à des formulations extrêmement compliquées. On trouvera un répertoire très complet de ces solutions dans les mémoires de Van Genuchten *et al.* (1980, 1981) et de Van Genuchten & Alves (1982). Nous nous limiterons à un exemple particulièrement simple.

Soit la situation expérimentale concrète suivante : une colonne ne contenant pas de soluté au départ est alimentée par une solution de concentration  $c_0$ . On considère que la colonne est suffisamment longue pour que les processus se produisant à sa base n'influencent pas le mouvement du soluté dans le corps de la colonne. Les conditions initiales et aux limites s'écrivent donc :

$$\begin{aligned} \text{à } t = 0 & \quad c = c_0 \text{ pour } x' < 0 \\ & \quad c = 0 \text{ pour } x' > 0 \\ \text{à } t > 0 & \quad c = 0 \text{ pour } x' \rightarrow \infty \end{aligned}$$

Une solution générale satisfaisant à ces conditions est :

$$c[x', t] = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^0 \exp\left[-\frac{[x' - \xi]^2}{4Dt}\right] d\xi \quad (33)$$

En changeant de variable :

$$\beta = \frac{x' - \xi}{2\sqrt{Dt}} \quad (34)$$

ce qui donnera pour les nouvelles limites d'intégration:

$$\xi = 0 \quad \text{et} \quad \xi = -\infty \quad \beta = \frac{x'}{2\sqrt{Dt}} \quad \text{et} \quad \beta = \infty \quad (35)$$

D'autre part :

$$\frac{d\xi}{2\sqrt{Dt}} = -d\left[\frac{x' - \xi}{2\sqrt{Dt}}\right] \quad (36)$$

soit :

$$c[x', t] = \frac{c_0}{\sqrt{\pi}} \int_{x'/2\sqrt{Dt}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta \quad (37)$$

ou en utilisant la définition de la fonction d'erreur :

$$\operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\beta^2} d\beta \quad (38)$$

dont les propriétés sont les suivantes :

$$\operatorname{erf}(-x) = -\operatorname{erf}(x) \quad \operatorname{erf}(\infty) = 1 \quad \operatorname{erf}(0) = 0$$

On a ainsi :

$$c[x', t] = \frac{1}{2} c_0 \left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x'}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (39)$$

Cette solution satisfait aux conditions aux limites puisque quel que soit  $t$  on aura  $c(\infty, t) = 0$  ; d'autre part, elle satisfait aussi aux conditions initiales puisque  $c(x', 0) = c_0$  pour  $x' < 0$  et  $c(x', 0) = 0$  pour  $x' > 0$ .

On peut finalement revenir au système de coordonnées fixes, ce qui donne :

$$c = \frac{c_0}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x - vt}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (40)$$

Cette solution peut s'exprimer en fonction de grandeurs sans dimensions :

- une concentration réduite  $C = c/c_0$  ;
- le nombre de volumes poraux écoulés lequel sera donné,  $L$  étant la longueur de la colonne, par :

$$N = \frac{Vt}{\phi L} = \frac{vt}{L} \quad (41)$$

- la longueur réduite :  $X = x/L$

si la concentration relative  $c/c_0$  est mesurée à l'extrémité de la colonne  $X = 1$ ,  $C = C_e$ .

On a :

$$\frac{x - vt}{2\sqrt{Dt}} = \frac{L - vt}{2\sqrt{Dt}} = \frac{1 - \frac{vt}{L}}{2\sqrt{Dt}/L} \quad (42)$$

et finalement :

$$c_e = \frac{1}{2} \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{1 - N}{2\sqrt{N} \sqrt{\frac{D}{vL}}} \right) \quad (43)$$

Le nombre  $D/vL$  est l'inverse du nombre de Péclet :

$$P = vL/D \quad (44)$$

(bien que l'on définisse souvent le nombre de Péclet par  $P = vL/4D$ ) auquel cas on lui donne le nom de nombre de Brenner ; cette définition facilite les écritures dans le cas de certaines solutions analytiques.

Si l'on utilise le complément de la fonction d'erreur  $c = 1 - \operatorname{erf}$ , on aura donc :

$$C_e = \frac{1}{2} \operatorname{erf} c \frac{(1 - N)\sqrt{P}}{2\sqrt{N}} \quad (45)$$

où n'interviennent que des grandeurs sans dimensions. Une caractéristique de cette solution est que pour  $N = 1$ ,  $C_e = 1/2$  quel que soit  $P$ . Cette propriété ne correspond pas toujours à la réalité et provient de ce que l'observation de  $c$  à  $x = L$  pour une colonne de longueur finie ne correspond pas à ce qui a été posé comme conditions aux limites.

Cette solution symétrique est, toutefois, une bonne approximation des solutions plus exactes lorsque le nombre  $P$  est grand, ce qui arrivera, entre autres causes, lorsque la dispersion  $D$  est faible (c'est le cas des expériences de dispersion hydrodynamique à travers des colonnes de sable grossier ou de billes de verre).

Dans ce cas, la pente de la courbe de concentration relative à la sortie,  $C_e$  en fonction du nombre de volumes poreux écoulés, permet un calcul aisé de  $D$ . Pour  $N = 1$ , la pente vaut :

$$s = \left( \frac{\partial C_e}{\partial N} \right)_{N=1} = \sqrt{\frac{P}{4\pi}} \quad (46)$$

puisque:

$$\frac{d(\operatorname{erf}(f(x)))}{dx} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{df[x]}{dx} e^{-f^2(x)} \quad (47)$$

et donc:

$$P = 4\pi s^2 \quad (48)$$

Connaissant  $L$  et  $V$  qui sont des paramètres expérimentaux, on peut calculer  $D$ . En utilisant l'inverse de la fonction d'erreur, on aurait d'après l'équation (43) :

$$\operatorname{inverf}(2C_e - 1) = A \frac{N-1}{\sqrt{N}} + B \quad (49)$$

$A$  et  $B$  sont des paramètres qui peuvent être calculés par une régression linéaire à partir des données expérimentales recalculées en  $\operatorname{inverf}(2C_e - 1)$ . Ce calcul est simple puisque l'on trouve très facilement des tables de l'intégrale de probabilité définie par :

$$\phi[x] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-\lambda^2/2} d\lambda = \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^x e^{-\lambda^2/2} d\lambda \quad (50)$$

et la relation avec la fonction d'erreur définie par:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\lambda^2} d\lambda \quad (51)$$

est donnée, à partir de (50), par :

$$\operatorname{erf} x = 2 \left\{ \Phi(x\sqrt{2}) - 0.5 \right\}$$

Le calcul de  $\operatorname{inverf}$  à partir d'une table de  $\phi(n)$  se fera par :

$$\Phi(x\sqrt{2}) - 0.5 = \frac{(\operatorname{erf} x)}{2}$$

Par exemple, soit  $\text{erf } x = 0.8427$ ,  $x = \text{inverf}(0.8427)$

$$\frac{(\text{erf } x)}{2} = 0.42135, \quad \frac{(\text{erf } x)}{2} + 0.5 = 0.92135$$

$\Phi(x\sqrt{2}) = 0.92135$  ; en lisant dans la table et en intrapolant :

$$x\sqrt{2} = 1.41422$$

donc si  $\text{erf}(x) = 0.8427$ ,  $x = 1.000$

### 3.2. Résolution de l'équation de diffusion avec convection

L'équation générale était sous réserve du sens de  $D$  et de  $v$  :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (52)$$

pourvu que  $v$ , la vitesse de l'eau dans les pores, soit constante. Cette équation est aussi connue sous le nom d'équation de Fokker-Planck pour la diffusion avec convection. La solution de cette équation peut être cherchée pour les conditions aux limites suivantes :

$$c(x, t) = 0 \quad x > 0 \quad t = 0$$

$$c(x, t) = c_0 \quad x = 0 \quad t > 0$$

$$c(x, t) = 0 \quad x \rightarrow \infty \quad t > 0$$

qui correspondent au déplacement par une solution de concentration  $c_0$  de l'eau distillée contenue dans une colonne de longueur semi-infinie dont l'origine coïncide avec le plan  $x = 0$ .

L'équation de diffusion avec convection peut être réécrite immédiatement en variables sans dimensions dont nous rappelons les définitions ci-dessous:

A. La longueur réduite  $X = x/L$  où  $L$  est la longueur de la colonne.

B. Le temps réduit  $N = vt/L = Vt/\phi L$  équivaut au nombre de volumes poraux qui ont traversé la colonne de longueur  $L$  et de porosité  $\phi$ , au temps  $t$ .

C. Le nombre de Péclet ou de Brenner  $P = vL/4D$

D. La concentration réduite  $C = c/c_0$  ou ce qui est plus général  $(c - c_i)/(c_0 - c_i)$  où  $c_i$  est la concentration initiale dans la colonne, et  $c_0$  la concentration du soluté à l'entrée de la colonne, une expression qui évite de redéfinir la concentration réduite comme  $C = c_0/c$  si  $c$  est nul à  $t = 0$ . On a ainsi, si  $c_0$  n'est pas fonction de  $x$ :

$$\frac{\partial C}{\partial N} = \frac{1}{4P} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - \frac{\partial C}{\partial X} \quad (53)$$

et les conditions initiales et aux limites deviennent :

$$\begin{array}{lll} C(X, N) = 0 & X > 0 & N = 0 \\ C(X, N) = 1 & X = 0 & N > 0 \\ C(X, N) = 0 & X = \infty & N > 0 \end{array}$$

La technique utilisée pour trouver la solution de cette équation aux dérivées partielles fera appel à la transformation de Laplace ; sans entrer dans les détails, à la sortie de la colonne :  $X = 1$ , on aura :

$$C_e = C(1, N) = \frac{1}{2} \left[ \operatorname{erfc} \frac{(1-N)}{\sqrt{N}} \cdot \sqrt{P} + e^{4P} \operatorname{erfc} \frac{(1+N)}{\sqrt{N}} \cdot \sqrt{P} \right] \quad (54)$$

### 3.3. Méthodes numériques

Le mouvement de solutés à travers un milieu poreux a été considéré en l'absence de toute réaction avec le milieu. S'il n'en est pas ainsi un terme supplémentaire représentant l'apparition ou la disparition du soluté doit être ajouté. Cette modification de la quantité de soluté peut résulter du déplacement d'un équilibre chimique, déplacement qui peut être considéré comme instantané ou obéir à une cinétique d'ordre donné.

Il existe de nombreux travaux (Jury *et al.*, 1983;1987) où l'on a cherché une solution analytique de l'équation de diffusion avec convection contenant un terme de ce genre; toutefois, l'effort mathématique à dépenser ne justifie guère les succès relativement limités de ces tentatives. Pour ces raisons, il est préférable de passer directement aux méthodes numériques.

#### 3.3.1. Formulation générale

Soit une fonction  $u(x)$  continue, ainsi que ses dérivées successives, la valeur de cette fonction en  $x+h$  est donnée selon le théorème de Taylor par la série :

$$u(x+h) = u(x) + hu'(x) + \frac{h^2}{2!} u''(x) + \frac{h^3}{3!} u'''(x) + \frac{h^4}{4!} u''''(x) + \dots \quad (55)$$

De même la valeur de  $u$  en  $x-h$  est :

$$u(x-h) = u(x) - hu'(x) + \frac{h^2}{2!} u''(x) - \frac{h^3}{3!} u'''(x) + \frac{h^4}{4!} u''''(x) - \dots \quad (56)$$

En ajoutant ces deux expressions, on a :

$$u(x+h) + u(x-h) = 2u(x) + h^2 u''(x) + \frac{h^4}{12} u''''(x) + \dots \quad (57)$$

Si on néglige les termes d'ordre supérieur ou égal à  $h^4$ , on a comme approximation de la dérivée seconde :

$$u''(x) \cong \frac{1}{h^2} [u(x+h) - 2u(x) + u(x-h)] \quad (58)$$



En soustrayant les expressions (55) et (56) on a :

$$u(x+h) - u(x-h) = 2hu'(x) = \frac{h^3}{3}u'''(x) + \dots \quad (59)$$

En négligeant les termes d'ordre supérieur ou égal à  $h^3$ , on a comme approximation de la dérivée première :

$$u'(x) \cong \frac{1}{2h}[u(x+h) - u(x-h)] \quad (60)$$

Deux autres approximations de la dérivée première sont possibles si on arrête les développements (1) et (2) au terme en  $h$  :

$$u'(x) \cong \frac{1}{h}[u(x+h) - u(x)] \quad (61)$$

et

$$u'(x) \cong \frac{1}{h}[u(x) - u(x-h)] \quad (62)$$

Dans le cas d'une fonction de deux variables  $c(x,t)$ ,  $t$  variant de 0 à l'infini et  $x$  de 0 à  $L$ , on peut superposer un réseau de mailles rectangulaires au domaine d'existence de la fonction  $c(x,t)$  exactement comme nous l'avons fait pour la propagation de la chaleur dans le sol (Chapitre 2)

En l'absence de réactions physico-chimiques du soluté dans le milieu (échange, précipitation, solubilisation), on a l'équation (63) équivalente à (21) :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (63)$$

Suivant que l'on approxime les dérivées selon les équations (61), (58) et (60) on a :

$$\frac{1}{k}[c_{i,j+1} - c_{i,j}] = \frac{D}{h^2}[c_{i+1,j} - 2c_{i,j} + c_{i-1,j}] - \frac{v}{2h}[c_{i+1,j} - c_{i-1,j}] \quad (64)$$

$$c_{i,j+1} = c_{i,j} + \frac{kD}{h^2}[c_{i+1,j} - 2c_{i,j} + c_{i-1,j}] - \frac{kv}{2h}[c_{i+1,j} - c_{i-1,j}] \quad (65)$$

On peut donc calculer la concentration en  $x = ih$  au temps  $t = (j+1)k$  à partir des concentrations aux points  $i-1, i, i+1$  au temps  $t = jk$ .

Comme les valeurs de  $c(x,0)$  c'est-à-dire  $c_{i,0}$  sont connues (condition initiale), on peut faire progresser le calcul à travers le temps en se servant des valeurs déjà calculées et en tenant compte des conditions aux frontières  $c_{0,j}$  et  $c_{L,j}$ , c'est-à-dire "marching the solution through time" pour reprendre l'expression déjà employée.

### 3.3.2. Application à l'équation en variables adimensionnelles

Comme on l'a vu précédemment, l'équation (52) peut s'exprimer en fonction des variables réduites :

$$C = \frac{c - c_0}{c_i - c_0} \quad N = \frac{vt}{L} \quad X = \frac{x}{L} \quad (66)$$

où  $c_i$  est la concentration du soluté dans la solution du sol au temps initial et  $c_0$  la concentration du soluté dans la solution d'alimentation.

On a alors l'équation (67) équivalente à (53) :

$$\frac{\partial C}{\partial N} = \frac{1}{4P} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - \frac{\partial C}{\partial X} \quad (67)$$

où  $P = vL/4D$ , comme dit ci-dessus, est le nombre de Brenner.

Les incréments d'espace et de temps réduits seront :

$$h' = \frac{h}{L} \quad k' = \frac{kv}{L} \quad (68)$$

Si on choisit d'exprimer la dérivée  $\partial C/\partial N$  par l'approximation :

$$\left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)_{i,j} \cong \frac{1}{k} (C_{i,j} - C_{i,j-1}) \quad (69)$$

En posant  $\alpha = 1/4P$ , on aura :

$$C_{i,j} - C_{i,j-1} = \alpha \frac{k'}{h',2} [C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j}] - \frac{k'}{2h'} [C_{i+1,j} - C_{i-1,j}] \quad (70)$$

Il est intéressant de remarquer qu'un choix judicieux de  $h'$  et  $k'$  peut simplifier fortement cette équation. En effet, si on choisit :

$$h' = 2\alpha = \frac{1}{2P} \quad (71)$$

on aura :

$$C_{i,j} \left[ 1 + \frac{k'}{h'} \right] = C_{i,j-1} + C_{i-1,j} \frac{k'}{h'} \quad (72)$$

$$C_{i,j} = \left[ \frac{h'}{k'+h'} \right] C_{i,j-1} + \left[ \frac{k'}{k'+h'} \right] C_{i-1,j} \quad (72)$$

ou, en posant  $\lambda = h'/k'+h'$

$$C_{i,j} = \lambda C_{i,j-1} + [1-\lambda] C_{i-1,j} \quad (73)$$

Il est possible de simplifier encore davantage cette équation en choisissant  $\lambda = 1/2$ , c'est-à-dire  $k' = h'$ . On a alors :

$$C_{i,j} = \frac{1}{2} [C_{i,j-1} + C_{i-1,j}] \quad (74)$$

Il est évident que ces simplifications ne se justifient que si l'écoulement est caractérisé par un nombre de Peclet suffisamment grand, de façon à ce que les incréments  $h'$  et  $k'$  soient suffisamment petits.

### 3.3.3. Pseudo-dérivation "physique"

Certains modèles "physiques" sont basés sur la description suivante du mouvement de soluté. Soit une couche de sol pouvant contenir un volume  $V$  de solution à saturation dont la fraction  $v$  est remplie à la capacité en champ. On considère que tout se passe comme si au cours du  $j^{\text{ème}}$  apport d'eau, la couche  $i$  contenant un volume  $vV$  de solution à la concentration  $C_{i,j-1}$  se remplissait jusqu'à saturation avec de la solution venant de la couche  $i-1$  et se vidait ensuite après mélange complet dans la couche suivante jusqu'à sa capacité en champ ; on a alors la relation :

$$C_{i,j} = \frac{vVc_{i,j-1} + (1-v)Vc_{i-1,j}}{V}$$

$$C_{i,j} = vc_{i,j-1} + (1-v)c_{i-1,j} \quad (75)$$

La fraction  $v$  est appelée "facteur de rétention". Comme pratiquement le taux de saturation en eau d'un sol à la capacité au champ est souvent voisin de 50 %, on a l'équation simplifiée :

$$c_{i,j} = \frac{1}{2} (c_{i,j-1} + c_{i-1,j}) \quad (76)$$

L'analogie avec les solutions numériques vues ci-dessus est flagrante, si on pose  $v = \lambda = h'/(k'+h')$ , on retrouve l'équation (73).

Il faut donc bien se rendre compte qu'une telle représentation dite "physique" ne peut pas s'appliquer et que le taux de saturation  $v$  à la capacité au champ est plus fictif que réel puisqu'il doit répondre à une condition liée aux caractéristiques de l'écoulement ( $h' = 1/2P$ ).

### 3.3.4. Test de fiabilité des équations numériques

Un test de fiabilité de ces équations numériques peut se faire en comparant les valeurs des concentrations auxquelles elles aboutissent aux concentrations données par une solution analytique complète. Ceci sera illustré, en fin de ce chapitre, par la comparaison d'une solution analytique de complexité moyenne (éq. 131) avec la solution numérique (éq. 74).

On remarquera que la convergence des solutions numériques vers la solution analytique est assez bonne à partir du moment où le nombre de Péclet est suffisamment grand. Cela peut se justifier si les phénomènes de diffusion sont négligeables par rapport au transport par convection et si la dispersion est faible, ce qui donne précisément un nombre de Péclet élevé.

### 3.3.4.1. Solutions numériques de l'équation de diffusion avec convection et échange d'ions

Considérons un élément de volume de  $1\text{cm}^2$  de section effective et d'épaisseur  $\Delta x$  cm. La concentration en soluté dans ce volume est :

$$c = \frac{Q}{\Delta x} \quad (77)$$

$Q$  est la quantité totale de soluté ; elle peut s'exprimer par :

$$Q = \text{CEC} \cdot w \cdot Y + Xc_0\Delta x \quad (78)$$

CEC : capacité d'échange

$w$  : poids de sol sec dans l'élément de volume

$c_0$  : normalité totale de la solution

$Y$  et  $X$  : fractions ioniques équivalentes de soluté respectivement dans les phases surface et solution.

Si, au cours du passage de soluté à travers cette couche  $\Delta x$ , la fraction  $Y$  en surface varie de  $Z$  (par échange ionique), la fraction  $X$  en solution varie de  $-RZ$  (voir démonstration Chapitre 4, équations 10 et 11)

$$R = \beta \frac{\text{CEC}}{c_0} \quad (79)$$

$\beta$  étant le rapport sol/solution.

Le flux de soluté en l'absence de réaction d'échange ionique

$$J_1 = -D \frac{\partial c_0 X}{\partial x} + v c_0 X \quad (80)$$

sera donc augmenté algébriquement d'une quantité :

$$J_2 = -D \frac{\partial (-c_0 RZ)}{\partial x} + v (-c_0 RZ) \quad (81)$$

de sorte que le flux net sera :

$$J = -D \frac{\partial (c_0 X)}{\partial x} + v c_0 X + DR \frac{\partial (c_0 Z)}{\partial x} - v c_0 RZ \quad (82)$$

En appliquant la relation:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (83)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{CEC \cdot w}{\Delta x} + Xc_0 \right) = D \frac{\partial^2 (c_0 X)}{\partial x^2} - v \frac{\partial (c_0 X)}{\partial x} - DR \frac{\partial^2 (c_0 Z)}{\partial x^2} + vR \frac{\partial (c_0 Z)}{\partial x} \quad (84)$$

Si la normalité totale de la solution reste constante, on peut diviser par  $c_0$  et en remarquant que :

$$\frac{w}{\Delta x} = \beta \quad (85)$$

on a:

$$\frac{\partial X}{\partial t} + R \frac{\partial Y}{\partial t} = D \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} - v \frac{\partial X}{\partial x} - DR \frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} + vR \frac{\partial Z}{\partial x} \quad (86)$$

L'approximation des dérivées par des différences finies donne :

$$\begin{aligned} \frac{X_{i,j} - X_{i,j-1}}{k} + \frac{R(Y_{i,j} - Y_{i,j-1})}{k} &= \frac{D}{h^2} (X_{i+1,j} - 2X_{i,j} + X_{i-1,j}) \\ &- \frac{v}{2h} (X_{i+1,j} - X_{i-1,j}) - \frac{DR}{h^2} (Z_{i+1,j} - 2Z_{i,j} + Z_{i-1,j}) \\ &+ \frac{vR}{2h} (Z_{i+1,j} - Z_{i-1,j}) \end{aligned} \quad (87)$$

En choisissant des variables réduites:

$$h' = h/L \quad k' = kv/L$$

et en posant  $\alpha = D/vL = 1/4P$ , on a :

$$\begin{aligned} X_{i,j} - X_{i,j-1} + R(Y_{i,j} - Y_{i,j-1}) &= \frac{\alpha k'}{h'^2} (X_{i+1,j} - 2X_{i,j} + X_{i-1,j}) \\ &- \frac{k'}{2h'} (X_{i+1,j} - X_{i-1,j}) - \frac{\alpha k'}{h'^2} R (Z_{i+1,j} - 2Z_{i,j} + Z_{i-1,j}) \\ &+ \frac{k'}{2h'} R (Z_{i+1,j} - Z_{i-1,j}) \end{aligned} \quad (88)$$

Si l'on choisit, comme précédemment, des incréments d'espace et de temps réduits tels que:

$$h' = k' = 2\alpha = 1/2P$$

et en notant que :

$$Z_{i,j} = Y_{i,j} - Y_{i,j-1} \quad (89)$$

on aura :

$$X_{i,j} = \frac{1}{2}(X_{i,j} - X_{i,j-1}) - \frac{R}{2} Z_{i-1,j} \quad (90)$$

Le calcul de  $Z_{i-1,j}$  peut se faire selon une méthode numérique d'équilibre d'échange décrite par ailleurs. Il faut noter que le facteur 1/2 provient, de façon purement algébrique, du fait que l'on procède à la solution numérique de deux équations aux dérivées partielles simultanées l'une pour  $\text{Na}^+$  l'autre pour  $\text{Ca}^{++}$ .

Le programme présenté plus loin se rapporte à l'utilisation simultanée du calcul du mouvement de soluté avec la mise à l'équilibre d'échange ionique suivant ce qui a été décrit au Chapitre 4 ; on y a ajouté une routine de précipitation et de solubilisation du gypse déjà ancienne (Tanji *et al.*, 1967).

Ce sous-programme prend en compte les processus suivants:

- La précipitation et la solubilisation du gypse.
- Son calcul se fera suivant une méthode purement analytique basée sur le produit de solubilité.

$$K_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{++}] [\text{SO}_4] \gamma^2$$

où les [ ] représentent les concentrations et  $\gamma$  le coefficient d'activité moyen.

Si  $x$  est le nombre de moles par litre de  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{SO}_4^{--}$  qui se dissolvent ou précipitent et  $[\text{Ca}^{++}]_0$  et  $[\text{SO}_4^{--}]_0$  sont les concentrations molaires initiales des deux ions, on aura :

$$[\text{Ca}^{++}] = [\text{Ca}^{++}]_0 + x$$

$$[\text{SO}_4^{--}] = [\text{SO}_4^{--}]_0 + x$$

En combinant ces trois équations, on obtient une équation quadratique en  $x$  :

$$x^2 + \left( [\text{Ca}^{++}]_0 + [\text{SO}_4^{--}]_0 \right) x + \left( [\text{Ca}^{++}]_0 [\text{SO}_4^{--}]_0 - K_{\text{cas}} / \gamma^2 \right) = 0 \quad (91)$$

dont la solution donnera la valeur de  $x$  : la quantité à dissoudre ou à précipiter.

Par ailleurs, il importe de tenir compte de la formation de paires d'ions. Les essais de simulation réalisés avec le programme de calcul présenté au chapitre 5 ont montré que l'équilibre le plus important est celui de la formation de la paire  $(\text{CaSO}_4)_0$ .

Soit  $K$ , la constante de dissociation de cette paire :

$$K = \frac{[\text{Ca}^{++}] [\text{SO}_4^{--}]}{[\text{CaSO}_4]} \cdot \gamma^2 \quad (92)$$

Le coefficient d'activité de l'espèce  $(\text{CaSO}_4)_0$  est pris égal à l'unité.

Si  $x$  est le nombre de moles par litre d'ions  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{SO}_4^{--}$  impliqués dans la paire d'ions, les concentrations initiales en  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{SO}_4^{--}$  étant désignées comme précédemment, nous aurons :

$$[\text{Ca}^{++}] = [\text{Ca}^{++}]_0 - x$$

$$[\text{SO}_4^{--}] = [\text{SO}_4^{--}]_0 - x$$

$$[\text{CaSO}_4] = [\text{CaSO}_4]_0 + x$$

pour les variations de concentration des espèces  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{SO}_4^{--}$  et  $(\text{CaSO}_4)_0$ .

En combinant les 4 équations précédentes, on obtient l'équation (93) :

$$\gamma^2 x^2 - \left( \gamma^2 [\text{Ca}^{++}]_0 + \gamma^2 [\text{SO}_4^{--}]_0 + K \right) x + \left( \gamma^2 [\text{Ca}^{++}]_0 [\text{SO}_4^{--}]_0 - K [(\text{CaSO}_4)_0]_0 \right) = 0$$

À partir de cette équation quadratique en  $x$ , une racine peut être calculée facilement.

#### 4. PROGRAMMATION DES ALGORITHMES

Dans ce qui suit nous expliciterons la construction de trois programmes :

- Le premier de ces programmes écrit en FORTRAN consiste à calculer la modification du profil des concentrations d'un soluté non réactif, par exemple le nitrate dans la solution du sol, après l'infiltration d'une certaine hauteur de précipitation, dont évidemment la concentration en soluté peut être considérée comme nulle. On suppose que le transfert convectif du nitrate se fait à une teneur en eau constante correspondant à la capacité au champ, ce qui sera approximativement vrai durant la période hivernale.
- Le second programme utilise la même solution numérique de déplacement convectif du soluté à travers un profil de composition non uniforme pour une eau d'irrigation dont on se donne la composition et pour lequel on tient compte des équilibres d'échange ionique et de solubilisation du gypse.
- Un troisième programme sera consacré au problème très important de la description quantitative du mouvement et de l'adsorption des pesticides dans le sol, mais en raison de sa complexité, il sera traité séparément.

##### 4.1. Lessivage des nitrates par la pluie

Ce programme est basé sur la solution numérique représentée par l'équation (74), laquelle est transcrite telle quelle à la ligne 67.

Le début du programme, qui est intégralement conversationnel, est consacré à l'entrée des données. Il commence par l'initialisation à 0 des valeurs des

concentrations dans le maillage carré profondeur-temps (lignes 6 à 12) et de même pour les valeurs des profondeurs des couches fictives entre lesquelles on va partager le profil.

Ce partage du profil en un certain nombre de couches se fera en fonction du nombre de Péclet caractéristique du profil. Ce nombre est introduit à la ligne 16 et c'est cette valeur qui sera utilisée pour définir le pas d'intégration et simuler la dispersion physique par un artefact numérique.

On introduit la profondeur du profil à la ligne 23 ce qui fixera l'épaisseur des couches fictives du profil qui seront en nombre  $2P$ , (si l'on conserve la définition de  $P$  comme  $vL/4D$ , ou bien de  $P/2$  si  $P=vL/D$ )

On entre ensuite la hauteur des précipitations (en cm) qui ont traversé le profil ainsi que la quantité d'eau qu'il contient également exprimée en hauteur d'eau, à partir de ces deux dernières quantités on calcule le nombre de fois que le volume poral a été renouvelé (lignes 32 à 37). On calcule aussi (ligne 40) le nombre d'aliquotes de volume poral en le divisant par le nombre de couches (cf. équations (73) et (74) ci-dessus).

Il faut, bien sûr, introduire les conditions initiales à partir desquelles va se faire le calcul, ces conditions reflètent simplement la distribution du nitrate trouvée expérimentalement.

Il est clair que, de façon très générale, il sera impossible d'obtenir une expression analytique de cette distribution des concentrations initiales, lesquelles sont transcrites par les instructions de la boucle DO 10 (ligne 44).

Il faut tenir compte, dans la suite du calcul, de la condition à la frontière supérieure : on peut l'exprimer en disant que les flux diffusif et convectif à cette frontière (à  $x = 0$ ) sont égaux à la quantité de soluté introduit à une vitesse  $v$  et à une concentration  $C_0$ , soit :

$$vC_0 = \left[ -D \frac{\partial c}{\partial x} + vc \right] \quad (94)$$

puisque pour la pluie, on peut considérer que  $C_0 = 0$ , on a :

$$D \frac{\partial c}{\partial x} = vc \quad (95)$$

soit :

$$\frac{D}{vL} \frac{\partial c}{\partial (x/L)} = C \quad (96)$$

on peut ainsi repasser aux variables sans dimension :

$$\alpha \frac{\partial c}{\partial x} = c \quad (97)$$



En exprimant la dérivée de (97) par une différence finie et en utilisant une concentration fictive  $C_{-1,j}$  en une maille située au-dessus de la frontière, on a :

$$\alpha \frac{C_{1,j} - C_{-1,j}}{h} = C_{1,j} \quad (98)$$

et puisque l'on a choisi  $h' = 2\alpha$

$$C_{1,j} - C_{-1,j} = 2C_{1,j} \quad (99)$$

D'autre part, le calcul de  $C_{1,j}$  donne :

$$C_{1,j} = \frac{1}{2}(C_{1,j-1} + C_{-1,j}) \quad (100)$$

On peut éliminer la concentration fictive  $C_{-1,j}$  entre les équations (100) et (98), ce qui donne :

$$C_{1,j} = \frac{1}{3}(C_{1,j-1}) \quad (101)$$

Cette relation permet de calculer la concentration dans la couche supérieure du profil à partir de la valeur connue à l'instant précédent.

Cette condition aux frontières s'exprime à la boucle DO 13 (lignes 64 à 65) et enfin la solution est avancée à travers le temps jusqu'à la valeur KLM qui représente la fin de la période de lixiviation.

Il est peut être utile de se représenter que le phénomène de lixiviation à vitesse constante à travers le sol mesure le temps à la façon d'un sablier ou plus exactement d'une clepsydre.

Les concentrations introduites sont transformées en concentrations réduites en les divisant par la plus grande valeur de la concentration observée (boucle DO 11). Les calculs dont il a été question ci-dessous se font sur les concentrations sans dimension et l'on repasse aux concentrations réelles par la double boucle DO 555. Le reste du programme est consacré à l'impression des résultats. Notons que les concentrations réelles dans la solution du sol peuvent être calculées à partir des concentrations analytiques en mg d'azote nitrique par kg de sol puisque l'on dispose d'une approximation de la masse volumique du sol et que l'on doit connaître sa teneur en eau (constante ou non sur toute l'épaisseur du profil mais constante pendant la percolation).

Le programme 1 indique le calcul de déplacement d'un soluté non réactif (par exemple, le nitrate) par l'eau de pluie à travers un sol homogène à teneur en eau constante.

**Programme 1. Calcul de déplacement d'un soluté non réactif par l'eau de pluie à travers un sol homogène à teneur en eau constante**

```

1   C Programme de calcul numérique simple du mouvement
2   C des solutés non réactifs dans un sol.
3   C On dimensionne et initialise pour 20 couches fictives
4   C et 40 incréments de temps (ou de volume poral)
5   Dimension C(20,40), PROF(20)
6   DO 55 J=1,40
7   DO 55 I=1,20
8   C(I,J) = 0.0
9   55 CONTINUE
10  DO 56 I=1,20
11  PROF(I)=0.0
12  56 CONTINUE
13  1 Write(*,101)
14  101 Format(' Entrez le nombre de Pécelet: ')
15  100 Format (F4.0)
16  READ (*,100)APC
17  ANC = APC/2.
18  NC= INT(ANC)
19  WRITE(*,102) NC
20  102 FORMAT(' Il y a donc ',I3, ' couches dans le profil')
21  WRITE(*,115)
22  115 FORMAT(' Entrez la profondeur totale du profil (en cm): ')
23  READ(*,100) PROFONDEUR
24  ACOUCHE = PROFONDEUR/ANC
25  PROF(1) = ACOUCHE/2.0
26  DO 543 I= 2,NC
27  PROF(I) = PROF(I-1) + ACOUCHE
28  543 CONTINUE
29  WRITE(*,103)
30  103 FORMAT(' Entrez la hauteur des précipitations en
31  centimètres:')
32  READ(*,100)Haut
33  WRITE(*,104)
34  104 FORMAT(' Entrez le volume poral du profil en cm: ')
35  READ(*,100)APV
36  ANVP=HAUT/APV
37  WRITE(*,105)ANVP
38  105 FORMAT(' Le profil a été traversé par ',F4.1,' volumes
39  poreux')
40  KLM=NINT(ANVP*ANC)
41  WRITE(*,106)NC
42  106 FORMAT(' Entrez ',I2,' valeurs pour les conditions

```

```

43      initiales')
44      DO 10 I=1,NC
45      WRITE(*,107)I
46 107  FORMAT(' Entrez la valeur No 'I2, '.....')
47      READ(*,100)C(I,1)
48 108  FORMAT(F3.1)
49 10   CONTINUE
50      CMAX=C(I,1)
51      WRITE(*,897)
52 897  FORMAT(' *****')
53      WRITE(*,201)APC,ANC,ANVP
54 201  FORMAT(/' Nombre de Péclet= 'F4.0,10X,/
55      *' Nombre de couches : 'F4.1,/
56      *' Nombre de volumes poreux: 'F4.1,5X,/)
57      WRITE(*,897)
58      DO 11 I=1,NC
59      IF (C(I,1).GT.CMAX) CMAX= C(I,1)
60 11   CONTINUE
61      DO 12 I = 1,NC
62      C(I,1)=C(I,1)/CMAX
63 12   CONTINUE
64      DO 13 J=2,KLM
65      C(1,J)=0.333*C(1,(J-1))
66      DO 13 I=2,NC
67      C(I,J)=0.5*(C(I,(J-1)) + C((I-1),J))
68 13   CONTINUE
69      DO 555 J=1,KLM
70      DO 555 I = 1,NC
71      C(I,J) = C(I,J)*CMAX
72 555  CONTINUE
73      WRITE(*,880)
74 880  FORMAT (/' Concentration absolue en fonction de la
75                                           profondeur')
76      WRITE(*,881) ANVP,(HAUT*10.0)
77 881  FORMAT(' Après le passage de 'F3.1,' volume poral',/
78      *' soit 'F4.0,' mm de pluie')
79      WRITE(*,882)
80 882  FORMAT(5X,'Prof.',10X,' Conc. init.',10X,'Conc.finale')
81      WRITE(*,883)(PROF(I),C(I,1),C(I,KLM),I=1,NC)
82 883  FORMAT(5X,F4.0,10X,F12.1,10X,F12.1)
83      WRITE(*,884)
84 884  FORMAT(/10X,' ***** Fin des calculs *****')
85      CLOSE(6)
86      STOP
87      END

```

Un exemple d'exécution interactive du programme 1 est présenté dans le tableau 1.

**Tableau 1. Exécution interactive du programme 1**

Entrez le nombre de Pécelet		14
Il y a donc 7 couches dans le profil.		
Entrez la profondeur totale du profil (en cm)		100
Entrez la hauteur des précipitations en centimètres		20
Entrez le volume poral du profil en cm		35
Le profil a été traversé par 0.6 volume poral		
Entrez 7 valeurs pour les conditions initiales		
Entrez la valeur n° 1		25
Entrez la valeur n° 2		10
Entrez la valeur n° 3		5
Entrez la valeur n° 4		1
Entrez la valeur n° 5		0
Entrez la valeur n° 6		0
Entrez la valeur n° 7		0
*****		
Nombre de Pécelet		14
Nombre de couches		7.0
Nombre de renouvellement du volume poral		0.6
*****		
Après le passage de 0.6 volume poral soit 200 mm de pluie		
Profondeur	Concentration initiale	Concentration finale
7.	25.0	0.9
21.	0.0	3.4
36.	5.0	5.0
50.	1.0	5.1
64.	0.0	4.4
79.	0.0	3.4
93.	0.0	2.4
***** Fin des calculs *****		

## 4.2. Mouvement des sels dans le sol d'un périmètre irrigué marocain

Le mouvement des sels dans le sol d'un périmètre irrigué marocain est réalisé en prenant compte des réactions d'échange ionique et de solubilisation ou précipitation du gypse. Les réactions impliquant la précipitation ou la solubilisation des carbonates ne sont pas prises en compte.

Les principes mis en œuvre dans cette programmation ont été exposés ci-dessus :

- la solution numérique extrêmement simple de l'équation de diffusion avec convection ;
- le calcul du déplacement de l'échange ionique ;
- le calcul de la précipitation, de la solubilisation du gypse et de la formation de la paire d'ions  $\text{CaSO}_4$ .

On procède au calcul de la modification de la composition de la solution du sol lors de son transport à travers le profil, mais à chaque nœud du maillage établi pour la solution numérique on envoie la composition de la solution dans la sous-routine SOLEX (pour solubilisation et échange) qui est chargée de rééquilibrer la concentration de la solution.

Le schéma des calculs suivis dans cette sous-routine est le suivant.

Après la conversion des concentrations exprimées en milliéquivalents par litre, comme il est d'usage en science du sol, en moles par litre, on procède à l'équilibration du gypse et la première question que l'on se pose est : "Existe-t-il du gypse solide? (symbole XXT)".

Si la réponse est non, on calcule les coefficients d'activité tant bien que mal au début des itérations en se servant des concentrations en solutés qui ont été fournies. Avec ce coefficient d'activité, on calcule la différence entre le produit de solubilité du gypse et le produit des activités de  $\text{Ca}^{++}$  et de  $\text{SO}_4^{-}$ . Si le produit de solubilité est dépassé, on rejoint le cas où du gypse solide est présent, sinon on passe à côté de cette équilibration de solubilisation - précipitation et l'on rejoint soit le cycle de formation des paires d'ions soit le cycle d'échange ionique.

Le calcul de la solubilisation du gypse débute en 42 par le calcul des coefficients d'activité et la solution de l'équation quadratique. On estime ensuite la différence entre la concentration de  $\text{CaSO}_4$  non dissocié dans une solution saturée en gypse et la concentration calculée (CASO).

La concentration de  $\text{CaSO}_4$  non dissociée dans la solution saturée en gypse vaut  $K_{\text{CaSO}_4} / K_{(\text{CaSO}_4)_0}$  soit  $4.9 \times 10^{-3}$  moles par litre.

On définit alors DEL qui sera la différence entre (1°) la concentration en gypse solide rapportée à la teneur en eau plus la concentration en  $(\text{CaSO}_4)^\circ$  et (2°) la concentration en  $(\text{CaSO}_4)^\circ$  en équilibre avec le gypse solide. DEL est alors comparé à la solution de l'équation quadratique qui nous donne la quantité de gypse à dissoudre ou à précipiter pour respecter le produit de solubilité.

Si  $\text{DEL} < X$ , ceci veut dire que tout le gypse solide présent sera dissout, on pose alors sa concentration égale à 0 et d'autre part  $X$  est posé égal à la valeur maximale qu'il peut prendre, soit la quantité de gypse totale présente convertie en concentration. La différence CAS1 est remise à zéro. La nouvelle valeur de  $X$  est ajoutée aux concentrations en  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{SO}_4^{--}$  impliqué dans la paire d'ions en plus ou moins de ce qui s'y trouvait déjà. Les concentrations en  $(\text{CaSO}_4)_0$ ,  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{SO}_4^{--}$  sont réajustées en fonction de cette solution ( $X_1$ ) et on est renvoyé dans le cycle d'échange ionique.

Si la concentration de la paire d'ions  $(\text{CaSO}_4)$  à former dans la solution saturée en gypse avait été plus grande que la quantité de gypse à dissoudre, on aurait augmenté  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{SO}_4^{--}$  de  $X$ , corrigé  $(\text{CaSO}_4)_0$  à partir de la quantité CAS1 calculée et diminué la concentration en gypse solide des concentrations en  $(\text{Ca}^{++})$  et  $(\text{CaSO}_4)_0$  apparues en solution.

L'ordinogramme (Figure 1) résume d'une façon simplifiée la discussion ci-dessus. On voit qu'après la solubilisation du gypse et l'ajustement de la concentration en  $\text{CaSO}_4$  non dissocié, on passe dans le cycle d'échange ionique. Ce cycle fera appel à la sous-routine d'ajustement des concentrations et de la composition des sites d'échange qui est identique au programme étudié au chapitre 4.

La sous-routine de solubilisation et d'échange permet trois orientations différentes :

- on considère l'échange entre  $\text{Na}^+$  et la somme des divalents  $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ ;
- on considère l'échange entre  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Mg}^{++}$ ;
- on ne considère pas d'échange ionique.

Pour le calcul suivant, comme premier choix, on forme la somme (en équivalents) des divalents dans la solution et à la surface des colloïdes et on l'utilise pour calculer les fractions ioniques équivalentes des divalents dans la solution et dans le sol. Lorsque l'on a calculé la normalité totale de la solution et le paramètre R, on peut faire appel au programme de simulation d'échange ionique, lequel va livrer les fractions X et Y correspondant à l'équilibre. Ces fractions seront utilisées pour le calcul du nombre de moles de divalents en solution ou adsorbés. Ce nombre sera utilisé pour distribuer le Ca et le Mg entre la solution et la surface des colloïdes en le multipliant par la fraction du  $\text{Ca}^{++}$  ou du  $\text{Mg}^{++}$  dans le total des divalents.

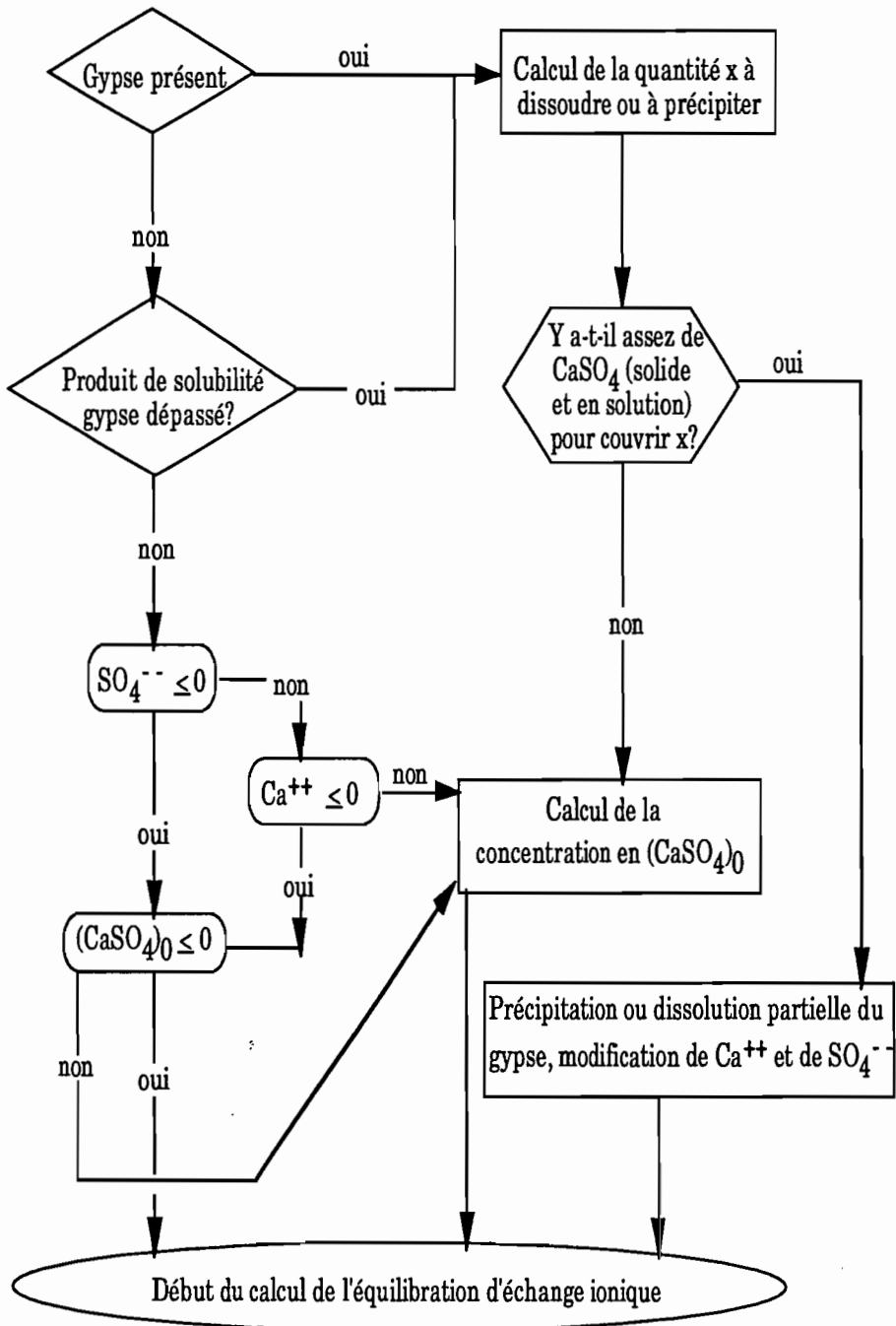


Figure 1. Ordinogramme partiel du modèle "mouvement des sels dans le sol"

Dans le cas où seuls Ca et Mg sont présents, on calcule l'échange Ca-Mg de la façon suivante (pour autant que la constante de sélectivité de cet échange soit différente de l'unité), lorsque l'on formule le coefficient de sélectivité comme suit :

$$K = \frac{[Ca^{++}](Mg)}{[Mg^{++}](Ca)} \quad (102)$$

où les [ ] se rapportent à la solution et les ( ) aux ions adsorbés.

Soit x le nombre de moles de  $Mg^{++}$  qui passent en solution ou sont adsorbés et désignons par un indice 0 les concentrations initiales ; puisque l'équilibre doit être maintenu, on aura :

$$K = \frac{([Ca_0^{++}] + \beta x) ((Mg)_0 + x)}{([Mg_0^{++}] - \beta x) ((Ca)_0 - x)} \quad (103)$$

On obtient ainsi une équation quadratique en x dont une racine est calculée dans le programme. Après chaque passage dans ce sous-programme de solubilisation et d'échange, on vérifie si les concentrations en  $Ca^{++}$  ont changé de façon appréciable après le passage dans le cycle du gypse et de même après passage dans le cycle d'échange ionique. Si l'une ou l'autre des différences de concentrations est appréciable, on est renvoyé au début du cycle d'équilibration.

On trouvera ci-dessous le programme source en FORTRAN (Programme 2), un exemple de fichier de données (Tableau 2) et un exemple de sortie des calculs effectués par ce programme (Tableau 3).

#### Programme 2 . Calcul du mouvement des sels dans un sol irrigué du périmètre du Tadla au Maroc

```

1   C Programme de calcul du mouvement des sels dans le périmètre C du
2   Tadla
3   DIMENSION C(16), SA(16), E(16), A(16), S(16), R(16), G(16),
4   1CAS(16),B(16), XX(16), H(16),JMA(16),CLOO(16),SELTOT(16)
5   2,ESP(16),AOL(16),
6   3SOL(16),ROL(16),HOL(16),GOL(16),CASOL(16),COL(16),T(16),
7   4SAOL(16),EOL(16),XXOL(16)
8   COMMON A5,S5,R5,H5,G5,CAS5,JM,L,NRUN,IMP,IEQUIL
9   OPEN (3,FILE='TADLA.OUT')
10  OPEN(1,FILE='TADLA.IN')
11  1 CALL RP
12  C Appel de la sous-routine d'entrée des données
13  IF(NRUN.EQ.0)GO TO 999
14  CHECK1=A5+S5+R5-H5-G5
15  JMIN=1

```



```

16     NNN=1
17     JMAX=0
18 27  READ(1,320)JM,AI,SI,RI,HI,GI,CASI,CI,SAI,EI,XXI,TT
19 320  FORMAT(I2,3X,6F10.0/5X,5F10.0)
20 814  BI=1000./TI
21     AI=AI*BI
22     SI=SI*BI
23     RI=RI*BI
24     HI=HI*BI
25     GI=GI*BI
26     CASI=CASI*BI
27 813  ESPI=SAI*100./(SAI+CI+EI)
28     CHECK2=AI+SI+RI-GI-HI
29     JMIN=JMAX+1
30     JMA(NNN)=JMIN+JM-1
31     JMAX=JMA(NNN)
32     DO 30 J=JMIN,JMAX
33     AOL(J)=AI
34     SOL(J)=SI
35     ROL(J)=RI
36     HOL(J)=HI
37     GOL(J)=GI
38     CASOL(J)=CASI
39     COL(J)=CI/100.
40     SAOL(J)=SAI/100.
41     EOL(J)=EI/100.
42     XXOL(J)=XXI/100.
43     B(J)=1000.*((100./TI)-1.)
44     T(J)=TI
45     WRITE(3,341)J,AI,SI,RI,HI,GI,CASI,CI,SAI,EI,XXI,ESPI
46 341  FORMAT(1H ,I5,F12.2,5F10.2,F12.2,3F10.2,F9.2)
47 30   CONTINUE
48     WRITE(3,507)
49 507  FORMAT(1H )
50     NNN=NNN+1
51     IF(ABS(CHECK1).GT.(1E-2).OR.ABS(CHECK2).GT.(1E-2)) GO TO 9
52     GO TO 31
53     9  WRITE (3,250)CHECK1,CHECK2
54 250  FORMAT (///1H , ' Condition d"electroneutralité non
55                                     respectée'/1H
56     ,
57     1 5X,'EN EFFET, CHECK1=',E15.8,' ET CHECK2 =',E15.8)
58     GO TO 999
59 31   IF(JMAX-L)27,50,50
60 50   IF(JMAX.NE.L) GO TO 32
61     GO TO 33
62 32   WRITE(3,525)
63 525  FORMAT(1HO,' La somme des nombres de couches par horizon *
64     n'est pas égale au nombre total de couches')
```

```

65      GO TO 1
66 33  WRITE(3,928)
67 928  FORMAT(///1H,'Pourcentage humidité'/1H,20('.'))
68      NN=NNN-1
69      DO 7 K=1,NN
70      IND=JMA(K)
71      WRITE(3,929) K,T(IND)
72 929  FORMAT(1H,5X,'HORIZON',I3,'=',F9.2,'%')
73 7    CONTINUE
74      WRITE(3,535)
75 535  FORMAT(////24X,'Composition initiale du profil après
76      1'équilibration des données introduites'/24X,74('.'))
77      WRITE(3,352)
78 352  FORMAT(1H,20X,
79      1'SOLUTION DU SOL. MEQ/L',33X,'CATIONS ECH.: mEq/100 G'//1H
80      ,'couch
81
82      2e',6X,'CA',8X,'NA',8X,'MG',5X,'HCO3+CL',5X,'SO4',4X,'CaSO4nd',7X,
83      3'Ca',8X,'NA',8X,'MG',7X,'GYPSE',6X,'ESP')
84      NNN=1
85      DO 533 J=1,L
86      CALL SOLEX(AOL(J),ROL(J),SOL(J),GOL(J),HOL(J),CASOL(J),B(J),
87      1XXOL(J),DCAMG, COL(J),EOL(J),SAOL(J),IJK,0)
88      C Appel de la S/R de solubilisation (SOL) et d'échange (EX)
89      IF(IJK.EQ.1) GO TO 1
90      ESP(J)=SAOL(J)*100./(SAOL(J)+COL(J)+EOL(J))
91      IF(J.LE.JMA(NNN)) GO TO 534
92      NNN=NNN+1
93      WRITE(3,507)
94 534  COL(J)=COL(J)*100.
95      SAOL(J)=SAOL(J)*100.
96      EOL(J)=EOL(J)*100.
97      XXOL(J)=XXOL(J)*100.
98      WRITE(3,341)J,AOL(J),SOL(J),ROL(J),HOL(J),GOL(J),CASOL(J),
99      1COL(J),SAOL(J),EOL(J),XXOL(J),ESP(J)
100 533  CONTINUE
101      DO 930 J=1,L
102      COL(J)=COL(J)/100.
103      SAOL(J)=SAOL(J)/100.
104      EOL(J)=EOL(J)/100.
105      XXOL(J)=XXOL(J)/100.
106 930  CONTINUE
107      IF(IEQUIL.EQ.1) GO TO 1
108      JSTOP=0
109      NO=1
110      MIEL=L+1
111 777  IF(IMP)378,378,379
112 378  WRITE(3,666)NO,L
113 666  FORMAT(///1H,23X,'Concentration effluent pour volume

```

```

114      1poreux No',I3,', par',I3,' ème de volume poreux/1H ,23X,
115      274(')/1H ,23X, 'ALICUOT',5X,'CA',10X,'NA',10X,'MG',8X,
116      3'HCO3+CL',6X,'SO4',6X,'CaSO4 ND')
117 379 JSTART=0
118      DO 445 I=2,MIEL
119      NOJ=0
120      NOI=0
121      DO 446 J=1,L
122      IF(J-1) 34,34,35
123 34 RF=1/2.
124      RF1=1.-RF
125      A(J)=A5*RF1+AOL(J)*RF
126      R(J) = R5*RF1+ROL(J)*RF
127      S(J)=S5*RF1+SOL(J)*RF
128      H(J)=H5*RF1+HOL(J)*RF
129      G(J)=G5*RF1+GOL(J)*RF
130      CAS(J)=CAS5*RF1+CASOL(J)*RF
131      GO TO 36
132 35 RF=0.5
133      A(J)=(A(J-1)+AOL(J))*RF
134      R(J)=(R(J-1)+ROL(J))*RF
135      S(J)=(S(J-1)+SOL(J))*RF
136      H(J)=(H(J-1)+HOL(J))*RF
137      G(J)=(G(J-1)+GOL(J))*RF
138      CAS(J)=(CAS(J-1)+CASOL(J))*RF
139 36 C(J)=COL(J)
140      SA(J)=SAOL(J)
141      E(J)=EOL(J)
142      XX(J)=XXOL(J)
143      IF(NOJ-1) 76,75,76
144      76 IF(J-JSTART) 446,446,77
145      77 NOJ=1
146      IF(A(J)+C(J)) 701,701,75
147 701 IF(XX(J)) 702,702,75
148 702 IF(CAS(J)) 703,703,75
149 703 IF(S(J)+SA(J)) 705,705,704
150 704 IF(R(J)+E(J)) 705,705,75
151 75 CALL
152      SOLEX(A(J),R(J),S(J),G(J),H(J),CAS(J),B(J),XX(J),DCAMG,C(J)
153      1,E(J),SA(J),IJK,1)
154      IF(IJK.EQ.1) GO TO 1
155 705 IF(NOI) 446,79,446
156 79 IF(FAB(A(J),AOL(J))) 81,81,80
157 81 IF(FAB(R(J),ROL(J))) 82,82,80
158 82 IF(FAB(H(J),HOL(J))) 83,83,80
159 83 IF(FAB(G(J),GOL(J))) 84,84,80
160 84 IF(FAB(CAS(J),CASOL(J))) 85,85,80
161 85 IF(FAB(S(J),SOL(J))) 86,86,80
162 86 IF(FAB(C(J),COL(J))) 87,87,80

```

```

163 87 IF(FAB(SA(J),SAOL(J))) 88,88,80
164 88 IF(FAB(E(J),EOL(J))) 89,89,80
165 89 IF(FAB(XX(J),XXOL(J))) 90,90,80
166 90 JSTART=J
167 GO TO 446
168 80 NOI=1
169 446 CONTINUE
170 IF(IMP.EQ.0) GO TO 621
171 FNO=NO
172 FL=L
173 FI=I
174 FVP=((FNO-1)*FL+FI-1.)/FL
175 WRITE(3,308)FVP
176 308 FORMAT(////31X,'Composition du profil après passage de ',
177 1F6.3,' Volume(s) poreux'/31X,62('-')//)
178 WRITE(3,352)
179 DO 309 J=1,L
180 ESP(J)=SA(J)*100./(SA(J)+C(J)+E(J))
181 C(J)=C(J)*100.
182 SA(J)=SA(J)*100.
183 E(J)=E(J)*100.
184 XX(J)=XX(J)*100.
185
186 WRITE(3,341)J,A(J),S(J),R(J),H(J),G(J),CAS(J),C(J),SA(J),E(J),
187 1XX(J),ESP(J)
188 309 CONTINUE
189 DO 931 J=1,L
190 C(J)=C(J)/100.
191 SA(J)=SA(J)/100.
192 E(J)=E(J)/100.
193 XX(J)=XX(J)/100.
194 931 CONTINUE
195 GO TO 622
196 621 IAL=I-1
197 WRITE(3,345)IAL,A(L),S(L),R(L),H(L),G(L),CAS(L)
198 345 FORMAT(1H ,22X,I5,4X,6(E10.3,2X))
199 622 DO 447 J=1,L
200 AOL(J)=A(J)
201 ROL(J)=R(J)
202 SOL(J)=S(J)
203 HOL(J)=H(J)
204 GOL(J)=G(J)
205 CASOL(J)=CAS(J)
206 COL(J)=C(J)
207 SAOL(J)=SA(J)
208 EOL(J)=E(J)
209 XXOL(J)=XX(J)
210 447 CONTINUE
211 IL=I-1+(NO-1)*L

```

```

212 445 CONTINUE
213     DO 872 J=1,L
214     SELTOT(J)=A(J)+R(J)+S(J)
215 872 ESP(J)=SA(J)*100./(SA(J)+C(J)+E(J))
216     LIM=NO
217     NO=NO+1
218     IF(NO-NVP)111,111,112
219 112 JSTOP=1
220     IF (IMP)390,390,391
221 390 WRITE(3,861)
222 861 FORMAT(///1H1,24X,'Composition du profil apres passage de
223     1la totalité de l'eau d'irrigation'/1H ,24X,72('-')//)
224     GO TO 41
225 111 IF(IMP) 392,392,391
226 392 WRITE (3,353)LIM
227 353 FORMAT(///1H1,31X,'Composition du profil après passage de'
228     1,I3,'volume(s) poreux'/1H , 31X,58('-')//)
229 41 WRITE(3,352)
230     NNN=1
231     DO 5J=1,L
232     IF(J.LE.JMA(NNN))GO TO 95
233     NNN=NNN+1
234     WRITE(3,507)
235 95 C(J)=C(J)*100.
236     SA(J)=SA(J)*100.
237     E(J)=E(J)*100.
238     XX(J)=XX(J)*100.
239     WRITE(3,341)J,A(J),S(J),
240     R(J),H(J),G(J),CAS(J),C(J),SA(J),E(J)
241     1,XX(J),ESP(J)
242     5 CONTINUE
243 391 IF(JSTOP) 777,777,53
244 53 GO TO 1
245 999 STOP
246     END
247     SUBROUTINE RP
248     DIMENSION CLOO(20)
249     COMMON A5,S5,R5,H5,G5,CAS5,JM,L,NRUN,IMP,IEQUIL
250     CHARACTER*80 CLOO
251 500 FORMAT(20A4)
252 1 READ(1,102)NRUN,IMP,IEQUIL
253 102 FORMAT(I3,1X,8I1)
254     IF(NRUN)4,4,3
255 4 WRITE(3,100)
256 100 FORMAT(1H1///1H , ' FIN DES CALCULS')
257     RETURN
258 3 READ(1,500)(CLOO(IM),IM=1,20)
259     WRITE(3,501)NRUN
260 501 FORMAT(1H , 'SORTIE NUMERO',I3/1H ,16('-')//)

```

```

261     WRITE(3,502)(CLOO(IM),IM=1,20)
262 502 FORMAT(1H ,10X,100("**)/21X,20A4/,1H ,10X,100("**)//)
263     READ(1,503) L,JS
264 503 FORMAT(2I4,F6.3)
265     NVP=JS/L
266     WRITE(3,504)L,JS,NVP
267 504 FORMAT(1H,'Caractéristiques du traitement numérique'/1H,40
268     1('-)/11X,'Nombre de couches dans le profil =' ,I3/11X, 'Nombre
269     2d"aliquotes =' ,I4, ' C-A-D ' , I3,'volume(s) poreux'//)
270     READ(1,505)A5,S5,R5,H5,G5,CAS5
271 505 FORMAT(6F10.0)
272     SARAT=S5/SQRT((A5+R5)/2.)
273     WRITE(3,506)A5,S5,R5,H5,G5,SARAT
274 506 FORMAT (1H, 'Composition ionique de l'eau d"irrigation'/1H
275     ,41('-
276     1')/11x,'CA ' ,F7.3,'mEq/L'/11X,'NA ' ,F7.3, 'mEq/L ' /11X, 'MG'
277
278     2,F7.3,' mEq/L'/11X,'HCO3+CL ' ,F7.3,'mEq/L'/11X,'SO4 ' ;
279     3F7.3,'mEq/L'//11X, 'SAR ' , F7.3,' (mMole/L)/2'///)
280     WRITE(3,555)
281 555 FORMAT(1H ,45X, 'Composition initiale du profil'/1H
282     ,45X,30('-)/)
283     WRITE(3,352)
284 352 FORMAT(1H ,20X,
285     1'SOLUTION DU SOL, MEQ/L',33X,'CATIONS ECH.,MEQ/100 G'//1H ,
286     2'COUCHE',6X,'CA',8X,'NA',8X,'MG',5X,'HCO3+CL',5X,'SO4',4X,
287     3'CASO4 ND',7X,'CA',8X,'NA',8X,'MG',7X,'GYPSE',6X,'ESP'/)
288     RETURN
289     END
290     SUBROUTINESOLEX(AR,RT,SK,GR,HR,CASO,BT,XXT,DA,CT,ET,SAT,IJK,
291     1INES)
292     IF(INES.EQ.1) BT=BT/2.
293     IJK=0
294     AR=AR/2000.
295     RT=RT/2000.
296     SK=SK/1000.
297     HR=HR/1000.
298     GR=GR/2000.
299     CASO=CASO/2000.
300     XXT=XXT/2000.
301     CT=CT/2000.
302     ET=ET/2000.
303     SAT=SAT/1000.
304     N24=0
305 24 IF(N24.GT.15)GO TO 888
306     N24=N24+1
307     A1=AR
308     IF(XXT)404,404,42
309 404 U=SQRT(2.0*(AR+RT+GR)+0.5*(SK+HR))

```

```

310 AA=EXP(-9.366*(U/(1.0+U)-0.2*U**2))
311 IF(2.4E-5-AR*GR*AA)42,18,18
312 42 X=0.0
313 U=SQRT(2.0*(AR+RT+GR)+0.5*(SK+HR))
314 BB=AR+GR
315 EX=9.378*(U/(1.0+U)-0.2*U**2)
316 CC=AR*GR-(2.4E-5)*EXP(EX)
317 T=SQRT(BB*BB-4.0*CC)
318 X=(-BB+T)/2.0
319 CAS1=4.987E-3-CASO
320 DEL=BT*XXT-CAS1
321 IF(DEL-X)127,128,128
322 127 X=XXT*BT
323 XXT=0.0
324 CAS1=0.0
325 AR=AR+X
326 GR=GR+X
327 U=SQRT(2.0*(AR+RT+GR)+0.5*(SK+HR))
328 AA=EXP(-9.378*(U/(1.0+U)-0.2*U**2))
329 7 BB=(-4.9E-3+AA*AR+AA*GR)
330 CC=AA*AR*GR-4.9E-3*CASO
331 X1=(-BB-SQRT(BB*BB-4.0*AA*CC))/(2.0*AA)
332 CASO=CASO+X1
333 AR=AR-X1
334 GR=GR-X1
335 GO TO 44
336 18 IF(GR)601,601,606
337 606 IF(AR)601,601,7
338 601 IF(CASO)44,44,7
339 128 AR=AR+X
340 GR=GR+X
341 XXT=XXT-X/BT
342 CASO=CASO+CAS1
343 XXT=XXT-CAS1/BT
344 44 A2=AR
345 B2=CT
346 MICH=1
347 IF(RT+ET)73,73,70
348 70 IF(AR+CT)72,72,71
349 71 IF(SK+SAT)13,13,75
350 73 IF(AR+CT)52,52,72
351 72 IF(SK+SAT)52,52,75
352 75 MICH=0
353 SOMSOL=2.*AR+2.0*RT+SK
354 SOMADS=2.*CT+2.*ET+SAT
355 X=(2.0*AR+2.0*RT)/SOMSOL
356 Y=(2.0*CT+2.0*ET)/SOMADS
357 CZERO=SOMSOL*1000.
358 R=SOMADS*BT/SOMSOL

```

```

359 CALL ECHANG(X,Y,CZERO,R,IJK)
360 TRA=X*SOMSOL/2.0
361 TRO=Y*SOMADS/2.0
362 TOTCA=AR+CT*BT
363 TOTMG=RT+ET*BT
364 TOTBI=TOTCA+TOTMG
365 AR=TRA*TOTCA/TOTBI
366 CT=TRO*TOTCA/TOTBI
367 RT=TRA*TOTMG/TOTBI
368 ET=TRO*TOTMG/TOTBI
369 SAT=(1.-Y)*SOMADS
370 SK=(1.-X)*SOMSOL
371 13 A3=AR
372 Z=0.0
373 DA=1.0
374 IF(1.0-DA)603,2,603
375 603 BB=AR+BT*(ET+DA*CT)+DA*RT
376 AA=BT*(1.0-DA)
377 CC=(AR*ET-DA*RT*CT)
378 T=SQRT(BB*BB-4.0*AA*CC)
379 Z=(-BB+T)/(2.0*AA)
380 GO TO 473
381 2 IF(MICH.EQ.0) GO TO 473
382 Z=(CT*RT-ET*AR)/((AR+RT)+BT*(CT+ET))
383 473 AR=AR+BT*Z
384 RT=RT-BT*Z
385 CT=CT-Z
386 ET=ET+Z
387 52 DEL=AR-A1
388 IF(ABS(DEL)-(1.0E-5))49,49,24
389 49 DEL=AR-A2
390 IF(ABS(DEL)-(1.0E-5))888,888,24
391 888 CONTINUE
392 AR=AR*2000.
393 RT=RT*2000.
394 SK=SK*1000.
395 HR=HR*1000.
396 GR=GR*2000.
397 CASO=CASO*2000.
398 XXT=XXT*2000.
399 CT=CT*2000.
400 ET=ET*2000.
401 SAT=SAT*1000.
402 IF(INES.EQ.1)BT=BT*2
403 RETURN
404 END
405 SUBROUTINE ECHANG(X,Y,CZERO,R,IJK)
406 NAR=0
407 EPS=1.E-6

```



```
408     Z=0.05
409     IF(X.LE.0.)X=EPS
410     IF(X.GE.1.)X=1.-EPS
411     IF(Y.LE.0.)Y=EPS
412     IF(Y.GE.1.)Y=1.-EPS
413     FD=ECH(X,Y,CZERO,R,IJK)
414     IF (FD)72,77,71
415 72  SIGNE=-1
416     GO TO 73
417 71  SIGNE=1
418 73  Y=Y+SIGNE*Z
419     X=X-R*SIGNE*Z
420     IF(Y.GE.1..OR.X.GE.1.)GO TO 75
421     IF(Y.LE.0..OR.X.LE.0.)GO TO 75
422     F=ECH(X,Y,CZERO,R,IJK)
423     IF(F*FD)75,77,73
424 75  Y=Y-SIGNE*Z
425     X=X+R*SIGNE*Z
426     NAR=NAR+1
427     IF(NAR-2)76,76,77
428 76  Z=Z/10.
429     GO TO 73
430 77  CONTINUE
431     RETURN
432     END
433     FUNCTION ECH(X,Y,Z,CZERO,R)
434     U=SQRT(0.5*CZERO*0.001*(2.0+X))
435     GAMMA=EXP(2.341*(U/(1.+U)-0.2*U**2))
436     SOM=7.5
437     SKC=2.*CZERO*0.001*Y*(1.-X)**2/((1.-Y)**2*X)
438     ECH=SOM-SKC*GAMMA
439     RETURN
440     END
441     FUNCTION FAB(A,B)
442     IF(A.LE.0.OR.B.LE.0) GO TO 20
443     GO TO 21
444 20  IF(A)22,22,23
445 22  IF(B)24,24,23
446 24  FAB1=0.
447     GO TO 26
448 23  FAB1=1.
449     GO TO 26
450 21  A2=ABS(A-B)
451     A3=AMIN1(A,B)
452     FAB1=A2/A3
453 26  FAB=FAB1-0.001
454     RETURN
455     END
```

**Tableau 2. Fichier de données utilisable pour les calculs effectués par le programme 2**


---

1 00

Irrigation à la ferme du Tadla, eau du barrage, date : 15-10-1978

16	16	16	16	16	16
1.6	6.1	1.3	7.8	1.2	
2	0.65	0.215	0.4075	1.218	0.0545
	11.75	1.957	6.168	1.700	5.0
2	1.575	0.4500	0.6750	2.640	0.060
	11.193	2.283	7.299	1.900	7.5
2	2.4	0.6	1.075	4.0	0.075
	10.035	2.773	7.967	2.0	10.0
2	2.25	1.375	1.0	4.375	0.25
	7.162	3.616	9.097	3.0	12.5
2	1.47	1.5	1.65	3.15	1.47
	4.511	4.485	10.279	4.2	15.
4	0.6475	2.023	1.939	3.325	1.2845
	0.582	5.437	13.106	7.2	17.5
2	0.62	1.5	1.52	2.6	1.04
	2.317	3.806	12.027	2.2	20.

---

**Tableau 3. Exemple de sortie du programme FORTRAN de calcul du mouvement des sels dans le sol d'un périmètre d'irrigation marocain d'après le fichier de données (Tableau 2)**


---

Irrigation à la ferme du Tadla, eau du barrage, date : 15-10-1978

Caractéristiques du traitement numérique

- Nombre de couches dans le profil 16
- Nombre d'aliqotes 16 (c'est à dire volumes poraux)

Composition ionique de l'eau d'irrigation

- Ca 1.600 mEq/l
  - Na 6.100 mEq/l
  - Mg 1.300 mEq/l
  - HCO<sub>3</sub> + Cl 7.800 mEq/l
  - SO<sub>4</sub> 1.200 mEq/l
  - SAR 5.066 (mmole/l)<sup>1/2</sup>
-

Couche	Composition initiale du profil						C.Ech.* (mEq/100 g)				
	Solution du sol (mEq/l)						Ca	Na	Mg	Gypse	ESP
	Ca	Na	Mg	HCO <sub>3</sub> +Cl	SO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub> nd	Ca	Na	Mg	Gypse	ESP
1	130.00	43.00	81.50	243.60	10.90	0.00	11.75	1.96	6.17	1.70	9.85
2	130.00	43.00	81.50	243.60	10.90	0.00	11.75	1.96	6.17	1.70	9.85
3	210.00	60.00	90.00	352.00	8.00	0.00	11.19	2..28	7.30	1.90	10.99
4	210.00	60.00	90.00	352.00	8.00	0.00	11.19	2..28	7.30	1.90	10.99
5	240.00	60.00	107.50	400.00	7.50	0.00	10.03	2..77	7.97	2.00	13.35
6	240.00	60.00	107.50	400.00	7.50	0.00	10.03	2..77	7.97	2..00	13.35
7	180.00	110.00	80.00	350.00	20.00	0.00	7.16	3.62	9.10	3.00	18.19
8	180.00	110.00	80.00	350.00	20.00	0.00	7.16	3.62	9.10	3.00	18.19
9	98.00	100.00	110.00	210.00	98.00	0.00	4.51	4.49	10.28	4.20	23.27
10	98.00	100.00	110.00	210.00	98.00	0.00	4.51	4.49	10.28	4.20	23.27
11	37.00	115.60	110.80	190.00	73.40	0.00	0.58	5.44	13.11	7.20	28.43
12	37.00	115.60	110.80	190.00	73.40	0.00	0.58	5.44	13.11	7.20	28.43
13	37.00	115.60	110.80	190.00	73.40	0.00	0.58	5.44	13.11	7.20	28.43
14	37.00	115.60	110.80	190.00	73.40	0.00	0.58	5.44	13.11	7.20	28.43
15	31.00	75.00	76.00	130.00	52..00	0.00	2..32	3.81	12..03	2..20	20.97
16	31.00	75.00	76.00	130.00	52..00	0.00	2..32	3.81	12..03	2..20	20.97

## Pourcentage de l'humidité

Horizon 1	5.00 %	Horizon 2	7.50 %	Horizon 3	10.00 %
Horizon 4	12.50 %	Horizon 5	15.00 %	Horizon 6	17.50 %
Horizon 7	20.00 %				

Couche	Composition initiale du profil après équilibrage des données introduites						C.Ech.* (mEq/100 g)				
	Solution du sol (mEq/l)						Ca	Na	Mg	Gypse	ESP
	Ca	Na	Mg	HCO <sub>3</sub> +Cl	SO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub> nd	Ca	Na	Mg	Gypse	ESP
1	68.57	161.95	36.19	243.60	23.11	9.97	12.14	1.33	6.41	1.58	6.70
2	68.57	161.95	36.19	243.60	23.11	9.97	12.14	1.33	6.41	1.58	6.70
3	90..53	225.27	55.95	352..00	19.74	9.97	12.26	0.94	7.58	1.72	4.54
4	90/53	225.27	55.95	352.00	19.74	9.97	12..26	0.94	7.58	1.72	4.54
5	100.46	246.04	71.78	400.00	18.29	9.97	11.71	0.71	8.36	1.77	3.40
6	100.46	246.04	71.78	400.00	18.29	9.97	11.71	0.71	8.36	1.77	3.40
7	46.72	293.64	47.87	350.00	38.24	9.97	9.93	0.99	9.56	2.60	4.99
8	46.72	293.64	47.87	350.00	38.24	9.97	0.33	0.99	9.56	2.60	4.99
9	15.42	275.31	29.21	210.00	109.94	9.97	9..33	0.99	9.56	2.60	7.22
10	15.42	275.31	29.21	210.00	109.94	9.97	6.18	1.39	11.70	3.81	7.22
11	9.01	315.31	39.76	190.00	174.08	9.97	3.31	1.20	14.61	4.85	6.28
12	9.01	315.31	39.76	190.00	174.08	9.97	3.31	1.20	14.61	4.85	6.28
13	9.01	315.31	39.76	190.00	174.08	9.97	3.31	1.20	14.61	5.85	6.28
14	9.01	315.31	39.76	190.00	174.08	9.97	3.31	1.20	14.61	4.85	6.28
15	13.54	191.52	40.32	130.00	115.39	9.97	4.34	0.89	12.92	0.37	4.92
16	13.54	191.52	40.32	130.00	115.39	9.97	4.34	0.89	12.92	0.37	4.92

\* C.Ech.: Cations échangeables

## Concentration effluent pour volume poral N°1 par 16 ième de volume poral

Aliquote	Ca	Na	Mg	HCO <sub>3</sub> +Cl	SO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub> nd
1	0.124 E+02	0.232 E+03	0.361 E+02	0.146 E+03	0.135 E+03	0.997 E+01
2	0.118 E+02	0.264 E+03	0.350 E+02	0.164 E+03	0.147 E+03	0.997 E+01
3	0.116 E+02	0.288 E+03	0.351 E+02	0.182 E+03	0.152 E+03	0.997 E+01
4	0.118 E+02	0.303 E+03	0.365 E+02	0.200 E+03	0.151 E+03	0.997 E+01
5	0.125 E+02	0.310 E+03	0.392 E+02	0.218 E+03	0.144 E+03	0.997 E+01
6	0.135 E+02	0.311 E+03	0.435 E+02	0.234 E+03	0.134 E+03	0.997 E+01
7	0.148 E+02	0.307 E+03	0.487 E+02	0.249 E+03	0.121 E+03	0.997 E+01
8	0.164 E+02	0.297 E+03	0.550 E+02	0.259 E+03	0.109 E+03	0.997 E+01
9	0.181 E+02	0.283 E+03	0.617 E+02	0.264 E+03	0.987 E+02	0.997 E+01
10	0.197 E+02	0.265 E+03	0.680 E+02	0.263 E+03	0.898 E+02	0.997 E+01
11	0.212 E+02	0.244 E+03	0.734 E+02	0.256 E+03	0.828 E+02	0.997 E+01
12	0.223 E+02	0.221 E+03	0.773 E+02	0.243 E+03	0.773 E+02	0.997 E+01
13	0.231 E+03	0.197 E+03	0.796 E+02	0.226 E+03	0.733 E+02	0.997 E+01
14	0.235 E+02	0.173 E+03	0.800 E+02	0.206 E+03	0.703 E+02	0.997 E+01
15	0.235 E+02	0.150 E+03	0.790 E+02	0.185 E+03	0.682 E+02	0.997 E+01
16	0.231 E+02	0.129 E+03	0.767 E+02	0.162 E+03	0.666 E+02	0.997 E+01

## Composition du profil après passage de la totalité de l'eau d'irrigation

Couche	Solution du sol (mEq/l)						C.Ech.* (mEq/100 g)				
	Ca	Na	Mg	HCO <sub>3</sub> +Cl	SO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub> nd	Ca	Na	Mg	Gypse	ESP
1	4.43	2.34	2.14	7.80	1.11	0.20	12.55	1.25	6.07	0.00	6.30
2	16.87	7.18	8.07	7.83	24.29	7.68	12.86	0.87	6.15	0.00	4.40
3	18.40	12.04	10.75	7.96	33.24	9.97	12.60	0.82	7.36	1.46	3.94
4	18.04	13.07	11.07	8.34	34.63	9.97	12.323	0.90	7.56	1.71	4.34
5	17.92	15.09	12.06	9.27	35.81	9.97	11.97	0.75	8.06	1.64	3.60
6	18.26	15.99	12.86	11.18	35.93	9.97	11.76	0.74	8.28	1.76	3.55
7	18.58	18.10	15.20	14.66	37.21	9.97	10.61	0.59	8.68	2.12	2.94
8	19.42	20.90	17.88	20.32	37.87	9.97	10.05	0.58	9.25	2.26	2.89
9	20.23	25.75	22.64	28.77	39.86	9.97	8.87	0.47	9.93	2.65	2.42
10	21.25	32.52	28.84	40.42	42.19	9.27	7.89	0.46	10.84	2.78	2.37
11	22.13	42.06	36.70	55.43	45.46	9.97	7.05	0.39	11.69	2.33	2.03
12	22.68	54.31	46.46	73.62	49.82	9.97	6.15	0.38	12.60	2.79	1.98
13	22.95	69.42	56.71	94.40	54.68	9.97	5.40	0.37	13.35	3.25	1.93
14	23.01	87.24	66.14	116.87	59.52	9.97	4.84	0.37	13.91	3.63	1.93
15	23.11	107.27	72.91	139.91	63.38	9.97	4.29	0.32	13.54	0.53	1.77
16	23.13	129.06	76.71	162.32	66.58	9.97	4.13	0.34	13.68	0.61	1.87

\* C.Ech.: Cations échangeables

## 5. ADSORPTION, BIODÉGRADATION, VOLATILISATION ET MOUVEMENT DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES DANS LE SOL

Comme il a été dit au début de ce chapitre, l'utilisation croissante de pesticides divers, dont la biodégradabilité variait dans une très large mesure, a suscité un très vif intérêt il y a quelques années et continue d'ailleurs à être étudiée quoiqu'à un rythme moins intense.

Le problème est toutefois toujours présent et affecte aussi bien les pays industrialisés que les autres où des considérations de rentabilité et de productivité tendent à le minimiser.

Comme on le verra, l'approche nécessaire à l'étude de ce problème est quelque peu différente des exemples qui viennent d'être étudiés : adsorption au lieu d'échange, biodégradabilité au lieu de précipitation et solubilisation, ce qui justifie ce traitement quelque peu séparé du reste du chapitre.

### 5.1. Analyse du problème

Les produits phytosanitaires sont de plus en plus utilisés pour assurer la protection des plantes, des plantes cultivées en particulier. Ces produits sont classés selon leur usage :

lutte contre les mauvaises herbes	→ Herbicides
lutte contre les champignons pathogènes	→ Fongicides
lutte contre les ravageurs:	
* insectes	→ Insecticides
* nématodes	→ Nématicides
* acariens	→ Acaricides
* mollusques	→ Molluscicides
* rongeurs	→ Rodenticides

Tous ces produits sont désignés sous l'appellation globale de "produits phytosanitaires". Cette expression est préférable au mot "pesticides" car il n'a pas la même signification en langue française et en langue anglaise. Pour cette dernière, le mot "pesticide" désigne tous les produits à l'exception des herbicides.

Les produits peuvent arriver dans le sol selon plusieurs voies:

- directement pour ceux qui sont utilisés en traitements de sol ou qui s'y trouvent accidentellement déversés ;
- indirectement pour ceux qui sont appliqués sur les couverts végétaux mais dont une partie s'écoule jusqu'à la surface du sol.

Il est important de savoir ce que deviennent ces produits :

- d'un point de vue agronomique car leur activité biologique et donc leur efficacité phytosanitaire en dépendent ;
- d'un point de vue de l'environnement, parce que les risques de pollution des eaux, des végétaux et des animaux leur sont étroitement liés.

Le devenir d'un produit qui arrive sur le sol est déterminé par plusieurs phénomènes simultanés ou successifs qui se traduisent par une immobilisation ou une mobilisation, une dégradation et un transport.

Ces phénomènes sont les suivants :

- immobilisation/mobilisation
  - Adsorption/Désorption
  - Associations avec les matières organiques\*
- Dégradation non biologique
  - à la surface du sol → Photodécomposition
  - dans le sol → Dégradation chimique
  - biologique → Biodégradation
- Transport en phase gazeuse → Diffusion moléculaire
- Transport en phase liquide immobile → Diffusion moléculaire
- Transport en phase liquide mobile → Convection / Dispersion

La multiplicité des phénomènes impliqués et la nature du milieu "sol" font que le devenir d'un produit phytosanitaire apporté au sol, comme celui de toute molécule organique, est le résultat d'un processus complexe. Sa description nécessite la connaissance, non seulement des phénomènes élémentaires, mais aussi des interactions entre-eux. Dans ces conditions, la modélisation s'avère un outil particulièrement intéressant. Un exemple de modélisation du devenir global d'un produit sera traité ultérieurement. Pour l'instant, nous commencerons par la modélisation de l'adsorption et de la désorption. Ces phénomènes méritent, en effet, une attention particulière car ils sont le principal facteur déterminant la concentration d'un produit dans la solution du sol.

## 5.2. Modélisation de l'adsorption

### 5.2.1. Considérations générales

Dans le sol, l'adsorption a principalement lieu à l'interface liquide/solide. Il y a deux raisons à cela :

- beaucoup de produits ont une très faible tension de vapeur et leur concentration dans la phase gazeuse du sol est elle-même très petite ;
- hormis le cas où le sol est totalement déshydraté, une molécule en phase gazeuse doit se déplacer dans l'eau d'hydratation des minéraux et de la matière organique pour atteindre les surfaces adsorbantes.

\* le phénomène de libération correspondant n'est pas connu.

À l'interface liquide/solide, l'adsorption est le passage d'une espèce chimique (ion ou molécule) de la solution du sol sur la surface solide. La désorption est le passage inverse. Cette définition ne préjuge pas de la nature des mécanismes moléculaires mis en jeu.

La modélisation de l'adsorption présente un double intérêt. D'une part, elle permet de disposer d'une formulation pouvant être introduite dans un modèle plus général. D'autre part, elle peut permettre de prévoir des quantités de produit adsorbées en fonction de certaines variables pédologiques. Nous aborderons tout d'abord l'aspect formel de la modélisation puis nous examinerons les possibilités de prévision.

## 5.2.2. Formalisation des phénomènes

### 5.2.2.1. Adsorption

Les aspects physico-chimiques de la modélisation ne seront pas traités pour nous limiter aux aspects numériques.

L'adsorption à l'interface liquide/solide a été décrite à partir de formulations proposées pour l'adsorption à l'interface gaz/solide. C'est pourquoi les formalismes de Langmuir et de Freundlich sont classiquement utilisés. À une température donnée, ils représentent une relation entre la quantité de produit adsorbée et la concentration de la solution en équilibre avec la phase solide adsorbante.

#### 5.2.2.1.1. Formalisme de Langmuir

La formule de Langmuir s'écrit :

$$q = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (104)$$

$q$  : quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant

$C_e$  : concentration à l'équilibre

$q_m$  : quantité adsorbée maximum

$K$  : paramètre dont on peut montrer qu'il dépend de l'énergie d'adsorption

Pour utiliser cette formule, il est commode de l'écrire différemment :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m K C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (105)$$

On voit ainsi que le graphe  $1/q = f(1/C_e)$  doit être une droite si l'isotherme d'adsorption expérimentale est bien décrit par la relation de Langmuir. Pratiquement, on effectue une régression linéaire et la fonction affine que l'on en déduit, conduit aux valeurs de  $q_m$  et  $K$ .

La littérature montre que l'isotherme de Langmuir est assez rarement observé pour l'adsorption des produits phytosanitaires par les sols ou leurs constituants. Cela est, somme toute, très compréhensible puisque les conditions physico-chimiques d'application de ce formalisme sont très rarement remplies, notamment parce que les propriétés de surface des adsorbants du sol ne sont pas uniformes.

#### 5.2.2.1.2. Formalisme de Freundlich

La formulation de Freundlich est adaptée à la description de l'adsorption sur des surfaces non uniformes. De fait, les données publiées montrent qu'elle s'applique presque toujours. Elle s'écrit:

$$q = KC_e^n \quad (106)$$

$q$  : quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant

$C_e$  : concentration à l'équilibre

$K$  et  $n$  sont des paramètres auxquels il est possible de donner une signification physico-chimique. Compte tenu de l'objectif de cet ouvrage, nous nous limiterons à leur donner une signification numérique. Malgré tout, il faut savoir que leurs valeurs dépendent non seulement du couple adsorbant/adsorbat, mais aussi de la température et de l'environnement physico-chimique. Leur détermination se fait à partir de l'expression obtenue en prenant le logarithme de la relation de Freundlich et en effectuant une régression linéaire :

$$\log q = \log K + n \log C_e \quad (107)$$

Selon la valeur prise pour l'exposant  $n$ , la relation de Freundlich permet de rendre compte des trois principaux types d'isothermes d'adsorption, les types S, C et L.

$n > 1 \rightarrow$  type S

$n = 1 \rightarrow$  type C

$n < 1 \rightarrow$  type L

Il est évident que la formule de Freundlich n'a de sens que dans un domaine limité de concentration. Elle indique, en effet, que la quantité adsorbée croît indéfiniment quand la concentration augmente. Or, dans le cas de l'adsorption à l'interface liquide/solide, la quantité adsorbée est limitée en raison de la nature des surfaces et des interactions moléculaires. Cette limite n'est généralement pas gênante car les concentrations possibles des solutions sont très petites, les produits étant peu solubles dans l'eau.



### 5.2.2.1.3. Isotherme linéaire

L'expérience montre qu'il est très souvent possible de décrire l'adsorption par une relation linéaire de la forme :

$$q = K_d C_e$$

Cette constatation a deux explications possibles :

- Soit que les données expérimentales peuvent être décrites par une relation linéaire compte tenu de la variabilité des mesures. C'est le cas lorsque la concentration à l'équilibre est très petite. Cette situation est très fréquente mais il faut bien comprendre qu'il s'agit d'une approximation. Elle est parfaitement acceptable dans la perspective de la modélisation du devenir des produits phytosanitaires dans les sols mais elle ne l'est pas pour analyser des mécanismes moléculaires de l'adsorption.
- Soit parce que l'isotherme est effectivement linéaire.

Le coefficient  $K_d$  est analogue à un coefficient de partage entre une phase aqueuse et une phase solide. On le trouve fréquemment désigné dans la littérature par l'expression "coefficient de distribution". Le fait que l'adsorption puisse être décrite par cette simple relation est particulièrement intéressant pour deux raisons. La première est qu'il est expérimentalement facile d'obtenir des valeurs du coefficient  $K_d$ , la seconde est qu'il est tout aussi facile d'introduire le phénomène d'adsorption dans une modélisation du devenir des produits phytosanitaires dans le sol.

### 5.2.2.2. Désorption

Les travaux sur la modélisation de la désorption sont moins nombreux car l'étude expérimentale de ce phénomène est plus difficile que celle de l'adsorption. Il est prudent de ne considérer les modèles proposés que comme des descriptions numériques et nous ne chercherons pas à leur donner une signification physico-chimique particulière.

#### 5.2.2.2.1. Formulation du type Freundlich

Certains auteurs ont proposé de décrire la désorption par une formule analogue à celle de Freundlich :

$$q = K' C_e^{n'} \tag{108}$$

$q$  est la quantité restante adsorbée après la désorption et à l'équilibre.  
 $C_e$  est la concentration à l'équilibre.

La différence avec l'adsorption est que les paramètres  $K'$  et  $n'$  dépendent de la quantité  $q_i$  adsorbée au début de la désorption. Des relations entre ces paramètres et ceux de l'adsorption ont été proposées. Par exemple, dans la cas de la désorption du piclorame adsorbé sur un sol (d'après Van Genuchten, 1974):

$$K' = K \left( \frac{n}{n'} \right) \times q_i \left( 1 - \frac{n}{n'} \right) \quad (109)$$

$$\frac{n}{n'} = 2.105 + 0.062 q_i^{(-1.076)} \quad (110)$$

Il faut cependant noter qu'il existe très peu d'informations chiffrées sur ce type de description.

#### 5.2.2.2. Modélisation compartimentale

Des travaux récents montrent que le formalisme du type Freundlich est peu approprié pour décrire la désorption de produits adsorbés par des sols. Il semble plus intéressant de considérer que les molécules adsorbées sont réparties dans deux compartiments où elles sont retenues différemment. Sans analyser cette hypothèse, disons seulement que la désorption des molécules d'un compartiment peut être décrite par une relation linéaire et que la désorption des molécules du deuxième compartiment peut l'être par une fonction exponentielle. La modélisation proposée s'écrit :

$$q = K_{\text{des}} C_e + q_{\text{expo}} \left( 1 - e^{-\alpha C_e} \right) \quad (111)$$

$q$  : quantité restante adsorbée après la désorption à l'équilibre

$C_e$  : concentration à l'équilibre

$K_{\text{des}}$  : coefficient de désorption correspondant à la désorption linéaire

$q_{\text{expo}}$  : quantité adsorbée susceptible de suivre une désorption exponentielle

$a$  : paramètre constant pour un système donné

#### 5.2.3. Prédiction de l'adsorption

Pour les raisons données précédemment, il n'existe pas de moyens simples de prévoir la désorption. En revanche, l'adsorption peut être prévue dans la mesure où on suppose qu'elle est décrite par des isothermes linéaires. Nous avons vu que cette hypothèse était tout à fait acceptable pour la modélisation. Dans ces conditions, on peut utiliser plusieurs relations entre le coefficient de distribution  $K_d$  et diverses grandeurs relatives aux sols ou aux molécules.

##### 5.2.3.1. Relations entre $K_d$ et des grandeurs relatives aux sols

Les observations faites sur l'adsorption des produits phytosanitaires par les sols ont montré depuis longtemps que la matière organique était le constituant

le plus important à cet égard. Des corrélations ont donc été recherchées entre le coefficient  $K_d$  et la teneur en carbone organique ou la teneur en matière organique. Des exemples sont donnés dans le tableau 4. Il importe de souligner que ces relations ne sont pas générales. En effet, elles ne sont valables que pour une molécule donnée ou tout au plus pour une famille chimique donnée. De plus, elles n'ont réellement de sens qu'au sein d'un ensemble de sols appartenant au même type pédologique.

D'autres grandeurs comme la teneur en argile granulométrique et la capacité d'échange cationique ne se sont pas révélées être des variables très pertinentes.

**Tableau 4. Exemples de relations entre la constante d'adsorption et la teneur en matière organique (ou en carbone) n = nombre d'observations**

Composés	n	Relation	Références
Acétophénone	14	$K=0.04+0.32(\text{CO} \%)$	Khan <i>et al.</i> (1979)
Dibenzothiophène	14	$K=0.1123(\text{CO} \%)$	Hassett <i>et al.</i> (1980)
Atrazine	74	$K=(0.5 \pm 0.4) + (0.6 \pm 0.2)(\text{MO} \%)$	Calvet <i>et al.</i> (1980)
Simazine	25	$K=(3.7 \pm 0.4)+(1.6 \pm 0.4)(\text{MO} \%)$	Calvet <i>et al.</i> (1980)
Diuron	12	$K=(0.4 \pm 0.4) + (11.1 \pm 0.6)(\text{MO} \%)$	Calvet <i>et al.</i> (1980)
Dibromoéthane	22	$K=12.81 + 2.75 (\text{MO} \%)$	Call (1957)
Fluridone	18	$K'=-0.004+0.007(\% \text{ Arg.})$	Weber <i>et al.</i> (1986)
Chlortoluron	9	$K=0.06+0.62(\text{MO} \%)$	Briggs (1981)

K:  $\text{ml.g}^{-1}$

K':  $\text{m.mole kg}^{-1}$

CO: carbone organique

MO : Matière organique

### 5.2.3.2. Relations entre $K_d$ et des grandeurs moléculaires

#### 5.2.3.2.1. Coefficients de partage

Le fait que l'adsorption des molécules phytosanitaires dans les sols soit principalement due à la matière organique conduit à penser que les interactions hydrophobes jouent un rôle important. Cela explique que l'on ait cherché et trouvé deux types de relations entre:

- le coefficient  $K_d$  et la solubilité dans l'eau :

$$\log K_d = a - b \log S_{\text{eau}}$$

$S_{\text{eau}}$  est la solubilité dans l'eau. Cette relation exprime le fait qu'une molécule est d'autant plus adsorbée qu'elle est hydrophobe donc moins soluble dans l'eau. Le tableau 5 donne quelques exemples.

**Tableau 5. Exemples de relations entre le coefficient de sorption et la solubilité dans l'eau**

Composés	Relation	Références
$\alpha$ -naphтол	$\log K_{oc} = 4.273 - 0.686 \log S_w$	Hassett <i>et al.</i> (1981)
Divers	$\log K'_{om} = 2.75 - 0.45 \log S_w$	Moreale & Van Bladel (1981)
Composés • aliphatiques • aromatiques • chlorés	$\log K_{om} = (4.040 \pm 0.038) - (0.557 \pm 0.012) \log S_w$	Chiou <i>et al.</i> (1979)
• cycliques aliphatiques	$\log K_{oc} = -1.405 - 0.921 \log X_{sw} - 0.00953(mp-25)$	Karickhoff (1981)
Pesticides divers	$\log K_{om} = 3.8 - 0.561 \log S_w$	Gerstl & Mingelgrin (1984)

$K'_{om}$  : valeur moyenne de plusieurs sols

$X_{sw}$  : solubilité partielle

$S_w$  : solubilité dans l'eau

mp(melting point): point de fusion

- le coefficient  $K_d$  et le coefficient de partage octanol / eau ( $K_{ow}$ ) :

$$\log(K_d) = c - d \log K_{ow}$$

Avec cette relation, on considère que les interactions avec la matière organique sont semblables à celles qui existent entre les molécules phytosanitaires et l'octanol. Par conséquent, plus une molécule sera soluble dans l'octanol, plus ses interactions avec la matière organique seront intenses et plus elle sera adsorbée. Des exemples de relations sont donnés dans le tableau 6.

Les relations avec la solubilité dans l'eau et avec le coefficient de partage octanol/eau sont améliorées en utilisant une expression modifiée du coefficient de partage. Cette modification consiste à diviser le coefficient  $K_d$  soit par la teneur en matière organique, soit par la teneur en carbone organique. On définit ainsi:

$$K_{om} = K_d / \text{teneur en matière organique}$$

$$K_{oc} = K_d / \text{teneur en carbone organique}$$

Ces relations possèdent quelques limites qu'il est important de connaître:

- Elles ne conviennent que pour les molécules très peu solubles dans l'eau ( $S_{eau} < 10 \text{mg.l}^{-1}$ ). Elles n'existent pas pour les molécules polaires et ionisées.
- L'expression du coefficient  $K_d$  par unité de masse de matière organique ou de carbone organique ne présente un intérêt que dans la mesure où la matière organique possède les mêmes propriétés dans tous les sols. Cela est évidemment faux de sorte que, là encore, les comparaisons doivent se faire entre sols appartenant aux mêmes types pédologiques.

Malgré ces réserves, ces relations sont fort utiles pour la prévision des tendances.

**Tableau 6. Exemples de relations entre le coefficient d'adsorption et le coefficient de distribution octanol-eau**

Composés	Relation	Références
	$\log K_{om} = 0.69 + 0.53 \log K_{ow}$	Briggs (1981)
Propizamide et dérivés	$K_{oc} = 0.619 + 6.69 \log K_{ow}$	Bastide <i>et al.</i> (1981)
$\alpha$ -naphthol	$\log K_{oc} = -0.317 + \log K_{ow}$	Hassett <i>et al.</i> (1981)
Triazine, p-toluidine	$\log K_{oc} = -0.006 + 0.937 \log K_{ow}$	Brown & Flag (1981)
Bromacil, diuron, chlortoluron	$\log K_{oc} = -0.4 + 1.23 \log K_{ow}$	Madhun <i>et al.</i> (1986)
Composés (aromatiques, chlorés (PCB))	$\log K_{oc} = -0.779 + 0.904 \log K_{ow}$	Chiou <i>et al.</i> (1983)
Hydrocarbures aromatiques	$\log K_{oc} = -2.53 + 1.15 \log K_{ow}$	Vowles & Mantoura (1987)
Pesticides divers	$\log K_{om} = 4.4 + 0.72 \log K_{ow}$	Gerstl & Mingelgrin (1984)

$K_{om}$ : coefficient de partage octanol/eau

### 5.2.3.2.2. Paramètres structuraux

Plusieurs auteurs ont établi des relations entre le coefficient d'adsorption et des paramètres structuraux traduisant des propriétés pouvant avoir un rapport avec l'intensité des interactions surfaces/molécules. Le tableau 7 en donne quelques exemples.

**Tableau 7. Exemples de relations entre le coefficient d'adsorption et certains paramètres moléculaires**

Paramètres	Relation	Références
Constante de Hansch $\pi$ et de transfert CT	$\log K = 0.59 + 0.31\pi + 0.84CT$ 4 °C eau pure	Pussemer (1979)
Indice de connectivité du 1er ordre $\chi$	$\log K_{om} = (0.55 \pm 0.02) \chi + (0.45 \pm 0.12)$	Sabljić (1984)
Parachor P ponts H (N)*	$\log K = (P - 45N) 0.0067 - 0.65$	Hance (1969)
Parachor P Solubilité $S_w$ Teneur C organique	$\log K = 0.915 \log K_{oc} - 1.397 \log S_w - 0.031P + 25.108$	Felsot & Dahm (1979)
Parachor P (n**)	$\log K_{ow} = 0.0062(P - 100n) + 0.41$	Briggs (1981)

\* N: nombre de sites dans une molécule susceptibles de participer à la formation de ponts H

\*\* n: paramètre dépendant de la structure chimique

### 5.3. Modélisation du devenir

#### 5.3.1. *Cadre général*

La description du devenir dans le sol d'un produit phytosanitaire nécessite trois ensembles de connaissances.

Un premier ensemble concerne la répartition du produit entre les trois phases du sol, la phase solide, la phase liquide et la phase gazeuse. Cette répartition est déterminée par plusieurs phénomènes et elle peut être calculée à l'aide des coefficients de partition correspondants:

- à l'interface gaz/liquide, la dissolution des molécules (leur passage de la phase gazeuse dans la liquide) et la volatilisation (passage inverse) fixent la répartition du produit entre les phases gazeuse et liquide ;
- à l'interface liquide/solide, ce sont principalement l'adsorption et la désorption qui fixent la répartition du produit entre les phases liquide et solide ; les équilibres de dissolution et de précipitation sont rarement pris en compte étant donné la très faible solubilité dans l'eau des produits phytosanitaires ;
- la répartition à l'interface gaz/solide n'est pas prise en considération comme nous l'avons déjà souligné, la phase solide étant rarement en contact direct avec la phase gazeuse.

Un deuxième ensemble de connaissances concerne les phénomènes de transport qui peuvent avoir lieu en phase gazeuse et en phase liquide :

- les transports en phase gazeuse interviennent dans les transferts à l'interface entre le sol et l'atmosphère ; une fraction des produits appliqués peut ainsi quitter le sol et conduire à des pertes ; on parle alors de pertes par volatilisation ; ces transports assurent également les mouvements de produits dans l'atmosphère du sol où les déplacements en phase gazeuse ont lieu seulement par diffusion moléculaire ;
- les transferts en phase liquide peuvent avoir lieu soit par diffusion moléculaire, soit par convection/dispersion selon que la solution du sol est immobile ou non.

Le troisième ensemble de connaissances est relatif aux puits biologiques. En effet, plusieurs phénomènes sont à l'origine de la dispersion plus ou moins rapide des produits présents dans le sol. Le plus important est la dégradation due à des transformations abiotiques et d'origine biologique. La part de ces deux types de dégradation est variable selon la nature chimique des molécules phytosanitaires et selon les caractéristiques physiques et physico-chimiques du sol. Pour beaucoup de produits, cependant, on a observé que la dégradation microbienne était plus importante. L'autre puits biologique est constitué par l'absorption par les plantes. Bien qu'en nombre limité, les observations montrent que les plantes absorbent une très petite fraction des produits apportés, quelques pour-cents seulement.

La modélisation complète doit tenir compte de tous ces phénomènes et faire appel à toutes ces connaissances. Elle se heurte à plusieurs difficultés :

- beaucoup de connaissances sont partielles,
- la description des phénomènes et les modalités de leur déroulement dans les conditions naturelles du sol en place sont encore souvent mal connues,
- la formulation mathématique des phénomènes n'est pas toujours simple,
- il existe encore peu d'informations expérimentales fiables et portant sur des chroniques suffisamment longues pour servir de support à la validation des modèles.

Il résulte de tout cela que des approximations sont inévitables pour élaborer des modélisations du devenir des produits phytosanitaires dans les sols. Elles concernent à la fois la formulation des phénomènes, l'évaluation des grandeurs correspondantes et la définition des caractéristiques pédologiques et climatiques. La modélisation que nous allons maintenant étudier a été proposée par Jury *et al.* (1983). Malgré les nombreuses simplifications, parfois très importantes, qu'elle comporte, elle présente l'avantage de donner un cadre général et de permettre l'étude de l'influence des différents phénomènes impliqués sur la distribution des produits dans le sol, sur les pertes par volatilisation et sur les risques de pollution des eaux souterraines.

### 5.3.2. Formulations

#### 5.3.2.1. Hypothèses et équation générale

L'objectif des auteurs n'était pas de simuler avec précision le transport d'un produit phytosanitaire dans des conditions données de plein champ mais plutôt de disposer d'un outil permettant de comparer le comportement de plusieurs produits soumis à un ensemble de conditions imposées. Ils ont donc recherché un modèle qui tout en étant suffisamment complet pour représenter le devenir d'un produit était le plus simple possible pour être commodément manipulé.

Le modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- La couche de sol est uniforme à l'égard de plusieurs propriétés. Cela signifie que les grandeurs correspondantes ont des valeurs constantes sur toute l'épaisseur de la couche considérée.

\*teneur en eau  $\theta$  ( $\text{m}^3 \text{m}^{-3}$ )

\*masse volumique apparente  $\rho_a$  ( $\text{kg m}^{-3}$ )

\*porosité totale  $\varphi$

\*densité du flux d'eau  $J_w$  ( $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ); ce flux est toujours vertical, ascendant ou descendant.

\* teneur en carbone organique  $q_{oc}$  ( $\text{kg kg}^{-1}$ ).

- L'adsorption est instantanée. Elle est décrite par un isotherme linéaire. De plus, la désorption ne présente pas d'hystérésis ce qui permet de la décrire avec la même isotherme que l'adsorption.
- La répartition entre les phases liquide et gazeuse suit un isotherme linéaire donné par la loi de Henry.
- À l'instant initial  $t=0$ , le produit est réparti uniformément dans une couche de sol d'épaisseur comprise entre  $z=0$  et  $z=L$ .
- La perte de produit vers l'atmosphère par volatilisation et par l'évaporation de l'eau sont limitées par la diffusion gazeuse à travers une couche limite d'air stagnant. Au-dessus de cette couche, le produit a une concentration nulle et l'air est à une humidité relative de 50%.
- La cinétique de dégradation du produit phytosanitaire est du premier ordre.

Toutes ces hypothèses sont évidemment très contraignantes mais il ne faut pas perdre de vue le but de ce modèle : examiner le plus simplement possible les effets des différents phénomènes impliqués dans le devenir des produits phytosanitaires dans le sol.

L'équation générale du transport monodimensionnel d'une espèce chimique\* dans un milieu poreux homogène et uniforme est :

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} + \frac{\partial J_s}{\partial z} + \mu C_T = 0 \quad (112)$$

$C_T$  : concentration totale de l'espèce chimique dans le sol ( $\text{kg m}^{-3}$ )

$J_s$  : densité du flux massique du soluté c'est à dire de l'espèce chimique en solution ( $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )

$\mu$  : constante de temps de la dégradation ( $\text{s}^{-1}$ )

$t$  : temps

$z$  : profondeur

L'équation (112) est semblable à d'autres équations établies précédemment (cf. Chapitres 2 et 3). Elle exprime le bilan d'un produit dans une couche infiniment mince de sol : la variation totale de concentration par unité de temps et par unité de volume de cette couche est égale à la somme de la variation de concentration due à la dégradation.

L'expression de la densité de flux massique du produit est écrite sur la base de deux autres hypothèses qui sont :

- le transport des molécules adsorbées est nul ;
- la dispersion hydrodynamique est négligeable.

---

\* "espèce chimique" est une expression générale pour désigner un produit phytosanitaire dont les molécules peuvent être soit ionisées soit non ionisées.



Dans ces conditions,  $J_s$  s'écrit :

$$J_s = -D_G \frac{\partial c_G}{\partial z} - D_L \frac{\partial c_L}{\partial z} + J_w c_L \quad (113)$$

La concentration totale,  $c_T$ , d'un produit dans le sol a trois composantes correspondant aux concentrations dans les trois phases solide, liquide et gazeuse. Elle s'exprime par la relation :

$$c_T = \rho_a \cdot q + \frac{\theta c_L}{\partial z} + \alpha c_G \quad (114)$$

$\rho_a$  : masse volumique apparente du sol

$\theta$  : teneur en eau volumique

$\alpha$  : porosité occupée par l'air

$c_L$  : concentration dans la phase liquide

$c_G$  : concentration dans la phase gazeuse

$q$  : quantité adsorbée par unité de masse solide

### 5.3.2.2. Formulation des grandeurs statiques

Le produit de  $\rho_a$  ( $M l^{-3}$ ) par  $q$  ( $M M^{-1}$ ) a les dimensions d'une concentration.

#### 5.3.2.2.1. Concentration en phase liquide $c_L$

C'est la concentration dans la solution du sol ; elle est exprimée en kg par  $m^3$  de solution contenue dans le milieu. Il ne faut pas confondre cette concentration avec celle qui est exprimée à partir du volume de milieu poral occupé par l'eau,  $C_L$  ( $C_L = \theta c_L$ ).

#### 5.3.2.2.2. Concentration en phase gazeuse $c_G$

Comme pour la concentration en phase liquide, elle est aussi exprimée en kg par  $m^3$  d'air contenu dans le milieu. Il ne faut pas la confondre avec celle qui est exprimée à partir du volume de milieu poral occupé par l'air,  $C_G$  ( $C_G = \alpha c_G$ ). Rappelons que  $\theta + \alpha = \phi$ . La relation entre  $c_G$  et  $c_L$  est donnée par la loi de Henry :

$$c_G = K_H c_L \quad (115)$$

$K_H$  est la constante de Henry ; des exemples de valeurs sont donnés dans l'article de Jury *et al.* (1987).

#### • Quantité adsorbée

Dans le sol, un produit se trouve associé à la phase solide à l'état adsorbé sur les minéraux et la matière organique. En conséquence, la concentration  $q$

dépend de la concentration  $c_L$  par l'isotherme et la cinétique d'adsorption. Dans le cas général, la relation  $q = f(c_L)$  n'est pas simple ; aussi est-il nécessaire de procéder à des approximations pour l'introduire commodément dans une modélisation. Il est fréquent d'utiliser deux approximations:

- L'équilibre d'adsorption/désorption est instantané. Cela revient à admettre que la vitesse de passage des molécules de la surface des solides adsorbants dans la solution du sol est très grande par rapport aux vitesses de déplacement par diffusion moléculaire et par convection.

- L'isotherme d'adsorption est linéaire, ce qui permet d'utiliser l'expression :

$$q = K_d c_L \quad (116)$$

- L'isotherme de désorption est identique à l'isotherme d'adsorption.

L'introduction de la valeur de  $K_d$  peut être faite de deux façons :

- soit en prenant des valeurs déterminées expérimentalement sur des matériaux terreux donnés ;
- soit en calculant une valeur à partir d'une des corrélations précédemment citées.

Dans le modèle de Jury *et al.* , la relation suivante est utilisée :

$$\log(K_{oc}/1000) = 1,0291 \log(K_{ow}/1000) - 0,18 \quad (r=0,91)$$

$K_{ow}$  : coefficient de partage octanol/eau

$K_{oc}$  : coefficient  $K_d$  rapporté à la teneur en carbone organique

### 5.3.2.3. Formulation des grandeurs dynamiques

#### 5.3.2.3.1. Coefficient de dégradation

On suppose que l'ensemble des phénomènes de dégradation, biologiques et non biologiques, peut être décrit globalement par une cinétique d'ordre 1 suivant l'expression :

$$M(t) = M(0) \exp(-\mu t)$$

$M(t)$  : quantité de produit restant au temps  $t$

$M(0)$  : quantité initialement présente

$\mu$  : constante de vitesse

À cette cinétique, correspond une durée de demi-vie donnée par :

$$T_{1/2} = 0,693/\mu$$

Des valeurs de  $T_{1/2}$  sont données par Jury *et al.* (1987). Il est important de noter que  $\mu$  dépend de nombreux facteurs, notamment, la température, la teneur en eau et le pH.

### 5.3.2.3.2. Coefficients de diffusion moléculaire

À côté du transport par convection dû aux mouvements de la solution du sol, le transport des produits phytosanitaires dans le sol peut être dû à la diffusion en phase gazeuse et à la diffusion en phase liquide.

Le coefficient de diffusion en phase gazeuse dans le sol,  $D_G$ , dépend du coefficient de diffusion en phase gazeuse dans un milieu non poreux,  $D_G^\circ$ , et de la tortuosité  $\tau$  de ce milieu. Parmi les diverses expressions de cette grandeur, Jury *et al.* (1987) ont choisi celle proposée par Millington et Quirk, conduisant à la formule :

$$D_G = D_G^\circ \frac{\alpha^{10/3}}{\phi^2} \quad (117)$$

$\alpha$  : teneur en air volumétrique du sol

Les produits phytosanitaires ayant des masses moléculaires assez voisines, leurs coefficients  $D_G^\circ$  sont peu différents les uns des autres. Il en résulte qu'il est possible de n'utiliser qu'une seule valeur de  $D_G^\circ$  quel que soit le produit :  $4,98 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Le coefficient de diffusion en phase liquide dans le sol,  $D_L$  est calculé d'une façon analogue par le produit du coefficient de diffusion en solution,  $D_L^\circ$  par la tortuosité du milieu exprimée comme précédemment.

$$D_L = D_L^\circ \frac{\theta^{10/3}}{\phi^2} \quad (118)$$

Là encore et pour la même raison, une seule valeur de  $D_L^\circ$  peut être utilisée :  $4,98 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

### 5.3.3. Calcul de la concentration totale $c_T$

#### 5.3.3.1. Conditions aux limites

##### 5.3.3.1.1. Conditions initiales

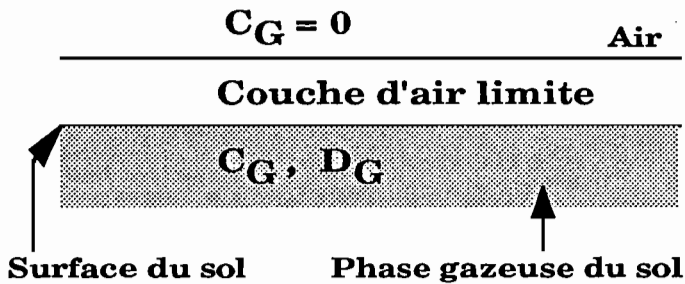
$$\begin{aligned} c_T(z, 0) &= c_0 & \text{si } 0 < z < L \\ c_T(z, 0) &= 0 & \text{si } z > L \end{aligned} \quad (119)$$

### 5.3.3.1.2. Conditions à la limite supérieure

La densité de flux vertical (transport monodimensionnel vertical) dans le sol à travers le plan défini par  $z = 0$  est égale au flux de diffusion en phase gazeuse au-dessus du sol à travers la couche d'air limite d'épaisseur  $d$ . D'où l'équation :

$$J_s(0, t) = \left( -\frac{D_G}{d} \right) c_G(0, t) \quad (120)$$

Cette expression donne la densité de diffusion dans une couche de gaz correspondant à la situation suivante :



### 4.3.3.1.3. Condition à la limite inférieure

Le milieu est considéré comme étant semi-infini, soit :

$$c_T(\infty, t) = 0 \quad (121)$$

### 5.3.3.2. Expression de la concentration totale $c_T$

L'utilisation des relations (108) et (115) permet d'écrire la relation (114) de trois façons :

$$c_T = R_s \cdot q = R_L c_L = R_G c_G \quad (122)$$

avec

$$R_s = \rho_a + \frac{\theta}{K_d} + \frac{\alpha K_H}{K_d}$$

$$R_L = \rho_a K_d + \theta + \alpha K_H \quad (123)$$

$$R_G = \frac{\rho K_d}{K_H} + \frac{\theta}{K_H} + \alpha$$

$R_s$ ,  $R_L$ ,  $R_G$  peuvent être considérés comme des coefficients de partition permettant de passer de la concentration totale à la concentration dans une phase du milieu.

### 5.3.3.3. Expression de la densité de flux $J_s$

En écrivant l'équation (113) en fonction de  $c_T$  seulement, on obtient :

$$J_s = -\left(\left(\frac{D_G}{R_G} + \frac{D_L}{R_L}\right)\left(\frac{\partial c_T}{\partial z}\right)\right) + \left(\frac{J_w}{R_L}\right)c_T \quad (124)$$

$$J_s = -D_e \frac{\partial c_T}{\partial z} + \left(\frac{J_w}{R_L}\right)c_T \quad (125)$$

En utilisant ces valeurs, la condition (120) s'écrit :

$$-D_e \frac{\partial c_T}{\partial z} + V_e c_T = -\left(\frac{D_G^\circ}{d \cdot R_G}\right)c_T \quad \text{pour } z = 0 \quad (126)$$

$D_e$  : coefficient effectif de diffusion

$V_e$  : vitesse effective d'écoulement de l'eau

Le lecteur peut trouver dans l'article de Jury *et al.* (1983) une solution analytique de l'équation soumise aux conditions (119), (120) et (121).

## 6. COMPARAISON DES SOLUTIONS ANALYTIQUES ET NUMÉRIQUES

Les solutions analytiques exposées au début de ce chapitre étaient extrêmement simples et pouvaient se traiter avec une table de l'intégrale de probabilité. Nous sommes passés ensuite aux méthodes numériques rendues nécessaire par la complexité de certains processus physico-chimiques. Nous sommes revenus au point 4 à un modèle mathématique représentant une simplification "raisonnable" des processus à prendre en compte dans la description du mouvement, de l'adsorption la décomposition des produits phytosanitaires dans le sol.

Il est clair qu'il est souhaitable d'utiliser ce modèle en y introduisant les diverses constantes relatives au comportement de la molécule dans le sol de façon à se faire une idée au moins semi-quantitative de l'allure des phénomènes, c'est à dire de prédire le temps de séjour de la molécule organique dans le sol, la possibilité qu'elle atteigne les nappes.

Comme il ne peut être question d'effectuer les calculs à la main, il faut donc programmer la solution que l'on désire utiliser.

La difficulté réside dans le fait que les bibliothèques FORTRAN disponibles pour micro-ordinateur ne comprennent pas dans leurs fonctions

mathématiques intrinsèques, la fonction d'erreur  $\text{erf}(x)$ . Une solution à ce problème a été présentée par Persaud & Chang (1985) pour une approximation par minima de cette fonction.

Cette contribution est intéressante car elle permet de se rendre compte des erreurs commises dans l'approximation. Une autre solution est celle qui a été présentée par Van Genuchten (1980) et que nous utiliserons pour le calcul d'une solution analytique.

Il s'agit pour simplifier d'un système semi-infini pour lequel nous avons les conditions initiales et aux frontières suivantes :

$$c(x, 0) = 0 \quad (x > 0) \quad (127)$$

$$\left[ -D \frac{\partial c}{\partial x} - V_e c \right]_{x=0} = V_e c_0 \quad (128)$$

$$\frac{\partial c(\infty, t)}{\partial x} = 0 \quad (129)$$

dont la solution donnera, selon Lindstrom (1967), avec le facteur de retard défini par l'équation suivante :

$$R = 1 + \frac{\rho_a K_d}{\theta} \quad (130)$$

Pour la concentration de l'effluent  $C_e$  à une distance  $L$  du point d'admission, nous obtenons la relation suivante:

$$\begin{aligned} \frac{c_e}{c_0} = & \left\{ \frac{1}{2} \text{erfc} \left[ \left( \sqrt{\frac{P}{4RT}} \right) \cdot (R - T) \right] \right\} + \left\{ \left( \sqrt{\frac{PT}{\pi R}} \right) \exp \left[ -\frac{P}{4RT} \cdot (R - T)^2 \right] \right\} \\ & - \left\{ \frac{1}{2} \left( 1 + P + \frac{PT}{R} \right) \exp(P) \text{erfc} \left[ \left( \sqrt{\frac{P}{4RT}} \right) \cdot (R + T) \right] \right\} \end{aligned} \quad (131)$$

Rappelons la définition du nombre de Péclet :  $P = VL/D$ . Remarquons au passage, les différentes définitions possibles du nombre de Péclet : celle que nous avons déjà donnée, qui est connue sous le nom de nombre de Brenner  $P_B = P/4$ , présente le seul avantage de simplifier l'écriture de certaines solutions analytiques. D'autres expressions sont possibles comme celles que présente Marsily (1981). Dans le domaine de la Science du sol, celle que nous avons présentée est la plus usuelle.

On a aussi défini la "distance de diffusion": le quotient  $D/v$  dont la valeur pour différents sols est de l'ordre de quelques cm dans le domaine des vitesses de percolation utilisées au laboratoire ; en combinant cette valeur avec la longueur de la colonne de sol que l'on examine, on peut obtenir une estimation très plausible du nombre de Péclet. Par exemple, une étude de la

migration de l'eau titrée, du chlorure et du nitrate à travers des colonnes d'un mètre de long d'un sol intact a donné une valeur moyenne de  $14 \pm 4.8$  pour le nombre de Pécelet, en opérant sur six colonnes prélevées dans un champ de 2 ha typique des plaines de limons du Nord-Ouest de l'Europe. Le calcul de la concentration de l'effluent par la formule (126) est donné par le programme 3 (voir p. 171).

Les fichiers d'entrée et de sortie sont ouverts, le fichier d'entrée contiendra les valeurs des deux paramètres essentiels: le nombre de Pécelet et le facteur de retard R qui est déterminé par le coefficient de partage du soluté entre la solution et la surface des colloïdes du sol ; en outre, deux valeurs accessoires: le nombre de points auxquels la valeur de la concentration relative de l'effluent sera évaluée, ce nombre divisé par le paramètre DIVIS donnera le nombre de volumes poreux écoulés pour lesquels cette évaluation sera faite. Ainsi dans l'exemple ci-dessous, il y a 90 évaluations à faire et comme ce nombre est divisé par 30, il y aura un total de 3 volumes poreux déplacés avec 90 valeurs de la concentration à la sortie.

Il est utile de rappeler que le temps d'écoulement est mesuré de façon adimensionnelle par le volume de liquide écoulé c'est-à-dire le nombre de volumes poreux.

Par ailleurs, un dernier paramètre concerne la "largeur" du créneau d'injection. Va-t-on injecter une quantité de solution égale, par exemple, à un seul volume poreux, laquelle sera suivie par l'injection d'eau distillée. Il est clair que si l'on choisit une valeur très grande pour la largeur de ce créneau, on observera le remplacement total de la solution contenue dans le volume poral par la solution injectée. Le calcul de l'effet d'un créneau d'injection de largeur limitée se fait de la manière due à Van Genuchten (1982) de même que la fonction EXF(a,b) qui permet de calculer le produit des deux fonctions  $\exp(A) \operatorname{erfc}(B)$ , utilisées l'une et l'autre dans le programme.

La base du calcul de la concentration de l'effluent pour un créneau de largeur limitée ( $T_1$ , en temps réduit) est, si T est le temps réduit, et  $c_e$  la concentration de l'effluent:

$$c_e(T) = \begin{cases} c_e(T) & \text{pour } 0 < T \leq T_1 \\ \text{ou } c_e(T) - c_e(T - T_1) & \end{cases} \quad (132)$$

Ceci revient à dire que la solution de l'équation aux dérivées partielles est la somme de l'effet de deux injections en créneau de hauteur égale ; l'un est positif, l'autre est son image par rapport à l'axe des temps et est déphasé par rapport au créneau positif d'une même largeur. En d'autres mots, on a réfléchi la solution sur le plan  $T = T_1$  et on superpose les 2 solutions.

Un exemple des solutions analytiques pour des valeurs de  $P = 8, 16, 32$  et  $64$  est présentée dans les figures 2 à 5.

Bien que la solution analytique que nous venons de programmer soit relativement simple, il serait difficile d'y prendre en compte une relation d'adsorption plus complexe que celle qui a été utilisée ou ce qui serait plus difficile encore une cinétique de dégradation biologique du pesticide pendant son mouvement à travers le sol.

Comme nous l'avons déjà fait précédemment, nous nous tournons vers une solution numérique de l'équation de diffusion avec convection et cette fois, ce qui n'avait pas été fait précédemment, nous en comparons les résultats avec ceux de la solution analytique.

Une modification apparemment mineure améliore dans ce cas la convergence de la solution numérique : au lieu de prendre la différence centrée pour l'expression de la dérivée par rapport à la distance, on la prend vers l'avant, soit :

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{h} (c_{i+1,j} - c_{i,j}) \quad (133)$$

On définit les incréments de distance et de temps  $h$  et  $k$  par :

$$h = D/v \quad \text{et} \quad k = D/v^2$$

ce qui donne pour les valeurs réduites :

$$h' = k' = 1/P$$

La programmation de la solution est extrêmement simple ; elle consiste à réaliser un maillage carré de côté  $h' = k'$  et de faire avancer la solution à travers le temps par l'équation :

$$c_{i,j} = \frac{1}{2} (c_{i-1,j} + c_{i,j-1}) \quad (134)$$

en tenant compte de la condition à la frontière supérieure qui s'exprime par :

$$c_{1,j} = 0.333 c_{1,j-1} + 0.666 \quad (135)$$

ce qui résulte d'un calcul analogue à celui qui a donné l'équation (101) mais qui tient compte de ce que l'on déplace une solution de concentration (relative)  $C = 0$  par une solution de concentration  $C = 1$ .

Les résultats du calcul sont présentés sous forme de '\*' dans les figures 2 à 5 où les traits continus représentent les solutions analytiques.



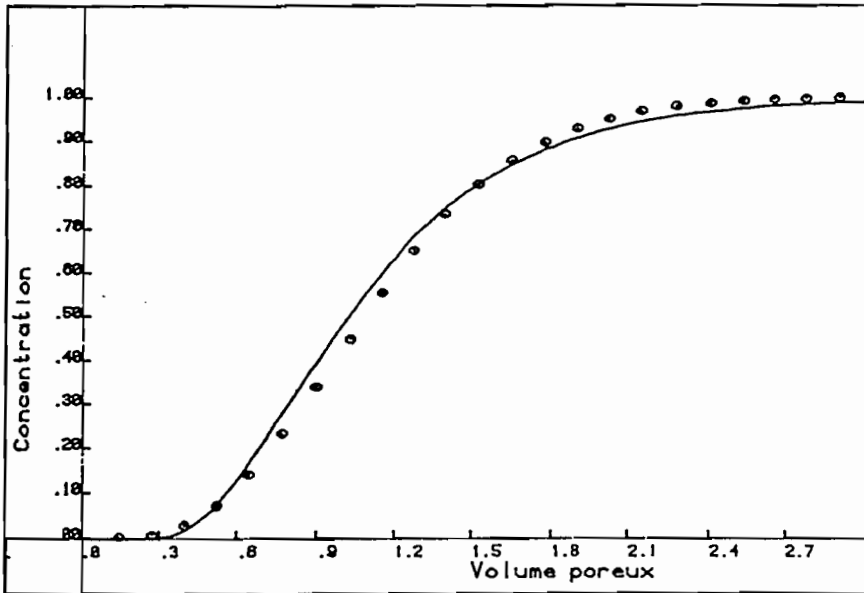


Figure 1. Solutions analytique et numérique pour un nombre de Peclet = 8

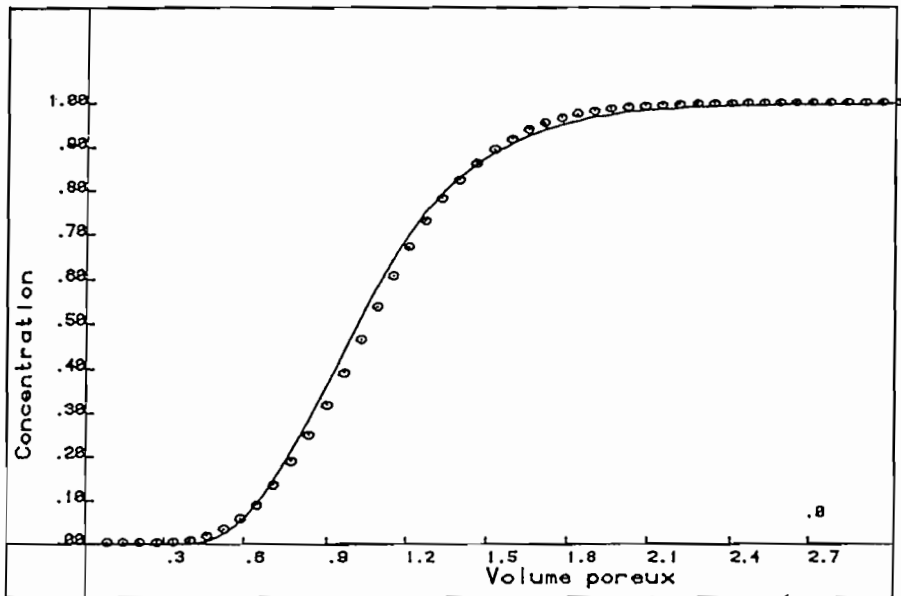


Figure 2. Solutions analytique et numérique pour un nombre de Peclet = 16

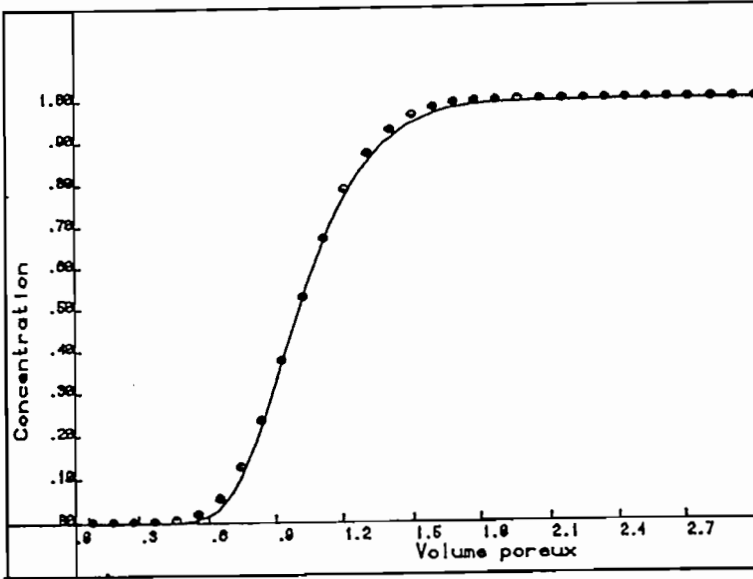


Figure 3. Solutions analytique et numérique pour un nombre de Peclet = 32

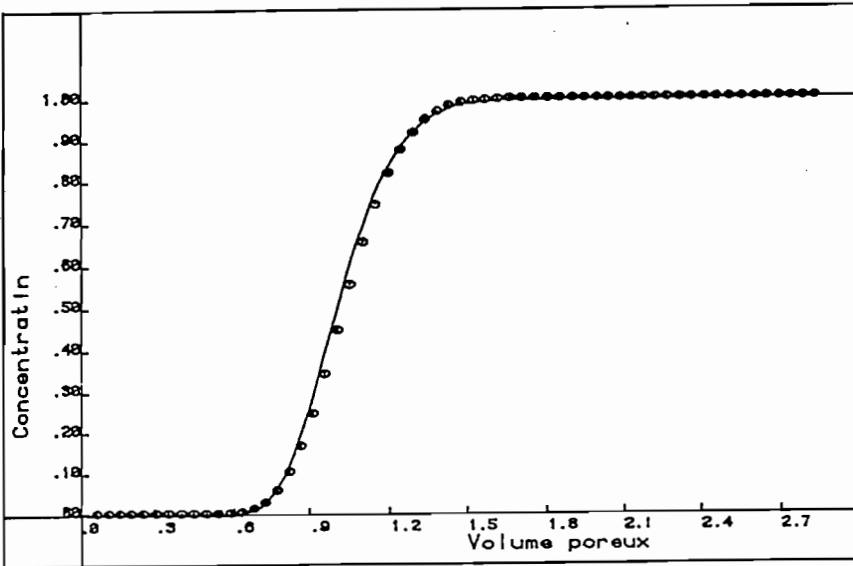


Figure 4. Solutions analytique et numérique pour un nombre de Peclet = 64

Le programme 3 montre le calcul de la concentration relative dans l'effluent. Les valeurs des paramètres sont données dans le tableau 8. Le programme 4 présente le calcul numérique simple du mouvement des solutés non réactifs dans un sol.

### Programme 3. Calcul de la concentration relative dans l'effluent

```

C      Ce programme permet le calcul de la concentration
C      relative dans l'effluent d'après l'équation 117.
C      Les valeurs des paramètres se trouvent dans le fichier
C      qui suit ce programme.
C
      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
      DIMENSION Y(90),X(90),F(90)
C
C      Ouverture des fichiers:
      OPEN(5,FILE='theor.dat')
      OPEN(6,FILE='theor.out')
C
C      Lecture du nombre d'évaluations de  $C_e/C$ 
      READ(5,1006) NOB
      WRITE(6,1023)
C
C      Lecture et écriture des valeurs assignées aux paramètres
      READ(5,1005) P,R,CREN
      WRITE(6,1007)
      WRITE(6,1008) P,R,CREN
      Write(6,1050)
      Do 27 i = 1,NOB
27  F(I)=0.0
C      Calcul du nombre de volumes poreux
      DIVIS = 30.0
      DO 69 I=1,NOB
69  X(I) = (FLOAT(I))/DIVIS
      E=0.
      DO 48 J=1,NOB
      DO 49 M=1,2
      C=0.0
      T=(X(J)+(1-M)*CREN)/R
      IF(T.LE.0.) GO TO 6
      AM=0.5*(1.-T)*DSQRT(P/T)
      AP=0.5*(1.+T)*DSQRT(P/T)
      C=0.5*EXF(E,AM)+DSQRT(.3183099*P*T)*EXF(-AM*AM,E)-
      10.5*(1.+P+P*T)*EXF(P,AP)
      IF(M.EQ.2) GO TO 6

```

```

      Y(J)=C
49  CONTINUE
      6  Y(J)=Y(J)-C
48  CONTINUE
      DO 128 I= 1,NOB
         write(6,1100)I,X(I),Y(I)
128  Continue
1005 FORMAT(5F10.0)
1006 FORMAT(I5)
1007 FORMAT(11X,'Valeurs initiales des paramètres')
1008 FORMAT(F12.3)
1023 FORMAT(11X,'Calcul de l"équation 117')
1050 FORMAT('*****')
1100 FORMAT(10X,I2,2F10.3)
      END

C
      FUNCTION EXF(A,B)
C
C      Calcul de exp(A) erfc(B)
C
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      EXF=0.0
      IF((DABS(A).GT.170.).AND.(B.LE.0.)) RETURN
      C=A-B*B
      IF((DABS(C).GT.170.).AND.(B.GE.0.)) RETURN
      IF(C.LT.-170.) GO TO 3
      X=DABS(B)
      IF(X.GT.3.0) GO TO 1
      T=1/(1+.3275911*X)
      Y=T*(.2548296-T*(.2844967-T*(1.421414-T*
1(1.453152-1.061405*T))))
      GO TO 2
1  Y=.5641896/(X+.5/(X+1/(X+1.5/(X+2./(X+2.5/(X+1.))))))
2  EXF=Y*DEXP(C)
3  IF(B.LT.0.0) EXF=2.*DEXP(A)-EXF
      RETURN
      END

```

Tableau 8. Fichier type de données pour le programme 3

90	PECLET	RF	PULSE
	113.8	1.36	0.98999

#### Programme 4. Calcul numérique simple du mouvement des solutés non réactifs dans un sol

```

C   Programme de calcul numérique simple du mouvement
C   des solutés non réactifs dans un sol, les résultats du calcul
C   sont écrits sur un fichier pour la mise en graphique ultérieure
DIMENSION C(20,40)
1   Write(*,101)
101 Format(' Entrez le nombre de Péclet: ')
100 Format (F4.0)
    READ (*,100)APC
    ANC = APC/2.
    OPEN (6,file='numer.out')
    NC= INT(ANC)
    KLM=3*NC
    DO 12 I = 1,NC
    C(I,1)=0.0
12  CONTINUE
    DO 13 J=2,KLM
    C(1,J)=0.333*C(1,(J-1)) + 0.666
    DO 13 I=2,NC
    C(I,J)=0.5*(C(I,(J-1)) + C((I-1),J))
13  Continue
    Write(6,99) ((FLOAT(J)/ANC),C(NC,J),J=1,KLM)
99  Format(F10.3,F10.3)
    END

```

#### BIBLIOGRAPHIE

Il existe une très vaste bibliographie sur le sujet de ce chapitre. La raison en est que le sujet du transport convectif intéresse des champs d'activité extrêmement divers de l'hydrogéologie à l'exploitation pétrolière en passant par le génie chimique, la science du sol, les problèmes d'environnement avec notamment l'étude des phénomènes de dispersion dans les estuaires et les rivières. Les livres cités ci-dessous ont traité à l'un ou l'autre de ces aspects mais ils sont tous intéressants à consulter.

##### • Livres

- Bear J. (1972) Dynamics of fluids in porous media. Elsevier Pub. Co. 764 p.
- Bear J. & Corapcioglu M.Y. (1984) Fundamentals of transport phenomena in porous media. NATO ASI Series E: Applied Sciences No 82 . 1002 p.
- De Marsilly G. (1981) Hydrogéologie quantitative. Masson Paris 215 p.
- Dewiest R.J.M. (1969) Flow through porous media. Academic Press. 530 p.
- Dullien F. A. L. (1979) Porous Media Fluid transport and pore structure. Academic Press 396 p.

- Fisher H.B. *et al.* (1979) Mixing in Inland and coastal waters. Academic Press 483p.
- Houpeurt A. (1974) Mécanique des fluides dans les milieux poreux. Critiques et Recherches. Editions Technip. 385 p.
- International Association for Hydraulic Research (1972) Fundamentals of transport phenomena in porous media. Elsevier Pub. Co. , 392 p.
- Rodrigues A.E. & Tondeur D. (1981) Percolation processes. Theory and applications. NATO ASI Series E/ Applied Sciences/ No 33, 588 p.
- Villermaux J. (1982) Génie de la réaction chimique. Conception et fonctionnement des réacteurs. Technique et Documentation (Lavoisier), Paris 394 p.

• **Articles et mémoires**

On se limitera aux articles qui sont cités ou utilisés dans le texte et à deux articles récents et spécialement intéressants parce qu'ils résultent d'une collaboration très pluridisciplinaire entre des spécialistes du génie chimique (Nancy) et de science du sol (Riverside). Il faut souligner la très grande utilité pratique des contributions de Van Genuchten.

- Parker J.C. & Van Genuchten M. Th. (1984) Determining transport parameters from laboratory and field tracer experiments. *Virginia Agr. Expt. Station Bulletin* 84-3
- Tanji K.K., Dutt G.R. , Paul J.L. & Doneen L.D. (1967a) Quality of percolating waters.II. A computer method for predicting salt concentrations in soils at variable moisture contents. *Hilgardia*, 38 (9) : 307-318
- Tanji K.K., Doneen L.D. & Paul J.L. (1967b) Quality of percolating waters.III. The quality of waters percolating through stratified substrata by computer analysis. *Hilgardia*, 38 (9) : 319-347
- Van Genuchten M.Th. (1980) Determining transport parameters from solute displacement experiments. USDA, U.S. Salinity Laboratory. Riverside, California. Research Report No 118
- Van Genuchten M.Th. (1981) Non-equilibrium transport parameters from miscible displacement experiments. USDA, U.S. Salinity Laboratory. Riverside, Cal. Research Report No 119
- Van Genuchten M. Th. & Alves W.J. (1982) Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation. USDA, Technical Bulletin No. 1661, 151 p.

Les cinq références qui précèdent sont spécialement utiles en raison des programmes qu'elles contiennent pour la simulation du mouvement des sels dans le profil et d'une description détaillée des solutions de l'équation de diffusion avec convection.

La mise au point la plus récente du sujet est celle de:

Sardin M., Schweich D., Leij F.J. & Van Genuchten M. Th. (1991) Modeling the nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media: A review. *Water Resources Res.* 27:2287-2307

Un autre article très intéressant en raison de son approche pluridisciplinaire:

Vauclin M. (1990) Modélisation des transferts dans les sols non saturés: approche déterministe ou stochastique. dans: Nitrates, Agriculture, Eau, R. Calvet, editor, INRA, PARIS, p. 169-179.

Les articles suivants contiennent les données numériques qui permettent d'estimer le mouvement des pesticides dans les sols et qui ont été reprises dans les tableaux 4 à 7.

Bastide J., Cantier J.M. & Coste C. (1980) Comportement de substances herbicides dans le sol en fonction de leur structure chimique. *Weed Res.* 21 : 227-231

Briggs G.G. (1981) Adsorption of pesticides by some Australian soils. *Aust. J. Soil Res.* 19: 61-68

Briggs G.G. (1969) Molecular structure of herbicides and their sorption by soils. *Nature* 223 : 1288

Briggs G.G. (1981) Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor. *J. Agric. Food Chem.* 29 : 1050-1059

Brown D.S. & Flagg E.W. (1981) Empirical prediction of organic pollutants sorption in natural sediments. *J. Environ. Qual.* 10(3) : 382-386

Call F. (1957) Sorption of ethylene dibromide on soils at field capacity. *J. Sci. food Agric.* 8 : 137-142

Calvet R., Terce M. & Arvieu J.C. (1980) Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. *Ann. Agron.* 31(1-4) : 33-385

Chiou C.T., Peters L.J. & Freed V.H. (1979) A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. *Science* 106 : 831-832

Chiou C.T., Porter P.E. & Schmedding D.W. (1983) Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environ. Sci. Technol.* 17(4) : 227-231

Felsot A. & Dahm P.A. (1979) Sorption of organophosphorus and carbamate insecticides by soil. *J. Agric. Food Chem.* 27(3) : 557-563

Gerstl Z. & Mingelgrin U. (1984) Sorption of organic substances by soils and sediments. *J. Environ. Sci. Health* B19(3) : 297-312

- Hance R.J. (1969) An empirical relationship between chemical structure and the sorption of some herbicides by soils. *J. Agr. Food Chem.* 17(3) : 667-668
- Hassett J.J., Means J.C., Banwart W.L., Wood S.G., Ali S. & Khan A. (1980) Sorption of dibenzothiophene by soils and sediments. *J. Environ. Qual.* 9(2) : 184-186
- Hassett J.J., Banwart W.L., Wood S.G. & Means J.C. (1981) Sorption of -naphthol : implications concerning the limits of hydrophobic sorption. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45(1) : 38-42
- Kahn A., Hassett J.J., Banwart W.L., Means J.C. & Wood G. (1979) Sorption of acetophenone by sediments and soils. *Soil Sci.* 128(5) : 297-302
- Karickhoff S.W. (1981) Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere* 10(8) : 833-846
- Madhun Y.A., Freed V.H. & Young J.L. (1986) Binding of ionic and neutral herbicides by soil humic acid. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50(2) : 319-322
- Moreale A. & van Bladel R. (1981) Adsorption de 13 herbicides et insecticides par le sol. Relation solubilité-réactivité. *revue Agric.* 34(4) : 939-952
- Pussemier L. (1979) Etude de l'adsorption de quelques carbamates aromatiques par un horizon spodique. Corrélation "structure-adsorption" *Pédologie* 29(2) : 163-174
- Sabljić A. (1984) Predictions of the nature and strength of soil sorption of organic pollutants by molecular topology. *J. Agric. Food Chem.* 32 : 243-246
- Vowles P.D. & Mantoura R.F.C. (1987) Sediment-water partition coefficient and HPLC retention factors of aromatic hydrocarbons. *Chemosphere* 16(1) : 103-116
- Weber J.B., Shea P.H. & Weed S.B. (1986) Fluridone retention and release in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50 : 582-588

La solution analytique est empruntée à l'article suivant:

Jury W.A., Spencer W.F. & Farmer W.J. (1983) Behavior assessment model for trace organics in soil: I. Model description. *J. Environ. Qual.* 12 : 558-564

On trouvera dans l'article suivant un ensemble très important de données sur la biodégradabilité des pesticides combinée à leur adsorbabilité pour prédire le temps nécessaire pour atteindre une profondeur déterminée.

Jury W.A., Focht D.D. & Farmer W.J. (1987) Evaluation of pesticide groundwater pollution potential from standard indices of soil-chemical adsorption and biodegradation. *J. Environ. Qual.* 16:422-428



## ANNEXE I

### **Recherche dans le domaine de ce chapitre au cours des 25 dernières années au Département des Sciences du Sol de l'Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II de Rabat**

Une note sur ce sujet, présentée par H. Laudelout & C. Chiang au colloque de l'Association Marocaine des Sciences du Sol d'avril 1993, n'était pas destinée à analyser les aspects purement historiques du développement de la recherche sur le mouvement des sels dans les sols à l'Institut mais surtout à retracer le cheminement de la réflexion d'un groupe de chercheurs.

On peut se demander les raisons du choix de ce sujet comme l'un des programmes de recherche du Département des Sciences du Sol? On ne trouvait pas au Maroc de sols salés, "pédogénétiquement parlant" mais il y avait une superficie considérable de sols "salables" en raison d'erreurs de gestion, toujours possibles, dans l'utilisation des périmètres ou d'aléas climatiques. D'autre part, le succès de la culture céréalière en Afrique du Nord est conditionné partiellement par la pluviosité hivernale ; trop faible, il n'y a pas de germination ; trop importante, les pluies peuvent entraîner les nitrates hors de la portée des racines de la plante cultivée.

Comme on l'a vu dans ce chapitre, les méthodes d'approche pour le calcul du mouvement des nitrates dans les sols étaient en principe très semblables à celles que l'on devait utiliser pour le déplacement des chlorures dans les sols salés.

On remettait ainsi à plus tard l'étude des processus qui se déroulaient lors du mouvement des sels dans les sols: échange ionique, solubilisation et précipitation dans le cas des sols salés, minéralisation et nitrification dans le cas du mouvement des nitrates. Ces deux sujets furent donc choisis et on commença leur étude avec les moyens limités de l'époque et l'on peut dire aujourd'hui que les travaux sur ces deux aspects de l'agriculture marocaine se sont poursuivis sans interruption depuis lors.

Une première évaluation du problème a été celle de Mougnot (1972), de El Lioui, Van Bladel & Laudelout (1971) et de Laudelout (1973).

Le premier travail sur le mouvement des sels dans les sols des oasis du Sud Marocain est celui de Dupret, Mougnot & Chiang (1972). Les auteurs ont tenté d'estimer à partir d'un modèle extrêmement simple l'optimisation des techniques de dessalage des sols salés du Tafilalt en utilisant les expériences réalisées par Alain Ruellan (ORSTOM) au cours des années soixante.

Encore que le modèle utilisé par ces auteurs fût basé sur un raisonnement tout à fait erroné, sa formulation était correcte comme on l'a vu ci-dessus et il a permis de réaliser le but poursuivi.

Ce modèle avait été décrit quelques années auparavant par Bresler (1967) et le raisonnement qui est à sa base est celui qui conduit à l'équation (75) de ce chapitre.

Comme nous le verrons ci-dessous, le succès de cette formulation dont la base physique est pour le moins faible, sinon fallacieuse, tient à ce qu'elle reproduit très exactement une solution explicite de l'équation aux dérivées partielles qui décrit le mouvement convectif avec dispersion d'un soluté à travers le sol (voir équation (76) et Laudelout (1974)).

C'est ce qui a permis aux auteurs cités ci-dessus de modéliser avec succès les expériences de dessalage du Tafilalt, la fidélité de la représentation de la courbe expérimentale d'évolution de la salure dans le profil était suffisante pour utiliser le modèle pour simuler un très grand nombre d'expériences sur ordinateur et valoriser ainsi les expériences réalisées sur le terrain. On pouvait ainsi simuler ce qui se serait passé si l'on avait fractionné davantage l'apport total d'eau d'irrigation ou si l'on avait utilisé une eau de moindre qualité ou encore si l'on s'était fixé pour but un niveau donné de dessalage jusqu'à une profondeur donnée.

Parallèlement à ce travail, on s'était attaqué au problème du lessivage des nitrates des sols cultivés. En Afrique du Nord, on observe lors du retour des premières pluies, après un été qui a considérablement abaissé la teneur en eau du sol un 'flash' de fertilité résultant de l'effet de stérilisation partielle. Une étude des rendements en céréales de diverses régions du Maroc avait montré que les pluies excessives pouvaient le diminuer, par conséquent l'approche devait nécessairement consister à transformer la pluviosité hivernale en une profondeur de lixiviation des nitrates produits lors du retour des pluies. Si cette profondeur dépassait la vitesse de pénétration des racines en profondeur, on pouvait ainsi calculer l'utilité d'un apport d'azote au printemps. On trouvera l'illustration de cette méthode dans la publication de Chiang *et al.* (1973).

On pouvait se demander quel pouvait être l'intérêt de se servir d'une formulation aussi simplifiée pour traiter le mouvement de solutés dans les sols. La réponse est très simple : si l'on désire coupler le mouvement du soluté avec des réactions diverses, il est nécessaire d'avoir une formulation aussi simple que possible de la solution de l'équation de diffusion avec convection et la compliquer en fonction de processus d'importance primordiales pour l'agronome tels que l'échange ionique et la minéralisation de l'azote organique.

La description du mouvement des sels avec échange ionique, par exemple entre  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{++}$  implique la solution d'un système de deux équations aux dérivées partielles l'une pour Na, l'autre pour Ca, la concentration de chacun de ces cations devant satisfaire à la relation d'échange ionique qui lie les proportions relatives de ces deux cations dans la solution du sol et à la surface des colloïdes. C'est ce qui a été fait par François Mougenot dans sa très belle thèse soutenue en 1975. L'accord qu'il avait obtenu entre les calculs effectués par le modèle et des expériences de laboratoire sur la sélectivité d'échange Ca-Na et sur la chromatographie d'échange ionique était suffisamment encourageants pour que l'on envisage de passer à l'application sur des sols de périmètres irrigués.

Pour y arriver, il avait utilisé un sous-modèle original pour la simulation des réactions d'échange ionique lequel était appelé par le programme de calcul principal décrivant le mouvement de la solution mixte Na-Ca à travers la colonne de sol, laquelle était rééquilibrée à chaque passage à travers une couche.

Ce programme fut complété par une sous-routine de solubilisation du gypse empruntée à Tanji *et al.* (1967a, b).

Le modèle complet fut ainsi utilisé pour le calcul de l'effet du sodium contenu dans l'eau d'irrigation sur des monolithes prélevés à la ferme d'application de l'Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II dans la plaine du Tadla (Gallez *et al. et al.*, 1981) et dans la plaine de la Haute Medjerda en Tunisie (Chattaoui *et al.*, 1977).

Ce modèle dont on trouvera la description complète dans ce chapitre est certainement susceptible d'amélioration mais il nous semble préférable de confronter ses prévisions avec un plus grand nombre de situations concrètes que ce qui a été fait jusqu'à présent.

Le problème du mouvement des nitrates dans les sols et de leur production a déjà été évoqué au début de cet exposé. Il est évidemment beaucoup plus difficile d'incorporer dans le modèle simple décrivant le mouvement des nitrates, des sous-modèles sur les cinétiques de minéralisation de la matière organique et de nitrification de l'azote ammoniacal.

Les travaux à ce sujet n'ont pas manqué et, en bonne logique, ont d'abord tenté de jeter les bases d'une connaissance plus détaillée et plus quantitative des réactions de minéralisation et de nitrification dans les sols marocains de façon à mettre au point des sous-modèles adéquats et reposant sur des bases expérimentales solides. Les premiers travaux dans cette direction sont ceux de Stitou *et al.* (1979).

L'attaque de la cinétique des processus et surtout de la modulation de l'activité biologique du sol et de ses conséquences avec la profondeur a été faite par Brahim Soudi dans sa très belle thèse (1989) et les publications qui en ont été tirées (Soudi *et al.* 1990, 1992).

Il reste à faire l'intégration (au sens intellectuel et mathématique du mot) de l'ensemble des relations trouvées dans un modèle qui permettrait de prévoir en fonction du climat hivernal la nécessité d'une fumure azotée au printemps. C'est là, sans aucun doute, l'un des aspects les plus utiles de cette recherche.

Les chercheurs marocains se préoccupent actuellement, rançon du progrès, de l'adsorption et du mouvement des pesticides dans les sols et de la pollution des aquifères par les nitrates et les résidus des industries agricoles.

## BIBLIOGRAPHIE

- Bresler E. (1967) Model for tracing salt distribution in the soil profile and estimating the efficient combination of water quality and quantity. *Soil Sci.* 104:227-233
- Chattaoui T., Dufey J. & Laudelout H. (1977) Simulation physique et mathématique du mouvement des sels dans les sols de la haute vallée de la Medjerdah (Tunisie). *Sols de Tunisie* 9 : 108-147
- Chiang C., Sinnaeve J. & Dubuisson G. (1972) Écologie microbienne des sols du Maroc. I. Fluctuations saisonnières. *Ann. Inst. Pasteur* 122 : 1171-1182
- Chiang C., Soudi B. & Moreno A. (1983) Soil nitrogen mineralization and nitrification under Moroccan conditions. *Proc 17th Coll. I.P.I.* : 129-140
- Chiang C., Belhaj M. & Zerhouni A. (1974) Peut-on prévoir le salage des terres par irrigation? *Hommes, Terre et Eaux* 11 : 16-20
- Chiang C., Mougenot F., Dupret F. & Germain L. (1973) Écologie microbienne des sols du Maroc. II. Simulation digitale de la migration hivernale des nitrates. *Ann. Agron.* 24 : 679-688
- Dupret F., Mougenot F. & Chiang C. (1972) Optimisation du dessalage par eau saumâtre des sols du Tafilalt. *Hommes, Terre et Eaux* 3 : 68-90
- El Etreiby F. (1986) Movement of salt and nitrate through soils. Thèse de doctorat en Sc. Agronomiques. Louvain-la-Neuve
- El Etreiby F. & Laudelout H. (1988) Movement of nitrate through a loess soil. *Journal of Hydrology* : 213-224
- El Lioui M., Van Bladel R. & Laudelout H. (1971) Étude de l'effet de quelques eaux d'irrigation en sol calcaire. *Hommes, Terre et Eaux* 1 : 45-52

- Gallez A., Stitou M. & Dufey J. (1981) Dessalage et désodification d'un sol marocain irrigué. *Agronomie* 1(4) : 265-272
- Germain L. (1975) Étude de deux mécanismes de perte d'azote dans les sols. Thèse de Doctorat. Louvain-la-Neuve
- Goblet Y. (1981) Transformation de l'azote dans les sols marocains: Minéralisation et nitrification. Thèse de doctorat en Sc. Agronomiques (Louvain-la-Neuve)
- Laudelout H., Germain L., Chabalié P.F. & Chiang C. (1977) Computer simulation of loss of fertilizer nitrogen through chemical decomposition of nitrite. *J. Soil Science* 28 : 329-339
- Laudelout H. (1973) La modélisation des processus pédologiques de drainage et d'irrigation. *Hommes, Terre et Eaux* 7 : 129-133
- Laudelout H. (1974) Modelling of salt movement in soils. In "Isotope and radiation techniques in soil physics and irrigation studies". I.A.E.A. Vienne: 153-157
- Laudelout H., Dufey J.E. & Sheta T.H. (1979) Ionic equilibria in semi-arid soils. *Proc. 14th Coll. I.P.I.* : 135-150
- Mougenot F. (1975) Introduction à la modélisation du mouvement des sels et de l'alcalinisation des sols. Thèse de doctorat en Sc.Agronomiques
- Mougenot F. (1972) L'eau et le sel dans l'agriculture marocaine. *Hommes, Terre et Eaux* 3 : 51-61
- Rodrigues A.E. & Tondeur D. (1981) Percolation processes. Theory and applications. NATO ASI Series E/ Applied Sciences/ No 33, 588 p.
- Soudi B., Sbai A. & Chiang C. (1990) Nitrogen mineralization in semi arid soils of Morocco: Rate constant variation with depth. *Soil Sci. Soc. America J.* 54 : 756-761
- Soudi B. (1989) Étude de la dynamique de l'azote dans les sols marocains : caractérisation et pouvoir minéralisateur. Thèse de Doctorat d'État ès-Sc. Agronomiques. Rabat et Louvain-la-Neuve
- Soudi B., Chiang C., Hachouma S.A. & Sbai A. (1992) Characterization and distribution of nitrogen in selected soils of Morocco. In "J. Ryan & Matar A. (Eds) Proceedings of the Fourth Regional workshop on fertilizers use efficiency in rain-fed agriculture in West Asia and North Africa. ICARDA Publications 159-168
- Soudi B., Chiang C., Hachouma S.A. & Sbai A. (1992) Évaluation de la valeur fertilisante azotée des fumiers de ferme et des composts industriels. *Actes Inst. Agron. Vet. (Maroc)* 12(3) : 5-15
- Soudi B., Chiang N. & Zrouali M. (1990) Variations saisonnières de l'azote minéral et effet combiné de la température et de l'humidité du sol sur la minéralisation. *Actes Inst. Agron. Vet. (Maroc)* 10 (1) : 29-38

- Stitou M., Goblet Y. & Chiang C. (1979) Nitrification in sandy soils of the Massa plain in Morocco. Proc. 14th Coll. I.P.I. : 165-172
- Tanji K.K., Dutt G.R. , Paul J.L. & Doneen L.D. (1967a) Quality of percolating waters.II. A computer method for predicting salt concentrations in soils at variable moisture contents. *Hilgardia*, 38 (9) : 307-318
- Tanji K.K., Doneen L.D. & Paul J.L. (1967b) Quality of percolating waters.III. The quality of waters percolating through stratified substrata by computer analysis. *Hilgardia*, 38 (9) : 319-347

## CHAPITRE 7

# MODÉLISATION DE LA MINÉRALISATION ET DE LA NITRIFICATION

## 1. INTRODUCTION

L'importance du sujet est évidente tant du point de vue de la pratique agricole que du point de vue de l'environnement. Le sol contient dans son premier mètre. ha des quantités d'azote qui sont de l'ordre de quelques tonnes et dépassent de très loin les besoins en azote d'une récolte. Une fraction seulement de cet azote pourra subir la minéralisation pendant une période de durée comparable à celle du besoin en azote des plantes cultivées. Le problème est donc le suivant : puisque la détermination de l'azote organique total ne permet pas d'estimer ce que le sol fournira à la végétation, comment mesurer la fraction de cet azote qui est susceptible de se minéraliser au cours d'une saison de culture? Comme cet azote minéral est produit sous forme d'azote ammoniacal, à quelle vitesse va-t-il s'oxyder en nitrate et être lessivé dans le profil avant que les racines n'aient pu l'absorber?

Comme on le verra, d'une part, ce chapitre complète le premier chapitre par une analyse plus fine de la cinétique de minéralisation de la matière organique et, d'autre part, doit fournir au chapitre précédent les éléments nécessaires pour le calcul des pertes en azote minéral par lixiviation.

## 2. ANALYSE DU PROBLÈME

Nous commencerons par l'analyse de la cinétique de la nitrification en solution et terminerons par celle de la minéralisation de l'azote organique du sol qui sera suivie de la nitrification de l'ammonium libéré, en tout ou en partie, par le processus de minéralisation qui peut être accompagné de réorganisation.

### 2.1. Cinétique de la nitrification

#### 2.1.1. *Allure générale du phénomène*

Le formalisme de l'expression de la croissance d'une population bactérienne et de son activité c'est à dire de la vitesse avec laquelle elle transforme son substrat peut se réaliser comme suit :

- On considère que les bactéries se multiplient à partir de leur substrat suivant une loi de Monod et qu'elles oxydent leur substrat suivant la loi de Michaelis, formellement identique à la précédente.

En d'autres mots, on considère que les bactéries conservent une activité pour l'oxydation de leur substrat qu'elles soient ou non en multiplication exponentielle. On négligera, pour des expériences de courte durée, la diminution de la viabilité des cellules.

### 2.1.2. Formulation de la cinétique de la nitrification

Le modèle exprime quantitativement la croissance ou la vitesse d'oxydation de la façon suivante :

- Croissance de la population de *Nitrosomonas*

$$\frac{dn}{dt} = \frac{k_0 n C}{C_1 + C} \quad (1)$$

$n$  : nombre de cellules (en milliards par litre)

$C$  : concentration en ammonium (mM/l)

$k_0$  et  $C_1$  sont des constantes caractéristiques de l'équation de Monod et dont la signification est obvie: la moitié de la vitesse maximum de la multiplication est atteinte pour  $C = C_1$  et la valeur maximum de la multiplication pour  $C \gg C_1$

- Vitesse d'oxydation de l'ammonium

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{V_m C}{K_m + C} \quad (2)$$

$V_m$  et  $K_m$  sont les paramètres caractéristiques de l'équation de Michaelis.

- Vitesse de croissance de *Nitrobacter*

$$\frac{dn'}{dt} = \frac{k'_0 n' C'}{C'_1 + C'} \quad (3)$$

- Vitesse d'oxydation du nitrite

$$-\frac{dC'}{dt} = \frac{V'_m C'}{K'_m + C'} \quad (4)$$

où les symboles ont la même signification que sous (1) et (2).



La solution du système de ces 4 équations différentielles doit satisfaire aux conditions initiales caractérisant la densité des populations en *Nitrosomonas* ( $n_0$ ) et *Nitrobacter* ( $n_0'$ ) au temps  $t = 0$ , c'est-à-dire à la fin de la phase de latence (au début de la croissance effective et non au moment de l'ensemencement du milieu), aux concentrations initiales en ammonium, nitrite et nitrate; en outre les équations sont simultanées puisque la vitesse d'oxydation  $V_m$  est évidemment liée au nombre de cellules, par la relation (5) si l'on admet que le rendement de croissance est constant, soit :

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_n}{R} \cong V_m \quad \text{si} \quad R = -\frac{dn}{dc} = \text{Constante} \quad (5)$$

$R$  est le rendement molaire de la croissance exprimée, par exemple, en milliards de cellules par mM de substrat oxydé. Nous reviendrons ci-dessous sur les relations (5).

Outre les conditions initiales mentionnées ci-dessus, 10 paramètres doivent être introduits dans le modèle pour pouvoir effectuer le calcul à une température donnée, ce sont les valeurs  $k_0$ ,  $C_1$ ,  $n_0$ ,  $K_m$ ,  $R$  pour *Nitrosomonas* et  $k_0'$ ,  $C_1'$ ,  $n_0'$ ,  $K_m'$  et  $R'$  pour *Nitrobacter*.

Si l'on veut prendre en compte l'effet de la température comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, il faut que les caractéristiques de température des 4 paramètres  $k_0$ ,  $V_m$ ,  $k_0'$  et  $V_m'$  soient connues de même que celles de  $C_1$ ,  $K_m$ ,  $C_1'$  et  $K_m'$ , soit 8 paramètres supplémentaires.

Il va de soi qu'un modèle dans lequel on procéderait à l'ajustement arbitraire d'une dizaine de paramètres n'aurait qu'une valeur prédictive limitée. C'est la raison pour laquelle aucun ajustement ne doit être tenté et on utilisera les valeurs publiées (voir Tableaux 1 et 2, p.187).

### 2.1.3. Rôle de la température

Nous avons étudié la façon dont la chaleur se propageait dans le sol, dans quelle mesure les activités de la microflore en seront elles influencées et comment les variations de température influencent-elles la vitesse d'un processus biologique donné.

Les caractéristiques de température peuvent être présentées sous forme d'énergie apparente d'activation, suivant Arrhénius, soit :

$$K = A e^{-\mu/RT} \quad (6)$$

$A$  : constante

$\mu$  : énergie apparente d'activation

$R$  : constante des gaz

$T$  : température absolue

Lorsque la relation entre un paramètre donné et la température est présentée sous forme d'une relation logarithmique avec la température, l'énergie apparente d'activation peut être recalculée comme suit :

$$\mu = R \times 273^2 \times 2.303 \times \alpha \quad (7)$$

où  $\alpha$  est le paramètre dans la relation semi-logarithmique avec la température centigrade. Cette relation se dérive facilement en remarquant que, dans tout le domaine de température étudié, on a  $\theta \ll 273$ , et par conséquent :

$$k = A e^{-\mu/R(273+\theta)} = A e^{(-\mu/273R)(1+\theta/273)} \cong A e^{(-\mu/273R)(1-\theta/273)} \quad (8)$$

C'est ainsi que la relation (9) présentée par Knowles *et al.* (1965) pour la relation entre le coefficient de multiplication de *Nitrosomonas* et la température centigrade peut être utilisée de la façon suivante puisque l'on a, en substituant dans le second membre de (7) pour R et pour  $\alpha$  à partir de (9) :

$$\log k_0 = 0.0413 \theta - 0.944 \quad (9)$$

$$1.987 \times 273^2 \times \frac{2.303}{1000} \times 0.0413 = 14.1 \quad (10)$$

D'où une valeur de 14.1 kcal pour l'énergie apparente d'activation.

Le calcul de l'effet de la température sur le rendement peut se faire à partir des équations (15) et (6). Puisque les caractéristiques de température de  $k_0$  et de  $V_m$  sont connues, on a ainsi pour la relation entre le rendement R et la température :

$$R = A e^{-(\mu_k - \mu_{V_m})/RT} \quad (11)$$

Pour *Nitrosomonas* et *Nitrobacter*  $\mu_k$  est inférieur à  $\mu_{V_m}$ , le rendement diminuera avec la température (14).

Le tableau 1 présente un ensemble de données que l'on peut considérer comme de bonnes valeurs moyennes pour les paramètres de la croissance et de l'activité oxydative des bactéries de la nitrification.

Le tableau 2 présente les coefficients de température relatifs à ces paramètres. Il faut noter que si les caractéristiques de température sont relativement fiables, les conditions de milieu peuvent imposer des variations considérables aux coefficients de croissance.

**Tableau 1. Paramètres utilisés dans le calcul de la cinétique de la nitrification à 30 °C**

Organisme	Symbole	Valeurs	Unités
<i>Nitrosomonas</i>	$k_0$	1,97	jour <sup>-1</sup>
	$C_1$	0,17	mM/l
	$K_m$	0,52	mM/l
	$R$	6,24	10 <sup>9</sup> cellules/mM
<i>Nitrobacter</i>	$k_0'$	1,30	jour <sup>-1</sup>
	$C_1'$	0,39	mM/l
	$K_m'$	0,56	mM/l
	$R'$	3,52	10 <sup>9</sup> cellules/mM

**Tableau 2. Coefficients de température utilisés pour le calcul de la cinétique de nitrification à diverses températures**

Organisme	Symbole	Coefficient de température (kcal/mole)
<i>Nitrosomonas</i>	$k_0$	14,1
	$C_1$	17,4
	$V_m$	19,7
	$K_m$	17,4
<i>Nitrobacter</i>	$k_0'$	8,7
	$C_1'$	21,5
	$V_m'$	9,8
	$K_m'$	19,5

#### 2.1.4. Relations entre les paramètres

Il importe de remarquer que les trois paramètres essentiels  $k$ ,  $R$  et  $V_m$  ne sont pas indépendants, comme l'indiquait déjà l'équation (5).

Puisque l'on a par définition:

$$R = - \frac{\left( \frac{dn}{dt} \right)}{\left( \frac{dC}{dt} \right)} \quad (12)$$

et

$$k = \left( \frac{1}{n} \right) \left( \frac{dn}{dt} \right) \quad (13)$$

et

$$-\left(\frac{dC}{dt}\right) = \frac{nV_m c}{K_m + C} \quad (14)$$

où  $V_m$  est une activité spécifique analogue au "turn over number" des réactions enzymatiques.

Il en résulte:

$$R = \frac{k_0}{V_m} \cdot \frac{K_m + C}{C_1 + C} = \frac{k_0}{V_m} \cdot \frac{1 + \frac{K_m}{C}}{1 + \frac{C_1}{C}} \equiv \frac{k_0}{V_m} \quad (15)$$

Il suffit de connaître deux des trois paramètres pour calculer le troisième.

## 2.2. Cinétique de la nitrification et de la minéralisation dans le sol

Le modèle que nous venons de voir s'applique à la nitrification en solution où il décrit relativement bien le cinétique de l'oxydation de l'ammonium.

Lorsqu'on désire l'appliquer au sol, deux problèmes se posent :

- Comment les paramètres propres à la nitrification sont-ils modifiés lorsque substrat et bactéries se trouvent dans un milieu colloïdal?
- Comment faut-il formuler la transformation continue de l'azote organique du sol en azote ammoniacal et adjoindre au système d'équations différentielles représentant la nitrification celles qui représentent l'ammonification?

### 2.2.1. Oxydation des nitrites

En ce qui concerne les paramètres propres à l'oxydation des nitrites par *Nitrobacter* dans le sol, on dispose des observations de Rennie & Schmidt (1977):

Coefficient de croissance	0.22 jour <sup>-1</sup>
Activité spécifique	3.8 pM par cellule et par jour
Rendement	0.66 cellules par pM.

Ces observations sont fiables pour deux raisons :

- la technique utilisée: immunofluorescence pour le comptage de la souche de *Nitrobacter* qui se multipliait dans le sol ;
- la compatibilité des trois mesures expérimentales citées ci-dessus à partir des formules liant R, k et A citées plus haut.

### 2.2.2. Oxydation de l'ammonium

Comme aucune autre donnée comparable à celle de Rennie & Schmidt (1977) n'existait pour *Nitrosomonas*, on peut supposer que les paramètres propres à *Nitrosomonas* sont réduits dans le sol dans la même proportion que ceux de *Nitrobacter*.

### **2.2.3. Ammonification dans le sol**

La recherche des relations concernant la cinétique de l'ammonification dans le sol est plus complexe.

La différence entre la rapidité des cinétiques des diverses fractions de matière organique est mieux perçue si l'on exprime la constante de vitesse du premier ordre en "demi-vie" de la matière organique minéralisable, comme cela a été fait au chapitre 1 de façon globale. La valeur correspondant à la décomposition de la biomasse même correspond à une demi-vie de 3 à 4 jours. Stanford & Smith (1972) citent une demi-vie d'environ 90 jours. Richter *et al.* (1985) ont trouvé  $1.5 \times 10^{-3} \text{ jour}^{-1}$  à 9°C soit probablement 4 fois plus à 30 °C et donc une demi-vie de 115 jours environ proche de celle trouvée par Stanford & Smith pour un grand nombre de sols. Une valeur voisine avait été également trouvée par Verstraete & Voets (1976) pour une dizaine de sols limoneux. Toutefois, Mary & Rémy (1977) ont observés des demi-vies un peu plus longues (en moyenne 21 semaines).

Lorsque les auteurs considèrent des volumes de sol équivalents au mètre-hectare, ils ont à faire à une autre classe de substances azotées organiques qui se caractérise par une constante de vitesse encore plus faible. Les chiffres cités par Burns (1980) font état de 6 000 kg d'azote par m.ha avec une constante de décomposition de  $3.47 \times 10^{-2} \text{ année}^{-1}$  soit  $9.5 \times 10^{-5} \text{ jour}^{-1}$  fournissant 153 kg/ha et par an malgré une demi-vie de près de 20 ans.

Il semble donc bien qu'il existe parmi les formes d'azote organique intéressantes pour la nutrition des plantes trois catégories au moins, se différenciant par leur temps de demi-vie: la première, saisonnière et fugace avec une demi-vie de quelques jours, la seconde, probablement la plus importante au point de vue agricole, avec une demi-vie de quelques mois et la troisième avec une demi-vie de quelques années sans préjudice de l'existence d'autres formes d'azote organique encore plus stable mais d'intérêt agricole faible ou nul dont la demi-vie est de l'ordre du millénaire.

Il est clair que la quantité de matière organique présente dans le sol est au moins aussi importante que sa constante de décomposition puisque la quantité libérée au cours d'une saison de culture dépendra de la combinaison de ces deux facteurs.

### **2.2.4. Formulation de la cinétique de synthèse et de minéralisation de la matière organique**

La formulation des relations quantitatives concernant la biosynthèse et l'évaluation des paramètres qui y interviennent a été faite de la façon suivante: on a admis une relation de proportionnalité entre la vitesse de synthèse et la quantité de biomasse B présente du type :

$$\frac{dB}{dt} = kB \quad (16)$$

$k$  n'est pas une constante mais une fonction de la teneur en matière organique minéralisable pendant la période considérée.

La relation entre le taux de croissance de la biomasse  $k$  défini par l'équation (16) et la concentration en azote organique minéralisable  $N$  peut être représentée par :

$$k = \frac{K_0 N}{C_1 + N} \quad (17)$$

La cinétique de la minéralisation de l'azote organique est souvent représentée par :

$$\frac{dN}{dt} = -k_d N \quad (18)$$

ce qui est identique au modèle de Hénin (Chapitre 1).

D'autre part, la constante de décomposition de la matière organique  $k_d$  définie par l'équation (18) peut être considérée comme liée à la fois à la teneur en biomasse et à la concentration en matière organique. En admettant une relation hyperbolique pour ce processus plutôt que la relation linéaire de cette même équation, on a :

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{k_3 BN}{K_m + N} \quad (19)$$

ce qui est différent du modèle de Hénin où la vitesse de synthèse est constante.

Les équations (18) et (19) forment avec les quatre équations écrites pour *Nitrosomonas* et *Nitrobacter* un système de 6 équations pour lesquelles il est nécessaire de préciser les conditions initiales et les constantes cinétiques.

### 2.2.5. Évaluation des paramètres

Le choix des valeurs pour les quatre paramètres figurant dans les équations (18) et (19) ne saurait être arbitraire et doit non seulement permettre une description au moins semi-quantitative du processus étudié mais aussi ne pas s'écarter des observations citées par d'autres auteurs pour des mesures similaires.

Le problème se pose essentiellement pour les deux constantes de vitesse,  $k_0$ : le taux de croissance (ou la grandeur qui lui est liée, le temps de génération:  $\ln 2/k_0$ ) d'une part et d'autre part l'activité spécifique  $k_3$  laquelle s'exprimera par exemple en unités d'azote organique transformé par unité d'azote de biomasse et par jour.

Une valeur moyenne de l'activité spécifique de la microflore du sol qui semble bien établie est celle que cite Clark (1967) (soit  $0.1 \times 10^{-9}$  mg  $\text{CO}_2$  par jour et par cellule. Une activité respiratoire de  $1.1 \times 10^{-4}$  l de  $\text{CO}_2$  par bactérie viable et par jour correspond à  $0.5 \times 10^{-8}$  millimole de  $\text{CO}_2$  par cellule par jour. La numération par culture sous-estime la biomasse par un facteur qui est au minimum de 10 et le rendement de la transformation du carbone du sol en carbone du protoplasme microbien est au maximum 0.5. Dans les expériences décrites, on peut admettre que le rapport C/N de la matière azotée minéralisée est très voisin de 10. Par conséquent, l'activité métabolique du sol correspond à :

$(0.5 \times 10^{-8}) / (0.5 \times 10)$  millimoles N par cellule viable et par jour.

Si cette activité est rapportée à la quantité d'azote présente dans la biomasse calculée en admettant  $10^{-9}$  mg de matière sèche contenant 10 % d'azote pour une cellule bactérienne et que l'on tient compte du facteur de 10 pour la sous-estimation, on obtient environ 10 mg d'azote de substrat par mg d'azote de la biomasse et par jour.

L'utilisation du modèle pour le calcul de la quantité d'azote organique et de sa cinétique de décomposition implique un ajustement libre de la quantité initiale d'azote organique et un ajustement de l'activité spécifique qui respecte l'ordre de grandeur cité ci-dessus.

Le taux de multiplication de la microflore du sol est relativement peu étudié. On peut se limiter à citer les valeurs obtenues par Clarholm & Rosswall (1980) soit 39 à 66 heures ou par Gray *et al.* (1974) soit 4 à 10 jours.

Il semble donc bien que cette valeur soit de l'ordre du jour sauf lorsque des substrats très facilement décomposables tel le glucose sont ajoutés au sol, dans ce cas, Behera & Wagner (1974) ont trouvé un temps de génération de 2 heures, ce qui est proche des conditions artificielles de culture.

Enfin, les constantes de saturation  $C_1$  et  $K_m$  doivent être telles que la cinétique de décomposition de la matière organique ressemble à une cinétique du premier ordre, ce qui s'obtient en choisissant  $K_m$  suffisamment grand par rapport à la concentration initiale en matière organique. D'autre part, l'expérience montre que  $C_1$  est généralement petit devant N pour les phénomènes de croissance bactérienne. Ces deux choix sont donc motivés par des observations telles que celles qui sont rapportées au chapitre 1.

Les valeurs obtenues directement ou par analogie pour l'ensemble des paramètres nécessaires à l'opération du modèle sont reprises au tableau 3.

On remarquera la différence des valeurs des paramètres figurant aux tableaux 1 et 2 pour les mêmes processus, par exemple le taux de croissance de *Nitrosomonas* vaut  $0.2 \text{ jour}^{-1}$  dans le tableau 2 et  $1.97 \text{ jour}^{-1}$  dans le tableau 1. Répétons que ceci est dû à ce que la vitesse de croissance d'une bactérie n'est pas la même dans le sol ou dans un milieu de culture. Le modèle simplifié présenté au début de cet exposé ne s'applique donc qu'à la nitrification en solution.

**Tableau 3. Paramètres à 30°C avec leur énergie apparente d'activation**

	Notation	Valeur	Énergie d'activation (Kcal/mole)
<b>•Nitrosomonas</b>			
Taux de croissance ( $\text{jour}^{-1}$ )	$k_0$	0,20	14,1
Constante de Monod (mmole-N/l)	$C_1$	0,17	17,4
Rendement molaire de croissance ( $10^9$ cellule/mmole-N)	R	0,12	-5,6
Constante de Michaelis (mmole-N/l)	$K_m$	0,52	17,4
Constante pour l'effet du pH sur la croissance (mmole-N/l)	$K_a$	$5 \cdot 10^{-5}$	-
Constante pour l'effet du pH sur l'oxydation (mmole-N/l)	$K_b$	$1,10^{-5}$	-
<b>• Nitrobacter</b>			
Constante de croissance ( $\text{jour}^{-1}$ )	$k_0'$	0,22	8,7
Constante de Monod (mmole-N/l)	$C_1'$	0,39	21,5
Rendement molaire de croissance ( $10^9$ cellule/mmole-N)	R'	0,06	-1,1
Constante de Michaelis (mmole-N/l)	$K_m'$	0,56	19,5
Constante pour l'effet du pH sur la croissance (mmole-N/l)	$K_a'$	$1,10^{-5}$	-
Constante pour l'effet du pH sur l'oxydation (mmole-N/l)	$K_b'$	$1,10^{-4}$	-
<b>Biomasse microbienne du sol</b>			
Taux de croissance ( $\text{jour}^{-1}$ )	$k_{om}$	0,05	15,0
Constante de Monod (mmole-N/Kg sol)	$C_{1m}$	0,9	15,0
Activité spécifique (mmole-N substrat) (mmole-N biomasse $\text{jour}^{-1}$ )	$a_m$	0,3	15,0
Constante de Michaelis (mmole-N/Kg sol)	$K_{mN}$	20,0	15,0'



### 2.2.6. Formulation de l'effet du pH

On sait que l'oxydation de l'ammonium s'accompagne de la production de deux équivalents d'ion  $H^+$  par équivalent d'azote ammoniacal oxydé et que d'autre part, les bactéries de la nitrification ralentissent leur activité quand le pH diminue.

Le pH résultant de l'oxydation biologique de l'ammonium dépendra de la quantité d'acide produite et du pouvoir tampon du sol.

L'acidification du sol par l'oxydation de l'ammonium pose donc deux problèmes distincts: l'effet du pH sur l'agent biologique acidifiant et la réaction du sol à l'acidification, c'est-à-dire son pouvoir tampon.

On tient compte de l'effet du pH sur la vitesse des réactions par un formalisme usuel en cinétique enzymatique.

La croissance de *Nitrosomonas* en nombre  $n$  par oxydation de l'azote ammoniacal à une concentration  $C$  peut se représenter par :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{k_0 \cdot n \cdot C}{C_1 + C} \cdot f_a \quad (20a)$$

où l'effet du pH est pris en compte par :

$$f_a = \frac{1 + \frac{(H)_b}{K_3}}{1 + \frac{(H)}{K_a}} \quad (20b)$$

Il est usuel d'appeler  $f_a$  la fonction de Michaelis (à ne pas confondre avec l'équation cinétique du même nom).

La libération des ions  $H^+$  suite à l'oxydation de l'azote ammoniacal  $C$  se fera suivant l'équation :

$$\frac{dH}{dt} = \frac{2k_0 \cdot n \cdot C}{R(K_m + C)} \cdot f_b \quad (21)$$

où  $f_b$  est donnée par:

$$f_b = \frac{1 + \frac{(H)_b}{K_b}}{1 + \frac{(H)}{K_b}} \quad (22)$$

De même la variation de la concentration  $C$  en azote ammoniacal est donnée par la différence de sa vitesse de production par ammonification et de sa vitesse d'oxydation :

$$\frac{dC}{dt} = \left( \frac{a_m \cdot m \cdot N}{K_{mN} + N} \right) - \left( \frac{dH}{2dt} \right) \quad (23)$$

$m$  : produit  $k_3B$  de l'équation (19)

$a_m$  : activité spécifique de la biomasse

La croissance du nombre de *Nitrobacter*  $n'$  par oxydation de l'azote nitreux à la concentration  $C'$  s'écrit:

$$\frac{dn'}{dt} = \left( \frac{k_0' \cdot n' \cdot C'}{C_1 + C'} \right) \cdot f_a' \quad (24)$$

où

$$f_a' = \frac{1 + \frac{(H)_b}{K_3'}}{1 + \frac{(H)}{K_a'}} \quad (25)$$

La production de nitrate par oxydation de l'azote nitreux à la concentration  $C'$  par *Nitrobacter* en nombre  $n'$  s'exprime par:

$$\frac{d(NO_3)}{dt} = \frac{k_0' \cdot n' \cdot C'}{R' (K_m' + C')} \cdot f_b' \quad (26)$$

où

$$f_b' = \frac{1 + \frac{(H)_b}{K_b'}}{1 + \frac{(H) \cdot C'}{K_b'}} \quad (27)$$

La production du nitrite par *Nitrosomonas* et son oxydation par *Nitrobacter* s'expriment par :

$$\frac{d(C')}{dt} = \left( \frac{dH}{2dt} \right) - \left( \frac{d(NO_3)}{dt} \right) \quad (28)$$

Les fonctions  $f_a$ ,  $f_b$ ,  $f_a'$ ,  $f_b'$  représentent l'effet du pH sur la croissance des bactéries nitrifiantes et leur pouvoir oxydatif et la constante  $(H)_b$ , la concentration en ions  $H^+$  au pH (7,7) auquel les constantes  $K_a$ ,  $K_b$ ,  $K_a'$ ,  $K_b'$  sont déterminées.

Les ions  $H^+$  produits par l'équation (21) interviennent indirectement dans ces fonctions à travers une relation empirique entre le pouvoir tampon du sol et la teneur en eau.

Cette relation dont l'intérêt est capital pour les effets de la pluie acide doit être obtenue expérimentalement et la méthode doit s'approcher autant que possible des conditions naturelles de la production d'acide, ce qui n'est pas simple à obtenir.

Les données expérimentales sur le pouvoir tampon du sol nécessaires au calcul de l'effet de l'oxydation de l'ammonium sur le pH doivent tenir compte des limitations suivantes:

- On désire obtenir une estimation de l'effet tampon qu'exerce le sol sur l'acidification produite par l'oxydation de l'ammonium à des teneurs "normales" en eau du sol et non pas dans des suspensions de sol dans l'eau.
- On peut y arriver en ajoutant à un volume fixe d'acide de normalité donnée des quantités croissantes de sol. En mettant en graphique le pH en fonction du rapport sol-eau on obtient une relation suffisamment linéaire pour qu'il soit possible d'extrapoler les valeurs du pH observées à des teneurs en eau comparable à celles que l'on trouve dans la nature.

Cette méthode revient à titrer l'acide ajouté en quantité fixe par des quantités croissantes de sol plutôt que l'inverse comme il est d'usage. Son avantage réside essentiellement dans la possibilité d'extrapolation du pouvoir tampon vers une teneur en eau voisine de la capacité au champ.

### 3. RECHERCHE D'UN ALGORITHME

L'expression des résultats expérimentaux et des hypothèses concernant les relations cinétiques aboutit à un système d'équations différentielles dont la solution ne peut être obtenue par des méthodes analytiques. Il faut donc utiliser une méthode numérique. Celle qui sera utilisée est la méthode de RUNGE-KUTTA (RK) du 4ème ordre.

Toutes les méthodes RK ont en commun un algorithme de la forme :

$$y_{i+1} = y_i + h\phi(x_i, y_i, h)$$

permettant le calcul de la solution de l'équation différentielle du premier ordre :

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y)$$

Le pas d'intégration  $h$  représente l'augmentation discontinue de la variable  $x$  depuis sa valeur initiale  $x_0$  jusqu'à  $x_i = x_0 + ih$  ;  $i = 0, 1, 2, \dots, n$  ;  $h$  est la valeur de l'intervalle.

$y_i$  représente l'estimation numérique par l'algorithme indiqué de la valeur de  $y$  pour  $x = x_i$ , soit  $y(x_i)$ . L'estimation de la dérivée  $dy/dx$  est donc donnée par  $f(x_i, y_i)$ . La signification de la fonction  $\phi$  est donc une approximation de la dérivée  $f(x, y)$  dans l'intervalle  $x_i \leq x \leq x_{i+1}$ .

La dérivation de l'une ou l'autre des formules RK nécessite des manipulations algébriques d'autant plus longues que l'ordre est élevé. Les formulations du 4ème ordre s'écrivent :

$$y_{i+1} = y_i + h(ak_1 + bk_2 + ck_3 + dk_4)$$

$k_1, k_2, k_3$  et  $k_4$  sont des approximations de la valeur de la dérivée calculée dans l'intervalle  $x_i \leq x \leq x_{i+1}$ , dont on utilisera une moyenne pondérée. L'un des algorithmes du 4ème ordre a la forme :

$$y_{i+1} = y_i + \left(\frac{h}{6}\right)(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$$

ou

$$k_1 = f(x_i, y_i) \quad k_2 = f\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{1}{2}hk_1\right)$$

$$k_3 = f\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{1}{2}hk_2\right) \quad k_4 = f(x_i + h, y_i + hk_3)$$

On voit ainsi que l'on obtient  $y_{i+1}$ , en ajoutant à  $y_i$  le produit de  $h$  par une moyenne pondérée de la valeur de  $y'$  dans l'intervalle considéré.

Si au lieu d'avoir une seule équation différentielle, on en avait plusieurs, sujettes à des conditions initiales en un point commun, on appliquerait l'algorithme en parallèle à chacune des équations.

L'algorithme RK d'ordre 4 est programmé de la façon suivante en partie dans le programme principal, en partie dans la fonction RK (se reporter à l'ordinogramme, Figure 1)

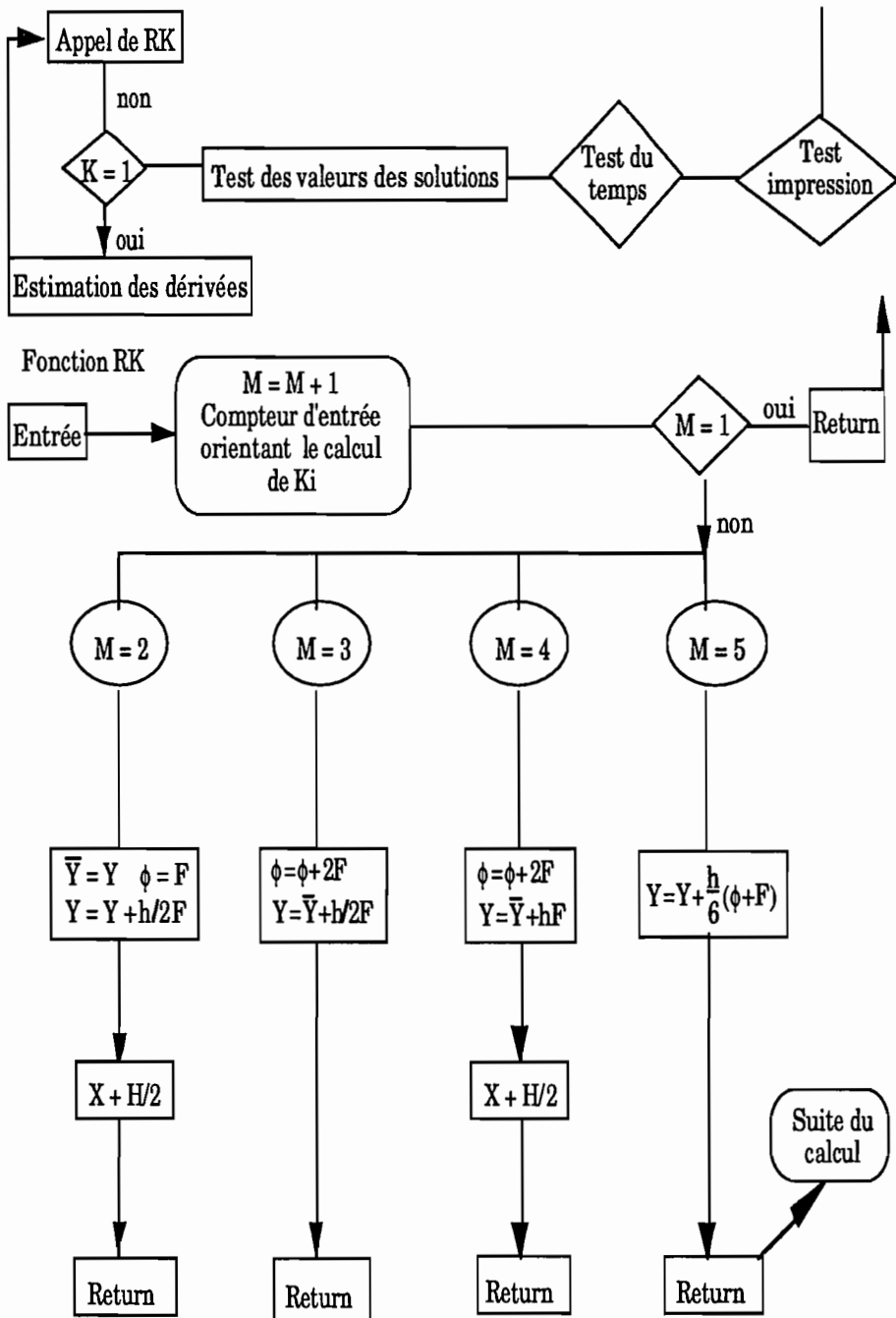
Les valeurs, que prennent les 4 fonctions au temps zéro et qui sont connues, constituent le point de départ. Pour chaque équation, il faut calculer :

$$y_{i+1} = y_i + h\phi = y_i + \left(\frac{h}{6}\right)(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$$

Le calcul est répété en parallèle autant de fois qu'il y a d'équations.

Le premier passage dans la fonction attribue une valeur 1 à la variable M. Il est suivi du retour au programme principal avec calcul des dérivées, ce qui donne les  $k_j$ , ( $j = 1, 2, 3, 4$ ) soit :

$$F_j = k_{j,1} = f_j(x_i, y_{1,i}, y_{2,i}, y_{3,i}, y_{4,i})$$



**Figure 1.** Ordinoigramme de l'algorithme de résolution du système d'équations différentielles utilisé dans le programme de modélisation de la nitrification

**Le second passage** dans la fonction augmente la valeur de  $M$  d'une unité, ce qui détermine l'endroit de la sous-routine où le calcul va pénétrer. La fonction constitue un vecteur des valeurs de  $y_j$  et le début d'un vecteur dans les termes duquel seront accumulés la somme des valeurs des  $k$ .

$$\phi_j = F_j = k_{j1}$$

On ajoute aux anciennes valeurs de  $y$  le terme  $(h/2) F_j$ , ce qui donne :

$$y_j = y_j(\text{ancien}) + \left(\frac{h}{2}\right) F_j = y_{ji} + \left(\frac{h}{2}\right) k_{j1}$$

Le temps est alors incrémenté d'un demi-pas.

Le retour au programme comprend le calcul des dérivées en utilisant les nouvelles valeurs de  $y$ , ce qui donne les  $k_{j,2}$

$$F_j = f_j(x, y_1, y_2, y_3, y_4) = f_j\left(x_1 + \frac{h}{2}, y_{1i}^* \dots\right)$$

$$\text{où } y_{1i}^* = y_{ji} + \left(\frac{1}{2}\right) h k_{ji}$$

**Le troisième passage**, orienté comme le précédent, continue l'accumulation dans la somme  $\phi$  des valeurs des  $k_j$ , avec leur coefficient de pondération ; une nouvelle valeur des  $y$  est calculée puis utilisée dans le programme pour le calcul des dérivées ce qui donne les  $k_{j,3}$ .

**Le quatrième passage** continue l'accumulation dans la somme  $\phi$ , calcule une nouvelle valeur du vecteur  $y$  des solutions suivant:

$$y_{j,i} = y_{j,i} + h k_{j3}$$

Le temps  $X$  est augmenté d'un demi-pas, ce qui termine son incrémentation ; le retour au programme principal calcule les valeurs des dérivées pour les valeurs du temps et de  $y$  telles qu'elles sont à ce moment du calcul.

**Le cinquième passage** termine le calcul de la somme qui devient :

$$\left(k_{ji} + 2k_{j2} + 2k_{j3} + k_{j4}\right) / 6$$

et qui est utilisée pour calculer le vecteur des solutions lequel est retourné au programme principal après remise à zéro de  $M$ , l'indicateur de passage dans la fonction.

Cette méthode est employée telle quelle dans le programme 1. Dans le programme 2, destiné à "tourner" pendant des périodes beaucoup plus longues, on a utilisé une méthode similaire mais au lieu d'un pas fixe, on utilise un pas variable.

#### 4. PROGRAMMATION DE LA SOLUTION

On trouvera ci-dessous deux programmes utilisant l'algorithme qui vient d'être développé. Le programme 1 se limite au cas le plus simple de la nitrification en solution d'un sel d'ammonium par une population mixte de bactéries nitrifiantes de densité connue.

Le programme 2 comprend les six équations différentielles qui sont nécessaires pour décrire à la fois la minéralisation de l'azote organique du sol et son oxydation en nitrate.

Le programme 1 en BASIC permet de calculer la nitrification en solution. Sa structure est très simple et la seule complication est l'appel à la sous-routine de solution des quatre équations différentielles, qui ont été réécrites suivant la syntaxe BASIC.

Comme le pas de temps utilisé pour l'intégration est de 0.02 jour, il est nécessaire de n'imprimer qu'une partie des données et donc de définir une fréquence d'impression telle que 50 lignes de sortie soient imprimées quelle que soit la durée de la simulation.

##### **Programme 1. Cinétique de la nitrification en solution d'un sel d'ammonium par une population mixte de bactéries nitrifiantes**

```
10 REM Modèle de la cinétique de la nitrification en solution,
11 REM utilisable pour des cultures mixtes de nitrifiants
12 REM ou bien dans des rivières, lacs ou rizières.
41 REM On dimensionne les variables utilisées dans le calcul:
42 REM Y(I): Valeurs des concentrations, F(I):Dérivées
50 DIM Y(4),F(4)
60 REM Les trois lignes qui suivent contiennent : la température
61 REM de référence puis à la ligne suivante paramètres pour Nitrosomonas en 40
62 REM puis ceux de Nitrobacter, les un et les autres à la
63 REM température de référence
70 DATA 30
80 DATA 1.97,0.17,6.24,0.52
90 DATA 1.3,0.39,3.52,0.56
100 READ TR
110 READ K5,C5,R5,M5
111 READ K6,C6,R6,M6
120 REM Les caractéristiques de température des 8
121 REM paramètres qui viennent d'être lus.
130 DATA 14100,17400,-5600,17400
```





```
540 IP = (TM/H)/50
580 PRINT ">>> entrez les conditions initiales :"
```

```
980 PRINT USING " rendement de croissance:####.##"; R2
990 PRINT USING " constante de Michaelis :####.##"; M2
1000 REM
1010 REM
1020 X=0
1030 Y(1) = NS
1040 Y(2) = N4
1050 Y(3) = NB
1060 Y(4) = N2
1120 N = 4
1130 M = 0
1140 IC = 0
1150 IT = 1
1160 PRINT
1170 PRINT " temps ammonium nitrite nitrate "
1180 PRINT
1190 GOSUB 1530
1200 GOSUB 1620
1210 IF RK < > 1 GOTO 1340
1230 REM Conditions d'arrêt de la simulation
1240 IF Y(2) < EP THEN Y(2) = EP
1250 IF Y(4) < EP THEN Y(4) = EP
1260 REM f(1) = nsdot, f(2) = cnh4d, f(3) = nbdot, f(4) = cno2d
1270 F(1) = K1 * Y(1) * Y(2) / (C1 + Y(2))
1280 F(2) = -A1 * Y(1) * Y(2) / (M1 + Y(2))
1290 F(3) = K2 * Y(3) * Y(4) / (C2 + Y(4))
1300 F(4) = - A2 * Y(3) * Y(4) / (M2 + Y(4)) - F(2)
1310 NO3 = N3 + N4 + N2 - Y(2) - Y(4)
1320 GOTO 1200
1330 REM FIN DU MODELE
1340 IC = IC + 1
1350 IF IC < > IP GOTO 1470
1360 GOSUB 1530
1370 IC = 0
1380 IT = IT + 1
1390 IF IT > 50 GOTO 1470
1460 REM CONDITION D'ARRET
1470 IF Y(2) <= EP AND Y(4) <= EP THEN 1490
1480 IF X < TM GOTO 1200
1490 GOSUB 1530
```

```
1500 PRINT "**** FIN DE SIMULATION ****"
1520 END
1530 REM ..... OUTPUT
1600 PRINT USING "#####.###";X;Y(2);Y(4);NO3
1610 RETURN
1620 REM DEBUT DE LA SOUS ROUTINE D'INTEGRATION RUNGE-KUTTA
      ORDRE 4
1630 REM VOIR CARNAHAN & AL. APPLIED NUMERICAL METHODS - WILEY
      - 1969 - PAGE 361 & SV.
1640 M = M + 1
1650 ON M GOTO 1660, 1680, 1760, 1820, 1890
1660 RK = 1
1670 RETURN
1680 FOR J = 1 TO N
1690 SY(J) = Y(J)
1700 FI(J) = F(J)
1710 Y(J) = SY(J) + .5 * H * F(J)
1720 NEXT J
1730 X = X + .5 * H
1740 RK = 1
1750 RETURN
1760 FOR J = 1 TO N
1770 FI(J) = FI(J) + 2 * F(J)
1780 Y(J) = SY(J) + 0.5 * H * F(J)
1790 NEXT J
1800 RK = 1
1810 RETURN
1820 FOR J = 1 TO N
1830 FI(J) = FI(J) + 2 * F(J)
1840 Y(J) = SY(J) + H * F(J)
1850 NEXT J
1860 X = X + .5 * H
1870 RK = 1
1880 RETURN
1890 FOR J = 1 TO N
1900 Y(J) = SY(J) + (FI(J) + F(J)) * H / 6
1905 NEXT J
1910 M = 0
1920 RK = 0
1930 RETURN
```

Un exemple de sortie de ce programme limité aux dix premières lignes est présenté dans le tableau 4.

**Tableau 4. Exemple de sortie du programme de cinétique de la nitrification en solution**

	<i>Nitrosomonas</i>	<i>Nitrobacter</i>
Paramètres à la température de référence (30°C)		
• Taux de croissance	1.97	1.3
• Constante de Monod	0.17	0.39
• Rendement molaire de la croissance	6.24	3.52
• Constante de Michaelis	0.52	0.56
Caractéristiques de température		
• Taux de croissance	14100	8700
• Constante de Monod	17400	21500
• Rendement molaire de croissance	5600	-1100
• Constante de Michaelis	17400	19500
Conditions de simulations		
• Durée maximale	15	15
• Pas d'intégration	0.02	0.02
• Fréquence d'impression	15	15
Conditions initiales choisies		
INRNS (Nombre initial )	1	1
INRNB	0.5	0.5
ICNH4	10	10
ICNO2	0.001	0.001
ICNO3	0	0
Paramètres à la température de simulation ( 20°C)		
• Taux de croissance	0.89	0.79
• Constante de Monod	0.06	0.12
• Rendement molaire de croissance	8.57	3.75
• Constante de Michaelis	0.19	0.19

Temps	NH <sub>4</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>
0.00	10.00	0.00	0.00
0.30	9.97	0.03	0.00
0.60	9.92	0.07	0.01
0.90	9.86	0.12	0.02
1.20	9.79	0.18	0.04
1.50	9.69	0.25	0.07
1.80	9.56	0.34	0.10
2.10	9.39	0.47	0.15
2.40	9.17	0.62	0.21
2.70	8.89	0.83	0.29
3.00	8.52	1.10	0.39
3.30	8.04	1.44	0.52
3.60	7.41	1.90	0.69
3.90	6.60	2.49	0.91
4.20	5.55	3.26	1.19
4.50	4.20	4.25	1.55
4.80	2.48	5.52	2.00
5.10	0.45	6.97	2.58
5.40	0.00	6.69	3.31
5.70	0.00	5.77	4.24
6.00	0.00	4.61	5.39
6.30	0.00	3.17	6.84
6.60	0.00	1.41	8.59
6.90	0.00	0.01	10.00
7.20	0.00	0.00	10.00
7.50	0.00	0.00	10.00
7.80	0.00	0.00	10.00
8.10	0.00	0.00	10.00
8.40	0.00	0.00	10.00
8.70	0.00	0.00	10.00

On voit que l'accumulation de nitrite est bien marquée dans une phase transitoire ; ceci se produira si la température de nitrification est suffisamment élevée, d'une part et , d'autre part, si le nitrite n'est pas détruit par une réaction parallèle de dénitrification catalysée par les ions  $H^+$  concurrente de l'oxydation biologique.

On trouvera un bel exemple de ce phénomène curieux dans les articles de Faurie (1972) et de Laudelout *et al.* (1977). Les conditions de température élevée et de pH suffisamment haut se trouveront souvent réunies dans les sols du Maghreb et le sujet mériterait une étude plus détaillée que ce qui a été fait dans la plaine côtière du Maroc par Laudelout *et al.* (1977).

Lorsque l'on tente de prendre en compte tous les paramètres qui régissent les processus de minéralisation de l'azote organique et de la nitrification de l'ammonium, compte tenu du pouvoir tampon du sol, le nombre de déterminations préalables nécessaires augmente considérablement.

Le programme 1 a donné des résultats satisfaisants mais au prix de déterminations complémentaires et d'estimations plus ou moins légitimes. Son (seul) mérite est probablement qu'aucune des constantes n'a été ajustée pour les besoins de la cause, à une seule exception près comme nous le verrons (Programme 2).

La technique numérique extrêmement simple qui avait été utilisée dans l'exemple précédent a été remplacée par une autre méthode dont l'avantage essentiel est la rapidité d'exécution.

Sans entrer dans les détails, il est évident que plus le pas d'intégration est petit et meilleurs seront les résultats, au prix évidemment d'un temps de calcul plus élevé.

La solution consiste à utiliser un pas d'intégration variable dont la valeur varie avec la rapidité de changement en fonction du temps des fonctions calculées.

L'estimation du pouvoir tampon du sol à la teneur en eau à laquelle s'observe la minéralisation a été faite suivant la méthode de Pham, Lambert & Laudelout (1984).

Rappelons que l'utilisation de ce programme suppose la détermination d'un ensemble de paramètres importants et sera d'autant plus nécessaire que le sol étudié diffère du limon sur lequel ont porté les études rapportées dans l'article de Laudelout (1990).

**Programme 2. Programme non conversationnel de simulation de la minéralisation et de la nitrification dans le sol**

```
100 PRINT " Programme non conversationnel "  
120 PRINT " de simulation de la minéralisation "  
130 PRINT " et de la nitrification dans le sol "  
200 DIM F(10),E(10),Y(10),SY(10),FI(10),TA(3,11)  
210 DIM TK(50),AM(50),NI(50),NA(50),BI(50),MA(50),HP(50)  
220 PRINT "Les paramètres sont valables pour la température de référence "  
221 PRINT " soit 30°C"  
230 PRINT "_____"  
240 PRINT "Unités :jour-1, ppm N pour entrées et sorties, nombre nitrifiants en  
cellules par g de sol "  
250 PRINT "Tous les calculs internes se font en millimole/L de solution de sol"  
251 PRINT "sauf pour la matière organique et la biomasse (en mM n/Kg sol sec)"  
260 PRINT "Les dimensions des paramètres correspondent aux calculs internes"  
270 PRINT "Conversion des unités avant et après calcul sur la base de la teneur en  
eau en pour-cent (Poids eau / Poids sol sec)*100 "  
280 PRINT "_____"  
290 REM Lecture des paramètres pour l'intégration et la sortie des résultats  
300 READ H,PD,TM,N  
310 REM Pas initial d'intégration (H), pas d'impression des résultats (PD)  
311 REM Durée de la simulation (TM) et nombres d'équations différentielles (N)  
320 DATA 0.1,1,24,8  
400 REM On fixe toutes les conditions initiales, temps, concentrations etc..  
405 TN = 0: REM On débute au temps zéro  
410 FOR J = 1 TO N  
420 READ YI(J)  
430 NEXT J  
440 REM Suivent les symboles des conditions initiales :  
450 REM NS :Nombre de Nitrosomonas en cellules/g de sol  
451 REM NB : Idem pour Nitrobacter  
452 REM NH4 : Concentration initiale en N ammoniacal  
453 REM NO2 : Idem azote nitreux  
454 REM NO3 : Idem azote nitrique  
455 REM MO : Azote organique minéralisable  
456 REM BIOM: Biomasse microbienne  
457 REM en ppm N (microgrammes /g )  
470 DATA 400000,50.00,310000,0,80,8,28,0  
490 REM Lecture des paramètres de la simulation  
500 READ TR  
510 REM TR est la température de référence  
520 DATA 30  
530 REM  
540 READ KQ,KS,KR,KT  
550 REM Ces paramètres traduisent l'effet du pH sur les nitrifiants  
560 DATA 5E-5,1E-5,1E-5,1E-4  
590 READ NU  
600 REM NU est le nombre de triplets de données pour la courbe tampon
```

```
601 REM Voir l'article dans Agronomie (4:63-74, 1984)
602 REM pour la mise en oeuvre de cette technique
610 DATA 11
620 REM
630 FOR J = 1 TO NU: READ TA(1,J): NEXT J
640 REM Suivent les données sur les courbes tampon
650 REM tout d'abord les incréments d'acide en mE/l
660 DATA 0,4,8,10,20,40,60,80,100,200,300
670 REM
680 FOR J = 1 TO NU: READ TA(2,J): NEXT J
690 REM Ordonnées à l'origine en pH
700 DATA 6.1,5.95,5.9,6.14,5.68,4.97,4.78,4.21,3.94,3,2
710 REM
720 FOR J = 1 TO NU: READ TA(3,J): NEXT J
730 REM Pentés en pH/teneur en eau (poids eau/poids sol)
740 DATA 0.04,-0.1,-0.3,-0.686,-1,-1.029,-1.371,-1.186,-1.128,-1.1,-1
770 READ CB
780 REM Concentration de référence en ions H+
782 DATA 0.199E-7
784 READ K1,C1,R1,M1
786 REM Ce sont les paramètres pour Nitrosomonas à 30C
788 DATA 0.5,0.17,3,0.52
790 READ K2,C2,R2,M2
792 REM Ce sont les paramètres pour Nitrobacter
794 DATA 0.22,0.39,0.06,0.56
796 READ K3,A3,C3,M3
798 REM Ce sont les paramètres pour la biomasse
800 DATA 7.7E-3,1E-4,0.9,20
802 READ Q1,Q2,Q3,Q4
804 REM Caractéristiques de température Nitrosomonas
806 REM PR NS
808 DATA 14100,17400,-5600,17400
810 READ S1,S2,S3,S4
812 REM PR NB
814 DATA 8700,21500,-1100,19500
816 READ B1,B2,B3,B4
818 REM PR BIOM
820 DATA 15000,15000,15000,15000
822 READ OO
824 REM Teneur en eau en %
826 DATA 40
828 REM Lecture de la température de simulation TD
829 READ TD
830 DATA 25
835 M = 0: REM INITIALISATION
836 PT = PD: REM Intervalle d'impression
837 IP = 0: REM PLOT COUNTER
840 AE = .001: REM Erreur absolue
842 RE = .0001: REM Erreur relative
```



```

844 DI = .0000001 * TM: REM Pas minimal
846 DM = .5 * PD: REM Pas maximal
850 PRINT "*****"
870 PRINT USING "Taux de croissance de Nitrosomonas: ####.## ";K1
872 PRINT USING "Constante de Monod pour le même: ####.## ";C1
874 PRINT USING "Rendement molaire pour le même: ####.## ";R1
876 PRINT USING "Constante de Michaelis pour le même: ####.## ";M1
878 PRINT USING "Constante pour effet pH sur la croissance: ####.## ";KQ
880 PRINT USING "Constante pour effet pH sur activité oxydative: ####.## ";KS
890 PRINT
930 PRINT USING "Taux de croissance de Nitrobacter: ####.## ";K2
940 PRINT USING "Constante de Monod pour le même: ####.## ";C2
950 PRINT USING "Rendement molaire pour le même: ####.## ";R2
960 PRINT USING "Constante de Michaelis pour le même: ####.## ";M2
970 PRINT USING "Constante pour effet pH sur la croissance: ####.## ";KR
980 PRINT USING "Constante pour effet pH sur activié oxydative: ####.## ";KT
990 PRINT
1030 PRINT USING "Taux de croissance de la biomasse: ####.## ";K3
1040 PRINT USING "Constante de Monod pour la même :####.##";C3
1050 PRINT USING "Activité spécifique de la biomasse: ####.## ";A3
1060 PRINT USING "Constante de Michaelis pour la même : ####.## ";M3
1070 PRINT
1210 PRINT "Caractéristiques de température "
1220 PRINT "_____ "
1230 PRINT "Nitrosomonas"
1240 PRINT USING "Croissance: ####.## ";Q1
1250 PRINT USING "Constante de Monod: ####.## ";Q2
1260 PRINT USING "Rendement: ####.## ";Q3
1270 PRINT USING "Constante de Michaelis : ####.## ";Q4
1280 PRINT
1290 PRINT "Nitrobacter"
1300 PRINT USING "Croissance: ####.## ";S1
1310 PRINT USING "Constante de Monod: ####.## ";S2
1320 PRINT USING "Rendement: ####.## ";S3
1330 PRINT USING "Constante de Michaelis : ####.## ";S4
1340 PRINT
1350 PRINT "Biomasse"
1360 PRINT "Croissance: ####.## ";B1
1370 PRINT USING "Activité spécifique: ####.## ";B2
1380 PRINT "Constante de Monod: ####.## ";B3
1390 PRINT "Constante de Michaelis : ####.## ";B4
1400 PRINT
1430 PRINT "Populations initiales en nitrifiants"
1440 PRINT "_____ "
1450 PRINT USING "Nitrosomonas (cellules/g sol): ####.## ";YI(1)
1460 PRINT USING "Nitrobacter (idem)   ####.##";YI(3)
1470 PRINT "_____ "
1480 PRINT USING "Teneur en eau du sol en % sur sol sec: ####.## ";OO
1490 PRINT "_____ "

```



```

1990 PRINT USING "Constante de Michaelis pour le même:###.##"; M5 ??????
2000 PRINT USING "Activité spécifique pour le même: ###.##"; L2
2010 PRINT
2020 PRINT USING "Taux de croissance de la biomasse:###.##"; K6
2030 PRINT USING "Constante de Monod pour la même: ###.##"; C6
2040 PRINT USING "Activité spécifique de la même: ###.##"; A6
2050 PRINT USING "Constante de Michaelis pour la même:###.##"; M6
2060 PRINT
2070 PRINT
2080 PRINT " Temps Ammonium Nitrite Nitrate Biomasse Mat. org. pH "
2090 PRINT
2100 REM *** Début du calcul ***
2105 FOR I = 1 TO N:Y(I) = YA(I): NEXT I
2110 X = TN
2120 TA = (OO / 100) * (Y(2) + Y(4) + Y(7)) + Y(5) + Y(6)
2130 PH = TA(2,1)
2140 REM Le programme renvoie ci-dessous tous les PD pas d'impression
2150 TT = (OO / 100) * (Y(2) + Y(4) + Y(7)) + Y(5) + Y(6)
2160 FOR K = 1 TO N
2170 E(K) = Y(K): NEXT K
2180 E(1) = E(1) * OO * 10000
2190 E(3) = E(3) * OO * 10000
2200 E(2) = E(2) * OO * .14
2210 E(4) = E(4) * OO * .14
2220 E(7) = E(7) * OO * .14
2230 E(5) = E(5) * 14
2240 E(6) = E(6) * 14
2250 IP = IP + 1
2260 IF IP > 50 THEN IP = 50: GOTO 2340
2270 TI(IP) = X
2280 AM(IP) = E(2)
2290 NI(IP) = E(4)
2300 NA(IP) = E(7)
2310 BI(IP) = E(6)
2320 MA(IP) = E(5)
2330 HP(IP) = PH
2430 PRINT USING "#####.##" ;X;E(2);E(4);E(7);E(6);E(5);PH
2440 GOSUB 6000
2450 IF RK < > 1 THEN GOTO 2600
2460 CH = EXP ( - 2.303 * PH)
2470 F1 = (1 + CB / KQ) / (1 + CH / KQ)
2480 F2 = (1 + CB / KR) / (1 + CH / KR)
2490 F3 = (1 + CB / KS) / (1 + CH / KS)
2500 F4 = (1 + CB * Y(4) / KT) / (1 + CH * Y(4) / KT)
2510 F(1) = K4 * Y(2) * Y(1) * F1 / (C4 + Y(2))
2520 F(3) = K5 * Y(3) * Y(4) * F2 / (C5 + Y(4))
2521 F(6) = K6 * Y(5) * Y(6) / (C6 + Y(5))
2522 F(5) = -A6 * Y(5) * Y(6) / (M6 + Y(5)) - F(6)
2523 F(8) = 2 * L1 * Y(2) * Y(1) * F3 / (M4 + Y(2))

```

```

2524 F(2) = (100 / OO) * A6 * Y(5) * Y(6) / (M6 + Y(5)) - F(8) / 2
2525 F(7) = L2 * Y(3) * Y(4) * F4 / (M5 + Y(4))
2526 F(4) = F(8) / 2 - F(7)
2590 GOTO 2440
2600 DH = Y(8)
2610 J = 2
2620 IF DH > TA(1,J) GOTO 2670
2630 P1 = TA(2,J - 1) + TA(3,J - 1) * (OO / 100)
2640 P2 = TA(2,J) + TA(3,J) * (OO / 100)
2650 PH = P1 + (P2 - P1) * (DH - TA(1,J - 1)) / (TA(1,J) - TA(1,J - 1))
2660 GOTO 2690
2670 J = J + 1: IF J < = NU GOTO 2620
2690 REM
2710 IF Y(4) < 0 THEN Y(4) = 0
2720 IF X > TM THEN GOTO 2780
2730 IF ABS (PT - X) / PT < = .00001 THEN PT = X + PD: GOTO 2150
2740 IF H < = PT - X GOTO 2440
2750 H = PT - X
2760 GOTO 2440
2780 PRINT "Le coefficient de multiplication de la population en nitrifiants est "
2790 PRINT USING "####.## "; Y(1) / YA(1)
2800 PRINT USING "####.## "; Y(3) / YA(3)
2810 PRINT "***** Fin des calculs *****"
2820 PRINT
2830 PRINT "Conservation de la quantité d'azote sous ses diverses formes "
2840 PRINT "A la fin du calcul on retrouve";(TT/TA) * 100;"pour-cent de la quantité
d'azote présente initialement "
2870 GOTO 7000
6000 REM Intégration à pas variable suivant Runge-Kutta-Merson
6030 M = M + 1
6040 ON M GOTO 6050,6080,6190,6250,6330,6410
6050 REM PASS1
6060 RK = 1
6070 RETURN
6080 REM PASS2
6090 FOR J = 1 TO N
6100 SY(J) = Y(J)
6110 K1(J) = H * F(J) / 3
6120 NEXT J
6130 FOR J = 1 TO N
6140 Y(J) = SY(J) + K1(J)
6150 NEXT J
6160 X=X+H/3
6170 RK = 1
6180 RETURN
6190 REM PASS 3
6200 FOR J = 1 TO N

```

```
6210 Y(J) = SY(J) + .5 * K1(J) + H * F(J) / 6
6220 NEXT J
6230 RK = 1
6240 RETURN
6250 REM PASS4
6260 FOR J = 1 TO N
6270 K3(J) = H * F(J) / 3
6280 Y(J) = SY(J) + .375 * K1(J) + 1.125 * K3(J)
6290 NEXT J
6300 X = X + H / 6.3
6310 RK = 1
6320 RETURN
6330 REM PASS 5
6340 FOR J = 1 TO N
6350 K4(J) = H * F(J) / 3
6361 Y(J) = SY(J) + 1.5 * K1(J) - 4.5 * K3(J) + 6 * K4(J)
6370 NEXT J
6380 X = X + .5 * H
6390 RK = 1
6400 RETURN
6410 REM PASS 6
6420 ET = 0
6430 FOR J = 1 TO N
6440 ER(J) = K1(J) - 4.5 * K3(J) + 4 * K4(J) - H * F(J) / 6
6450 Y(J) = Y(J) - ER(J)
6460 EZ = ABS(ER(J)) / (AE + RE * ABS(Y(J)))
6470 IF ET > = EZ GOTO 6490
6480 ET = EZ
6490 NEXT J
6500 IF ET < .03125 GOTO 6630
6510 IF ET > 1 GOTO 6550
6520 M = 0
6530 RK = 0
6540 RETURN
6550 IF H < DI GOTO 6520
6560 X = X - H
6570 H = .5 * H
6580 M = 2
6590 FOR J = 1 TO N
6600 K1(J) = .5 * K1(J)
6610 NEXT J
6620 GOTO 6130
6630 IF H > DM GOTO 6520
6640 H = 2 * H
6650 GOTO 6520
7000 END
```

## 5. VALIDATION DU MODÈLE

La validation du modèle de nitrification en solution est très simple, puisque toutes les conditions initiales peuvent être mesurées indépendamment et que la population initiale en nitrifiants est déterminée par l'ensemencement quantitatif du milieu. Certaines prédictions du modèle ont un intérêt écologique évident: si la température est élevée et si l'acidité est faible, il y aura une production en phase transitoire de nitrite dont la toxicité est connue.

La tâche est beaucoup moins facile dans le sol où l'on est obligé de tenir compte de la minéralisation d'une certaine quantité d'azote organique et de sa réorganisation dans la biomasse microbienne. En outre, le nombre de bactéries nitrifiantes ne peut guère être connu avec précision.

On trouvera des exemples de validation de cette modélisation en solution pour l'oxydation de l'ammonium et du nitrite dans les articles de Laudelout *et al.* (1976) et en ce qui concerne la nitrification dans un sol de limon dans l'article de Laudelout (1990). Comme on le verra dans ce travail, l'intérêt de cette approche consiste à évaluer, par une méthode basée sur des déterminations faites au champ, la fraction de la matière organique du sol qui est susceptible de minéralisation. Son principe consiste à mesurer le profil nitrique d'un sol au début de la période hivernale, on trouve alors à proximité de la surface l'azote minéral (essentiellement nitrique) produit en automne dans les régions tempérées, au retour des pluies dans les sols maghrébins.

À partir d'un programme simple de mouvement des nitrates, tels que ceux qui ont été décrits au chapitre 6, on calcule le profil nitrique que l'on aurait du retrouver, quelques semaines ou quelques mois après la mesure initiale en fonction de la pluviométrie qui a été mesurée. De façon très générale, on calculera une concentration inférieure à l'observation. La différence provient de la quantité qui s'est minéralisée pendant la période étudiée dans la couche superficielle du sol.

Si l'on dispose de la température moyenne du sol pendant la période, on peut faire fonctionner le modèle pendant un temps équivalent à la période. Si l'on répète l'opération en ajustant un seul paramètre, la quantité d'azote minéralisable, on peut ainsi arriver à une estimation de la capacité de minéralisation de la matière organique du sol.

## BIBLIOGRAPHIE

- Aleem M.I.H. & Alexander M. (1960) Nutrition and physiology of *Nitrobacter agilis*. *Appl. Microbiol.* 8 : 80-84
- Behera B. & Wagner G.H. (1974) Microbial growth rate in glucose amended soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 38 : 591-594.
- Belser L.W. & Schmidt E.L. (1978) Nitrification in soils in *Microbiology*, Schlessinger D. Ed. Am. Soc. Microbiol. Washington, 348-351

- Bisset K.A. & Grace J.B. (1954) The nature and relationships of autotrophic bacteria. *Symp. Soc. Gen. Microbiol.* 4 : 28-53
- Blet-Charaudeau C., Muller J. & Laudelout H. (1990) Kinetics of CO<sub>2</sub> evolution in relation to microbial biomass and temperature. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54 : 1324-1328
- Boon B. & Laudelout H. (1962) Kinetics of nitrite oxidation by *Nitrobacter winogradskyi*. *Biochem. J.* 85 : 440-447
- Burns I.G. (1980) A simple model for predicting the effects of winter leaching of residual nitrate on the nitrogen fertilizer need of spring crops. *J. Soil Sci.* 31 : 187-202
- Clarholm M. & Rosswall T. (1980) Biomass and turnover of bacteria in a forest soil and a peat. *Soil Biol. Biochem* 12 : 49-57
- Clark F.E. (1967) Bacteria in soil in "Soil Biology" Burgess A. and Raw F. eds. Academic Press
- Dessers A., Chiang C. & Laudelout H. (1970) Calorimetric determination of free energy efficiency in *Nitrobacter*. *Journal of General Microbiology* 64 : 71-76
- Dommergues Y.R., Belser L.W. & Schmidt E.L. (1978) Limiting factors for microbial growth and activity in soil. *Advances in Microbial Ecology*, (M. Alexander Ed.) Plenum Press, Vol. 2, 49-104
- Drouineau G. & Lefevre G. (1949) Première contribution à l'étude de l'azote minéralisable. *Ann. Agr.* 518-537
- Faurie G. (1972) Effet de l'apport d'argile à un sol sablo-calcaire sur la cinétique de la nitrification. *Rev. Ecol. Biol. Sol.* 9 : 439-49
- Fraps G.S. & Sterges A.J. (1939) Possible losses of nitrogen from acid soils through the decomposition of nitrites. *Soil. Sci.* 48 : 175-81
- Gray T.R.G., Hissett R. & Duxbury T. (1974) Bacterial populations of litter and soil in a deciduous woodland II. Numbers, biomass and growth rates. *Rev. Ecol. et Biol. Sol* 11 : 15-26
- Han K. & Levenspiel O. (1988) Extended Monod kinetics for substrate, product, and cell inhibition. *Biotechnology & Bioengineering* 32 : 430-437
- Keen G.A. & Prosser J.I. (1987) Interrelationship between pH and surface growth of *Nitrobacter*. *Soil Biol. Biochem.* 19 : 665-672
- Knowles G., Downing A.L. & Barrett M.J. (1965) Determination of kinetic constants for nitrifying bacteria in mixed culture, with the aid of an electronic computer. *J. Gen. Microbiol.* 38 : 263-278
- Laudelout H. (1978) Mathematical modelling of biological ammonium oxidation. *Microbiology* : 384-386
- Laudelout H. (1990) Les bases quantitatives de la production et du mouvement des nitrates. "dans Calvet R. Nitrates, Agriculture, Eau, INRA, Paris, p.139-156
- Laudelout H. & Van Tichelen L. (1960) Kinetics of the nitrite oxidation by *Nitrobacter winogradskyi*. *J. Bacteriol.* 79 : 39-42

- Laudelout H., Germain L., Chabalié P.F. & Chiang C.N. (1977) Computer simulation of loss of fertilizer nitrogen through chemical decomposition of nitrite. *J. Soil Sci.* 28 : 329-339
- Laudelout H., Lambert R. & Pham M.L. (1976) Influence du pH et de la pression partielle d'oxygène sur la nitrification. *Ann. Microbiol.* 172A : 367-382
- Laudelout H., Lambert R., Fripiat J.L. & Pham M.L. (1974) Effet de la température sur la vitesse d'oxydation de l'ammonium en nitrate par des cultures mixtes de nitrifiants. *Ann. Microbiol.* 125B: 75-84
- Laudelout H., Lambert R. & Pham M.L. (1974) Influence du pH et de la pression partielle d'oxygène sur la nitrification. *Ann. Microbiol.* 127A : 367-382
- Leggett D.C. & Iskandar I.K. (1981) Evaluation of a nitrification model in "Modeling waste water renovation". I.K. Iskandar ed. Chap. 12: 313-358. New York Wiley
- Longmuir I.S. (1954) Respiration rate of bacteria as a function of oxygen concentration. *Biochem. J.* 7 : 81-87
- Luong J.H. (1987) Generalization of Monod kinetics for analysis of growth data with substrate inhibition. *Biotechnology & Bioengineering* 29 : 242-248
- Mary B. & Remy J.C. (1977) Essai d'appréciation de la capacité de minéralisation de l'azote des sols de grande culture. I. Signification des cinétiques de minéralisation de la matière organique humifiée. *Ann. Agron.* 30:513-527
- Monod J. (1942) Recherches sur la croissance des cultures bactériennes. Paris, Herman & Cie. 210p
- Morrill L.G. & Dawson J.E. (1962) Growth rates of nitrifying chemoautotrophs in soil. *J. Bacteriol.* 83 : 205-206
- Pham M.L., Lambert R. & Laudelout H. (1984) Estimation de la valeur fertilisante azotée du lisier par simulation numérique. *Agronomie* 4(1) : 63-74
- Rennie R.J. & Schmidt E.L. (1977) Autecological and kinetic analysis of competition between strains of *Nitrobacter* in soil. *Ecol. Bull.* (Stockholm) 25
- Richter J., Nordmayer R. & Kersebaum K.C. (1985) Simulation of nitrogen cycle in loess soils in the winter half-year: comparison between field measurements and simulation. *Plant and Soil* 83 : 419-431
- Roques H., Yue S., Saipanich S. & Capdeville B. (1982) Faut-il abandonner le formalisme de Monod pour la modélisation des processus de dépollution par voie biologique? *Water Res.* 16 : 839-847
- Schobert & Engel (1964) Das Verhalten der nitrifizierenden Bakterien. *Arch. Mikrob.* 48 : 393-400
- Soubies L., Gadet E. & Maury P. (1952) Migration hivernale de l'azote nitrique dans un sol limoneux de la région toulousaine. *Ann. Agron.* 111 : 365-383
- Stanford G. & Smith S.J. (1972) Nitrogen mineralization potential of soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 36 : 465-472
- Verstraete W. & Voets J. P. (1976) Nitrogen mineralization tests and potential in relation to soil management. *Pédologie* 26 : 15-26



## CHAPITRE 8

## ÉLÉMENTS DE GÉOSTATISTIQUE

C. GASCUEL-ODOUX, P. BOIVIN &amp; C. WALTER

## 1. INTRODUCTION

Au sens large, la géostatistique regroupe l'ensemble des méthodes statistiques adaptées au traitement des données géographiques. Dans un sens plus restreint, retenu ici, la géostatistique fait référence à la théorie des variables régionalisées, développée par Matheron (1965) dans le but d'estimer au mieux les caractéristiques des gisements miniers et de connaître la variance de ces estimations. Cette théorie a été appliquée, empiriquement et dans le même temps, par Krige (1966), également dans le domaine des sciences minières. Elle s'utilise actuellement dans toutes les sciences de la terre, où se pose le problème de l'analyse de données spatiales: la géologie, l'hydrogéologie, la science du sol, l'océanographie... Elle fournit des outils statistiques pour décrire la variabilité spatiale, estimer une variable sur des points ou des domaines, calculer la variance de ces estimations, à partir de mesures ponctuelles ou de supports variés.

L'étude de la variabilité spatiale des caractéristiques physiques des sols s'est surtout développée à l'instigation de Nielsen *et al.* (1973). Depuis, de très nombreux articles ont traité de la géostatistique et illustré son application en science du sol. On s'y reportera pour de plus amples développements.

Citons, en se limitant à quelques-uns portant sur les applications à la science du sol, les articles et ouvrages très pédagogiques de Burgess & Webster (1980a; 1980b), Burgess *et al.* (1981), Oliver (1987), Oliver & Webster (1991), Webster & Burgess (1980), Webster (1985), Webster & Oliver (1990), les thèses de Stein (1991), Bregt (1992); en français, les articles de synthèse de Vauclin (1982), Gascuel-Odoux (1987), Goulard *et al.* (1987), les thèses de Gascuel-Odoux (1984), Wackernagel (1985), Voltz (1986), Munoz-Pardo (1987), Boivin (1990), Walter (1990).

Différents domaines de la science du sol sont concernés par l'utilisation de la géostatistique. En voici deux exemples:

- les modèles thématiques prédictifs du fonctionnement, du comportement ou des potentialités agronomiques du sol sont développés à partir d'une

- description des variations spatiales des caractéristiques physiques et chimiques du sol, en relation avec la carte pédologique ;
- la modélisation stochastique des transferts de l'eau rend compte de la variabilité spatiale du fonctionnement hydrique des sols ; cette modélisation nécessite que l'on définisse préalablement les caractéristiques statistiques des variables d'entrée.

Dans ces deux exemples, la géostatistique est utilisée pour estimer une propriété dans l'espace géographique, cartographier cette propriété, calculer des variances d'estimation, établir ou utiliser des relations spatiales entre variables.

L'étymologie du terme géostatistique fait référence à l'utilisation de concepts statistiques adaptés au traitement de données géoréférencées. Cependant de nombreuses autres méthodes statistiques sont couramment utilisées (Cressie 1991; Webster & Oliver 1990), soit pour analyser la variabilité spatiale, soit pour effectuer des estimations spatiales. Ainsi les méthodes de classification et de l'analyse de variance peuvent contribuer à analyser la variabilité spatiale; ces méthodes ne prennent pas en compte les auto-corrélations spatiales mais peuvent être rigoureusement mises en œuvre dans le cas de données aléatoirement échantillonnées. De nombreux résultats ont ainsi été acquis. Pour effectuer des estimations spatiales, la méthode de Thiessen, celle des moindres carrés ou celle des splines sont couramment utilisées pour cartographier une propriété donnée à partir de données ponctuelles; ces méthodes d'estimation peuvent être choisies de façon satisfaisante, en particulier dans le cas où il n'y a pas d'auto-corrélations spatiales ou que celles-ci s'avèrent trop complexes à modéliser.

Parmi les nombreux outils de la géostatistique, deux sont particulièrement bien connus et utilisés en science du sol. Le premier est le variogramme qui permet l'analyse des auto-corrélations spatiales ; on parle en général d'analyse de la structure spatiale. Le second est le krigeage, qui permet l'estimation spatiale et est utilisé en particulier pour cartographier une propriété et sa variance d'estimation. Ce chapitre abordera successivement ces deux aspects, donnant pour chacun d'eux quelques notions théoriques d'initiation à la géostatistique, les principaux calculs proposés lors de sa mise en œuvre informatique, et quelques conseils d'utilisation.

## **2. STRUCTURE SPATIALE**

Il est évident qu'il faut concevoir *a priori* l'échantillonnage et la méthode de mesure en fonction des résultats recherchés : s'assurer, par exemple, d'un nombre et d'une proximité suffisants des données pour l'analyse des auto-corrélations spatiales à l'échelle désirée. À défaut, il est opportun de prendre

en considération *a posteriori* l'origine des données à analyser. Les choix liés à l'échantillonnage, tels que le nombre de mesures, la localisation de ces mesures, la surface et l'homogénéité du site d'étude, ont une influence sur les résultats. Le choix du volume de la mesure et la technique de mesure sont également à prendre en compte. Toute information à ces différents niveaux permettra à la fois de traiter les données aussi judicieusement que possible, de mieux comprendre l'origine de la variance des estimations, -variance analytique, échelle de la variabilité spatiale- et de raisonner l'interprétation et l'extrapolation des résultats. On se reportera également aux ouvrages généraux cités ci-dessus pour ces différents aspects.

## 2.1. Notion de structure spatiale

En géostatistique, les variables analysées sont considérées comme des variables régionalisées, c'est-à-dire qu'elles présentent simultanément un aspect aléatoire et un aspect structuré. On cherche en premier lieu à caractériser cette "régionalisation" ou structure spatiale.

La figure 1 illustre schématiquement cette notion ; un même jeu de 14 valeurs est attribué aux 14 points, régulièrement espacés, de trois transects :

- dans le premier cas, cette attribution semble purement aléatoire ;
- dans le second cas, celle-ci est franchement structurée ;
- le troisième cas apparaît comme intermédiaire entre les deux premiers.

Comment caractériser la structure spatiale dans ces trois cas pour lesquels la moyenne et la variance sont les mêmes puisque estimées à partir des 14 mêmes valeurs ?

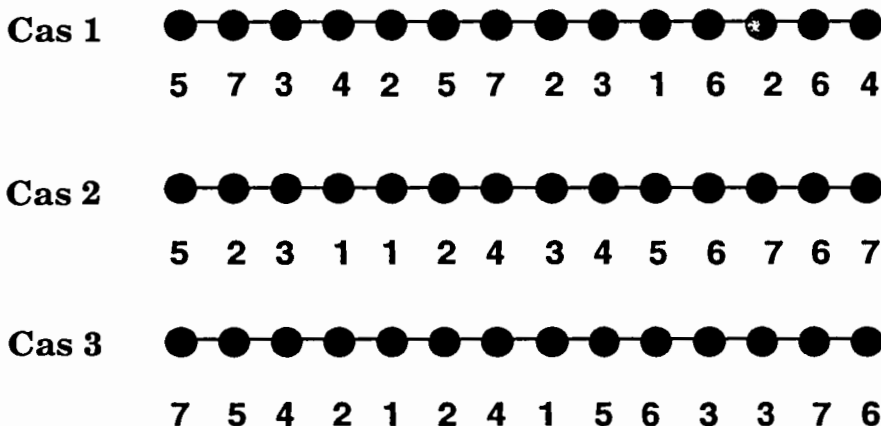


Figure 1. Trois cas de répartition spatiale de 14 valeurs données sur un transect régulièrement échantillonné

Considérons un seul de ces trois cas : en fait, la répartition spatiale de ces 14 valeurs n'est considérée que comme une des réalisations possibles du phénomène aléatoire à étudier. L'hypothèse faite, appelée hypothèse d'ergodicité, est que cette unique réalisation suffit pour analyser l'ensemble des réalisations possibles du phénomène aléatoire considéré. L'intérêt de l'approche probabiliste est de permettre l'utilisation de la théorie des fonctions aléatoires. Pour analyser la structure spatiale, ce n'est donc pas la valeur mesurée -réalisation d'une variable aléatoire- en un certain nombre de points qui nous intéresse ; c'est la répartition spatiale d'un ensemble de valeurs sur un ensemble de points.

Partons du cas le plus simple qui soit : à deux points de coordonnées géographiques  $x_i$  et  $x_j$  sont associés deux valeurs  $z(x_i)$  et  $z(x_j)$ , observations ou mesures d'une grandeur donnée. Pour comparer ces deux valeurs, on pourrait envisager diverses mesures : la différence algébrique, la valeur absolue de cette différence... On préfère utiliser la mesure statistique de la variance entre ces deux valeurs, de moyenne notée  $z_m$ , et qui est :

$$s^2 = (z(x_i) - z_m)^2 + (z(x_j) - z_m)^2 = \frac{1}{2} (z(x_i) - z(x_j))^2 \quad (1)$$

notée également ( $h =$  distance séparant  $x_i$  et  $x_j$ ) :

$$s^2(h) = \frac{1}{2} (z(x_i) - z(x_i + h))^2 \quad (2)$$

Généralisons ce cas à un ensemble de  $m$  couples de points distants de  $h$ . Sous certaines conditions statistiques de stationnarité, que l'on développera ultérieurement, la variance moyenne des écarts entre les couples de points est alors :

$$s^2(h) = \left( \frac{1}{2} m_j \right) \sum_{i=1}^{m_j} (z(x_i) - z(x_i + h))^2 \quad (3)$$

$s^2(h)$  est appelée "semi-variance"; elle rend compte de la ressemblance entre les deux valeurs des couples de points distants de  $h$ .

Ce calcul de variance peut être effectué pour différentes valeurs de  $h$ , notées  $h_j$ ; on considérera alors les différents ensembles de  $m_j$  couples de points pour lesquels la distance entre les deux points du couple sera  $h_j$ . Les semi-variances  $s^2(h_j)$  sont calculées sur chaque ensemble de couples de points. On imagine facilement que les semi-variances vont en général croître lorsque  $h_j$  s'accroît, indiquant par là que, statistiquement, les deux points du couple sont de plus en plus dissemblables lorsqu'ils sont plus éloignés l'un de l'autre. La forme de cet accroissement rend compte de la structure spatiale du phénomène.

À titre d'exemple, les calculs successifs de  $s^2(a)$ ,  $s^2(2a)$ ,  $a$  étant la distance entre deux points consécutifs et dans le troisième cas de la figure 1, donne :

$$s^2(a) = 1/2 * 1/13 [(7-5)^2 + (5-4)^2 + (4-2)^2 + (2-1)^2 + (1-2)^2 + (2-4)^2 + (4-1)^2 + (1-5)^2 + (5-6)^2 + (6-3)^2 + (3-3)^2 + (3-7)^2 + (6-7)^2] \\ = 1/2 * 1/13 [4+1+4+1+1+4+9+16+1+9+0+16+1] = 2,577$$

$$s^2(2a) = 1/2 * 1/12 [(7-4)^2 + (5-2)^2 + (4-1)^2 + (2-2)^2 + (1-4)^2 + (2-1)^2 + (4-5)^2 + (1-6)^2 + (5-3)^2 + (6-3)^2 + (3-7)^2 + (3-6)^2] \\ = 1/2 * 1/12 [9+9+9+0+9+1+1+25+4+9+16+9] = 4,208$$

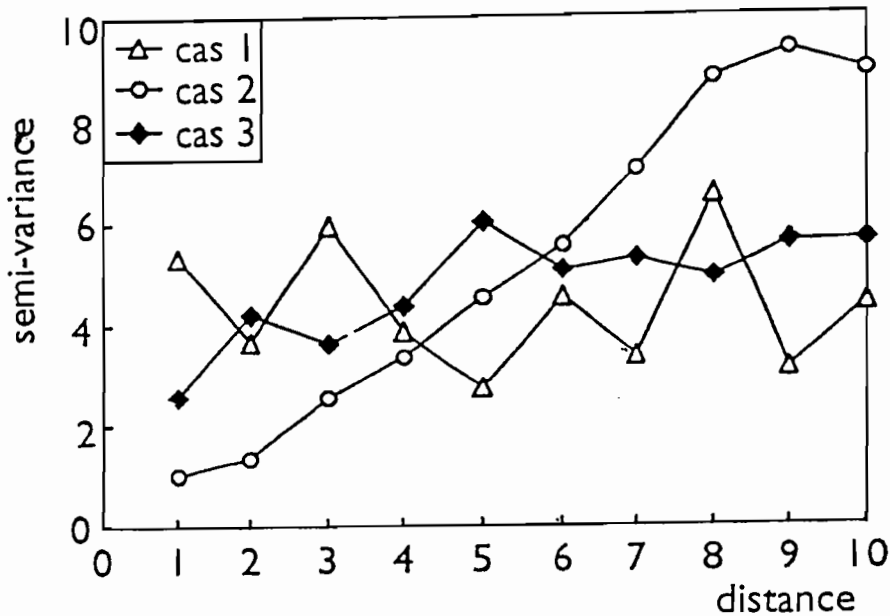


Figure 2. Calcul des semi-variances pour les trois cas de la figure 1

Les graphes des semi-variances en fonction de la distance entre les couples de points montrent à partir de l'exemple précédent (Figure 2):

- des semi-variances constantes dans le premier cas, en relation avec une répartition aléatoire des données ;
- des semi-variances croissantes dans le second cas, marquant une organisation des données à l'échelle du transect ;
- dans le troisième cas, on observe, à partir d'une distance égale à environ 5 pas, un palier autour duquel la semi-variance se stabilise, indiquant l'indépendance des données à partir de cette distance.

Ces graphes illustrent ainsi les calculs effectués ; cependant, l'interprétation doit rester limitée, vu le faible nombre de couples de points, nombre de plus décroissant en fonction de la distance entre les couples de points.

Illustrons ce calcul des semi-variances sur un autre exemple, issu de la thèse de Walter (1990). 30 points sont aléatoirement positionnés sur les différentes plages cartographiques de quelques unités pédologiques ; pour chacun de ces points, 3 autres points voisins sont choisis dans la même plage cartographique, suivant trois valeurs de  $h_j$ , à respectivement 10, 25 et 100 mètres. Différentes observations sont faites. Pour chacune d'elles et pour chacune des trois valeurs de  $h_j$  les semi-variances sont calculées ; elles correspondent à différentes échelles de variabilité à l'intérieur de la plage cartographique. Elles sont comparées à celles calculées sur l'ensemble des points des différentes plages cartographiques, correspondant cette fois à la variabilité sur l'ensemble de l'unité pédologique. Pour la variable épaisseur du sol, le graphe des semi-variances en fonction des valeurs de  $h_j$  (Figure 3) montre ainsi la contribution des différentes échelles d'espace à la variance totale.

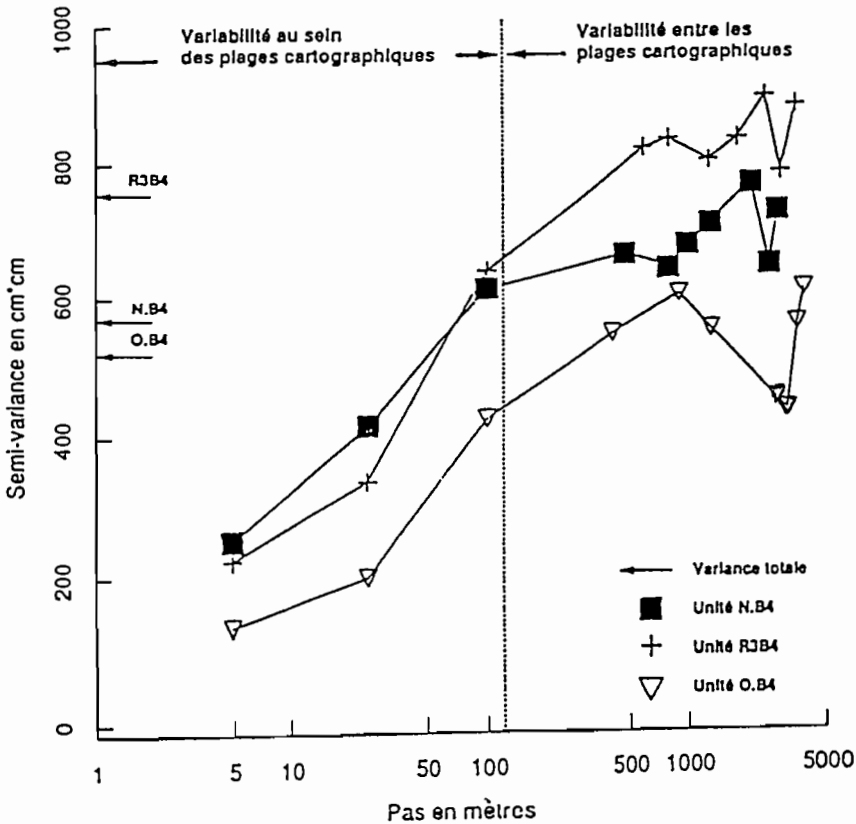


Figure 3. Graphe des semi-variances en fonction de la distance entre les points; cas de la profondeur du sol sur trois unités cartographiques (d'après Walter, 1990)

La variabilité spatiale n'est pas négligeable même à quelques mètres de distance ; pour l'unité N.B4, elle se situe en majeure partie, voire quasiment totalement au sein même de la plage cartographique, pour des points distants d'une centaine de mètres.

Cet exemple montre que l'étude des variations de la semi-variance en fonction de la distance entre les points de mesure permet l'analyse de la structure spatiale.

## 2.2. Hypothèses

En géostatistique, et dans le cas du krigeage ordinaire, on se place dans le cadre de l'hypothèse intrinsèque, hypothèse de stationnarité d'ordre 2 sur les accroissements, c'est-à-dire sur les différences  $[Z(x)-Z(x+h)]$ , soit :

- d'une part, l'espérance des accroissements ne dépend pas de  $x$ :

$$E[Z(x+h) - Z(x)] = 0 \quad \text{quel que soient } x \text{ et } h \quad (4)$$

- d'autre part, les accroissements ont une variance finie, liée à  $h$  et indépendante de  $x$  :

$$\text{VAR}[Z(x) - Z(x+h)] = 2\gamma(h) \quad (5)$$

La fonction  $\gamma(h)$  est appelée variogramme.

Tenant compte de (4), l'équation (5) devient :

$$2\gamma(h) = E\left\{[Z(x) - Z(x+h)]^2\right\} \quad (6)$$

Dans le cas d'un échantillonnage systématique et en une dimension, lorsque l'hypothèse intrinsèque est vérifiée, le variogramme  $\gamma(h)$  est estimé sans biais par le calcul de la semi-variance (équation 3).

Par ailleurs, on démontre que le variogramme est de plus lié à la covariance  $K$ , lorsque la variance de  $Z(x)$  est finie, par la formule :

$$\gamma(h) = K(0) - K(h) \quad (7)$$

De façon à respecter au mieux l'hypothèse intrinsèque qui permet d'estimer la structure spatiale à partir du seul variogramme, on aura intérêt à positionner les points de mesure sur une zone *a priori* homogène, ou à traiter les données par groupes homogènes, c'est-à-dire en tenant compte des discontinuités majeures et connues de la zone d'étude : limites pédologiques, limites d'aménagement, délimitations agronomiques, en fonction des variables choisies.

Si l'hypothèse intrinsèque n'est pas respectée, il existe une gamme de sous hypothèses moins contraignantes ; ces hypothèses nécessitent cependant toujours une continuité spatiale des données. Citons trois cas :

- 1. L'hypothèse intrinsèque n'est respectée que localement ; le variogramme ne sera alors estimé et utilisé que pour des petites valeurs de  $h_j$ .
- 2. L'hypothèse d'une tendance générale:  $E(Z(x))$  n'est plus constante mais dépend de  $x$  et est notée  $m(x)$ ; on peut cependant modéliser de façon satisfaisante cette tendance ou dérive par une fonction  $m^*(x)$  ; on peut alors analyser la structure spatiale d'une nouvelle variable  $(Z(x) - m^*(x))$  ; on démontre cependant que l'estimation du variogramme est alors biaisée, en relation avec l'écart entre le modèle de dérive  $m^*(x)$  et  $m(x)$ .
- 3. L'hypothèse d'une tendance locale :  $E(Z(x))$  dépend de  $x$ , mais ne peut être modélisée que localement ; la notion de covariance généralisée est alors utilisée (Webster & Burgess, 1980).

Ces hypothèses requièrent cependant un nombre beaucoup plus grand de données et une analyse géostatistique détaillée pour estimer les différents termes cités : dérive, tendance locale et covariance généralisée ; elles sont la rançon d'hypothèses moins contraignantes.

### 2.3. Estimation du variogramme

Comme on l'a vu précédemment dans le cas d'un échantillonnage systématique sur un transect, le variogramme est estimé pour chaque pas  $h_j$  par l'équation (3).

Dans le cas général d'un échantillonnage aléatoire en 2 ou 3 dimensions, l'estimation du variogramme se fait en regroupant les couples de points dans différentes classes, en fonction de la distance entre les deux points du couple. Dans la pratique, on choisit un pas de calcul  $a$  ; les couples de points distants de moins de  $a/2$  vont dans une première classe, ceux entre  $a/2$  et  $3a/2$  dans une seconde classe, ceux entre  $3a/2$  et  $5a/2$  dans une troisième ... de sorte que tous les couples de points soient répartis dans une succession de  $n$  intervalles  $[na-a/2, na+a/2]$  centrés sur des valeurs multiples de  $a$ . La distance  $h_j$  est la distance moyenne de l'ensemble des couples  $m_j$  de la classe considérée. Les valeurs  $\gamma(h_j)$  sont calculées sur chaque classe.

À ce variogramme dit moyen parce qu'il ne différencie pas l'orientation des couples de points, on oppose les variogrammes dits directionnels, calculés à partir des couples de points répartis, en plus des classes de distance, dans différentes classes de directions en fonction de l'orientation du vecteur  $h$ .



Dans la pratique, on ajoute au choix du pas de distance, le choix d'un pas d'angle et on répartit les couples en différentes classes selon ces deux critères. Ces calculs sont indispensables pour analyser l'anisotropie des données ; le terme d'anisotropie fait référence à la présence de structures différentes suivant les différentes directions du plan. Le traitement de l'anisotropie nécessite un plus grand nombre d'échantillons, en relation avec une répartition des couples de points dans un plus grand nombre de classes.

Dans le cas de plusieurs variables, le calcul du variogramme croisé permet d'analyser les relations spatiales entre les variables prises deux à deux. Le variogramme croisé est défini pour deux variables  $Z_1$  et  $Z_2$  par :

$$\gamma_{12}(h) = E\{[Z_1(x) - Z_1(x+h)][Z_2(x) - Z_2(x+h)]\} \quad (8)$$

Un estimateur non biaisé du variogramme croisé, dans le cas de l'hypothèse intrinsèque, est donné par l'équation (9); il est calculé de façon discrète pour des pas  $h_j$  choisis :

$$\gamma_{12}(h_j) = (1/2m_j) \sum_{i=1}^{m_j} [z_1(x_i) - z_1(x_i+h)] [z_2(x_i) - z_2(x_i+h)] \quad (9)$$

Dans la pratique, le choix de  $N$  points permet de former  $N \cdot (N-1)/2$  couples de points à partir desquels on calcule le variogramme. La répartition de ces couples dans les différentes classes est effectuée suivant le choix du pas de calcul du variogramme. Il s'avère difficile de calculer un intervalle de confiance des semi-variances (Mc Bratney & Webster, 1986), c'est pourquoi quelques règles empiriques peuvent être édictées de façon à disposer d'une estimation statistiquement fiable ; il faut approximativement :

- un nombre de classes de l'ordre de 15 ou 20 ;
- un nombre de couples par classe supérieur à 50 voire 80 ;
- une distance maximale  $h_{max}$  de l'ordre de  $L/2$ ,  $L$  étant l'éloignement maximal entre les couples de points ; en effet, pour des distances supérieures à  $L/2$ , tous les points ne participent plus au calcul du variogramme, en commençant par ceux du centre du domaine échantillonné ;
- un minimum de 100 points de données pour un cas isotrope, 400 pour un cas anisotrope, de façon à pouvoir analyser les variogrammes directionnels et ajuster fidèlement un modèle d'anisotropie.

#### 2.4. Mise en œuvre informatique de l'estimation du variogramme

Les algorithmes de calcul des variogrammes et des variogrammes croisés sont exposés par ailleurs, en particulier par Journel & Huijbregt (1978) ; leur programmation est développée dans de nombreux logiciels dont nous discuterons ici de l'utilisation. Nous choisirons en particulier l'exemple de

GEOSTAT-PC (Boivin, 1990) pour illustrer les calculs ; c'est en effet un logiciel facile à utiliser, alliant l'avantage et l'inconvénient de ne présenter que les options les plus courantes des calculs géostatistiques. Nous discuterons des choix faits dans quelques autres logiciels plus sophistiqués et plus complets :

- BLUEPACK (Delfiner *et al.*, 1980).
- GEO-EAS (Englund & Sparks, 1988)
- GEOPACK (Yates & Yates, 1989)

Cette liste n'est pas évidemment exhaustive, de nombreux autres laboratoires de recherche ayant également développé leur propre logiciel.

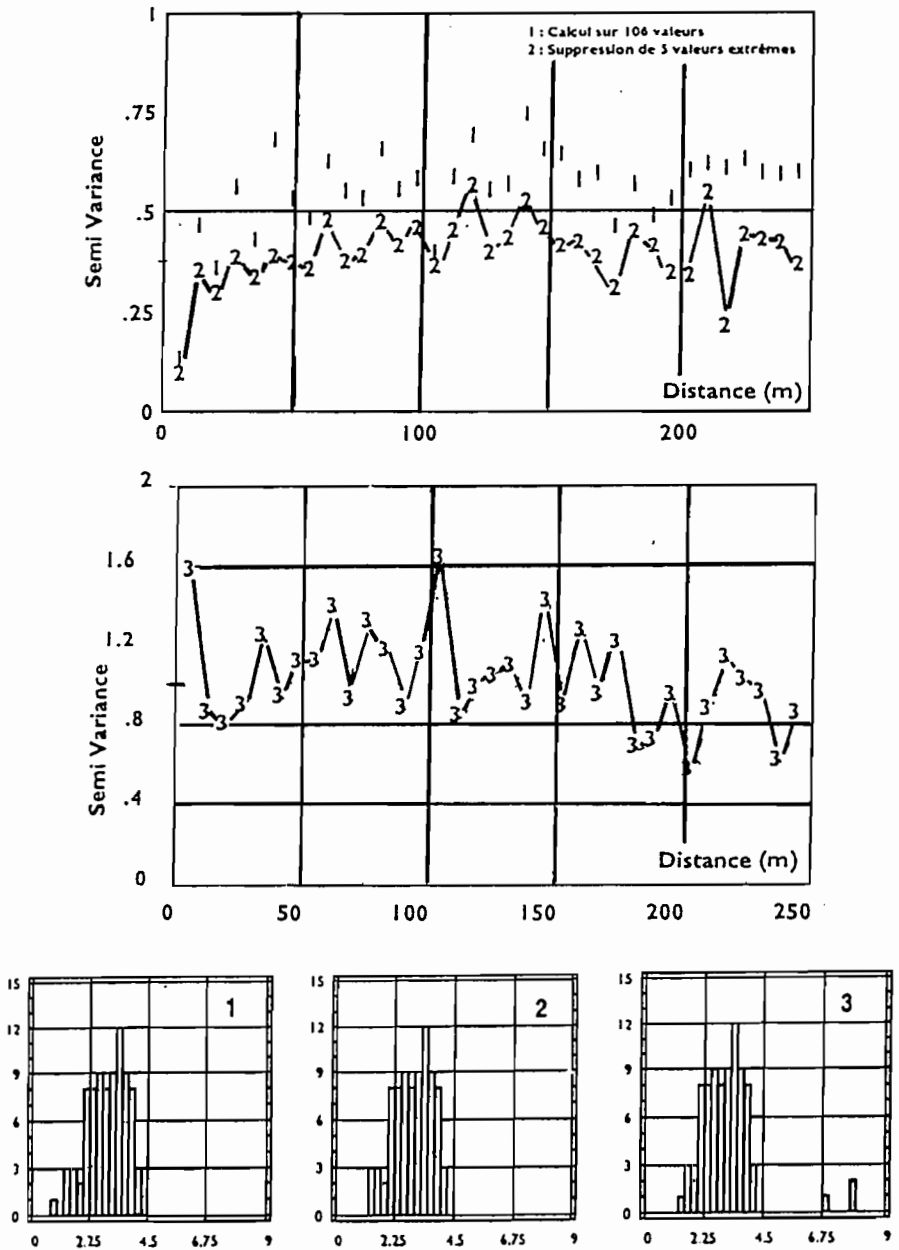
En premier lieu, l'utilisation de modules statistiques développés par ailleurs (GEOSTAT-PC) ou internes aux logiciels (GEOPACK, GEO-EAS) est conseillée pour estimer les principales caractéristiques statistiques de la population, à partir de l'échantillon analysé, en particulier : distribution statistique, estimation de la moyenne, de la variance de la population, estimations qui interviennent dans le choix et l'interprétation des traitements géostatistiques.

L'objectif des logiciels est bien sûr d'estimer le variogramme ; ils fournissent tous les valeurs et le graphe associé de  $\gamma(h_j)$  en fonction de  $h_j$ . Le nombre de couples de points  $m_j$ , à partir duquel le calcul est effectué à chaque pas, est mentionné. Les programmes proposent des fonctions permettant à l'utilisateur de tester la fiabilité de cette estimation. C'est dans ces choix que se distinguent les programmes, en particulier à deux niveaux :

- 1. S'assurer que cette estimation est bien celle du phénomène global, et non biaisée par quelques données "douteuses".
- 2. Permettre une convivialité dans les calculs.

Les fonctions (• 1 § 2.4.) permettant l'analyse du poids des données dans l'estimation du variogramme sont de plusieurs types :

- la sélection des données ne retenant, pour le calcul du variogramme, que les valeurs  $Z(x_j)$  comprises entre des extrema fixés par l'utilisateur (GEOSTAT-PC) ; ceci permet de tester l'influence des valeurs extrêmes, souvent sujette à caution (erreur de mesure, anomalies ponctuelles), sur la structure générale du phénomène analysé (Figure 4) ;
- l'analyse statistique des accroissements sur chacune des classes du variogramme (Géo-EAS) ; elle comporte notamment l'analyse des valeurs  $Z(x_j+h)$  en fonction de  $Z(x_j)$ , l'histogramme des valeurs de  $(Z(x_j) - Z(x_j+h))^2$ , l'estimation de la moyenne, de la médiane, des inter-quartiles inférieurs et supérieurs ; ces résultats permettent de repérer des anomalies locales, valeurs pouvant biaiser l'estimation du variogramme ;



**Figure 4. Histogrammes et variogrammes de la conductivité hydraulique à saturation sur le site de Katouré (Sénégal)**

Différents jeux de données : (1) 106 données ; (2) suppression de 5 extrema ; (3) ajout de 2 valeurs interprétées comme des anomalies locales (d'après Boivin, 1990)

- la sélection des classes vise à différencier graphiquement, voire à éliminer les valeurs  $\gamma(h_j)$  calculées à partir d'un trop petit nombre de couples de points ; un seuil peut être fixé par l'utilisateur (GEOSTAT-PC, BLUEPACK propose par défaut une valeur fixée à 50) ;
- la sélection des couples proches des centres de classes est effectuée en réduisant la largeur de l'intervalle des classes de calcul du variogramme ; celle-ci est de façon standard de  $[h_j - \Delta h/2, h_j + \Delta h/2]$  ; sa réduction (Géo-EAS, BLUEPACK) permet une estimation plus précise des valeurs de  $\gamma(h_j)$  lorsque le nombre de points est suffisant pour le permettre.

La figure 4 illustre, sur un exemple, l'influence de quelques valeurs sur l'estimation du variogramme. 106 mesures *in situ* de la conductivité hydraulique à saturation sont utilisées (Boivin, 1990). Les histogrammes et les variogrammes calculés avec un pas de 7,5 mètres et normés par la variance sont présentés dans trois cas :

- sur l'ensemble des données ;
- en ôtant les cinq extrema ;
- en ajoutant deux autres valeurs, jugées non représentatives du phénomène, fortes valeurs de conductivités hydrauliques, sans doute liées à la macroporosité biologique et interprétées comme des anomalies locales.

La suppression des extrema affecte légèrement la valeur de la variance mais modifie peu la forme du variogramme. La structure semble donc bien établie sur l'ensemble des données. L'ajout des 2 points jugés non représentatifs conduit à un variogramme plat, correspondant à une variable non structurée. Cet exemple illustre à la fois l'influence du jeu de données, le rôle de l'utilisateur dans l'interprétation des observations et l'intérêt de recourir à des outils statistiques pour mettre en évidence le poids relatif de quelques observations dans l'estimation du variogramme, pour des jeux de données moins faciles à analyser que celui-ci.

L'analyse de la structure spatiale (•2 §. 2.4.) doit être particulièrement minutieuse au voisinage de 0. Ceci nécessite une bonne convivialité des programmes pour changer facilement le pas de calcul du variogramme moyen et s'assurer de sa robustesse au voisinage de l'origine. Pour le traitement de l'anisotropie, les facilités de calculs des variogrammes directionnels suivant les directions choisies par l'utilisateur, l'ajustement d'une dérive polynomiale de différents degrés, le calcul de la précision de cet ajustement, le calcul du variogramme des résidus sont autant d'éléments intéressants pour étudier l'anisotropie d'un phénomène. Le calcul des variogrammes croisés (GEOPACK) permet en outre d'analyser les relations spatiales entre variables.

La figure 5 montre, sur le même exemple que précédemment, l'aspect du variogramme brut estimé avec un pas de 7,5 mètres puis un pas de 15

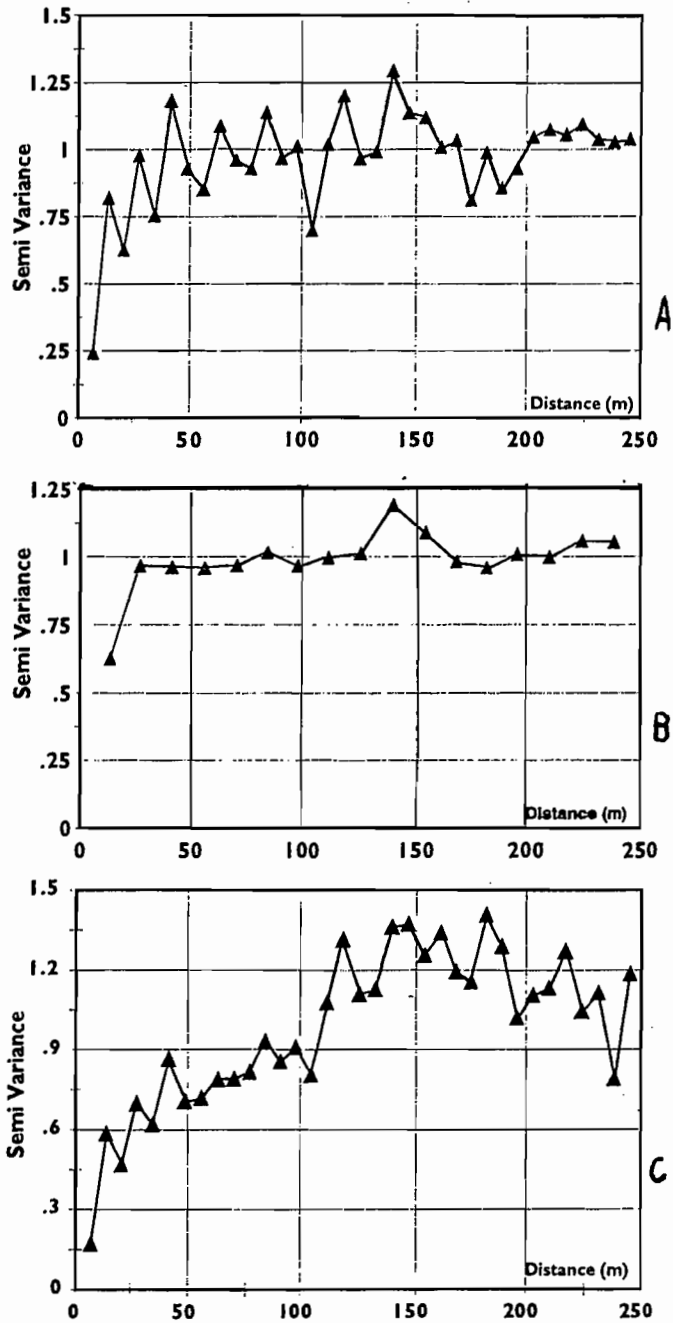


Figure 5. Variogrammes de la conductivité hydraulique à saturation sur le site de Katouré (Sénégal) : estimation au pas de 7,5 (A) et 15 mètres (B), estimation sur les résidus par rapport à une dérive linéaire (C) (d'après Boivin, 1990)

mètres, celui du variogramme des résidus en faisant l'hypothèse d'une dérive linéaire. Ces différents variogrammes constituent des éléments d'appréciation de la structure spatiale.

## 2.5. Inférence de la structure

À partir de l'estimation du variogramme, deux objectifs sont en général poursuivis :

- 1. déterminer les caractéristiques de la structure spatiale ;
- 2. ajuster un modèle au variogramme expérimental. Ces deux étapes constituent l'inférence de la structure spatiale.

Les principales caractéristiques de la structure (Figure 6) sont :

- l'existence éventuelle d'un palier,  $p$ , valeur autour de laquelle se stabilise  $\gamma(h)$ ; la valeur du palier est égale à la variance de la population si celui-ci s'étale sur un grand nombre de pas de calcul du variogramme et correspond alors à un calcul sur la majeure partie des couples de points ; sinon la valeur du palier est légèrement supérieure à la variance de la population ; l'existence de ce palier traduit un phénomène stationnaire d'ordre 2 (variance finie) ;
- l'existence éventuelle d'une portée  $a_0$ , valeur de  $h$  à partir de laquelle le palier est atteint ; la portée est la distance d'auto-corrélation, c'est-à-dire qu'il y a corrélation spatiale pour les couples de points distants de moins de  $a_0$ , et non corrélation au delà ;
- l'existence d'un effet de pépité,  $p_0$ , valeur de  $\gamma(h)$  quand  $h$  tend vers 0 ; c'est une valeur qui n'est pas estimée directement mais extrapolée à partir des autres valeurs de  $\gamma(h_i)$  ; elle représente la variance locale, due soit aux erreurs de mesure, soit aux hétérogénéités spatiales à une échelle plus détaillée que celle prise en compte par l'échantillonnage ;
- la pente à l'origine indique la continuité des données ;
- le rapport et l'angle d'anisotropie, quand il y a lieu ; ils correspondent respectivement au rapport des portées entre la direction principale d'anisotropie et sa perpendiculaire, à l'angle entre le repère de référence et la direction principale d'anisotropie.

La modélisation de la structure spatiale consiste à ajuster un modèle au variogramme expérimental. Ce modèle est une fonction définie positive, au risque sinon d'obtenir des variances négatives dans les estimations par krigeage ; on parle de "modèles autorisés". La publication de Mc Bratney & Webster (1986) décrit et discute des principaux types de modèles utilisés (Figure 7).

On distingue classiquement :

- les modèles bornés qui sont principalement les modèles sphériques et exponentiels dont les équations sont les suivantes:

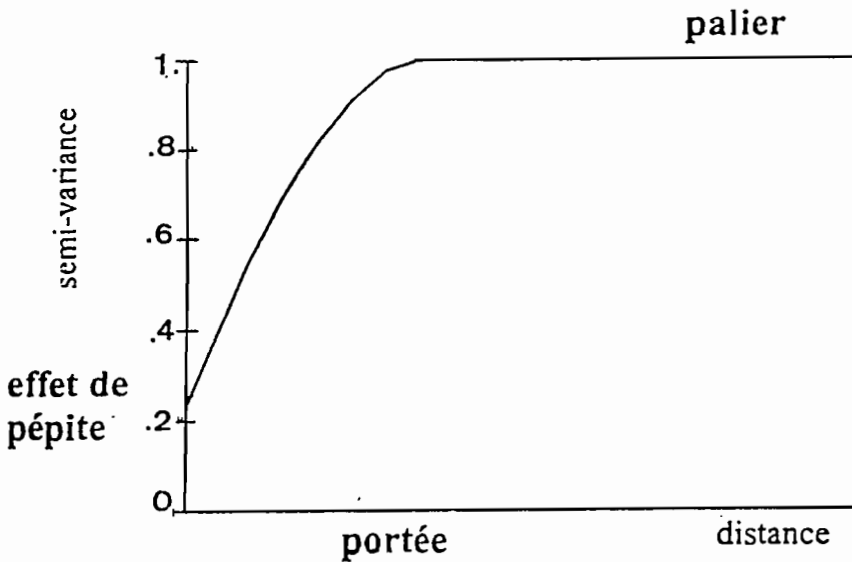


Figure 6. Principales caractéristiques d'un variogramme

- modèle sphérique

$$\gamma(h) = p_0 + p_1 \left[ 1.5 \cdot (h/a_0) - 0.5 \cdot (h/a_0)^3 \right] \quad \text{pour } 0 < h < a_0$$

$$\gamma(h) = p_0 + p_1 \quad \text{pour } h \geq a_0$$

$p_0$  : effet de pépité

$p_1 + p_0$  : palier

$a_0$  : portée

$3p_1/2a_0$  : pente à l'origine

- modèle exponentiel

$$\gamma(h) = p_0 + p_1 [1 - \exp(-h/r)]$$

$a_0$  : portée égale par convention à  $3r$

palier proche de  $p_0 + 0.95p_1$

pente à l'origine égale à  $p_1/r$

- les modèles non bornés qui sont de la forme :

$$\gamma(h) = p_0 + p_1 \cdot h^t$$

où  $t$  est inférieur à 2 pour l'hypothèse intrinsèque.

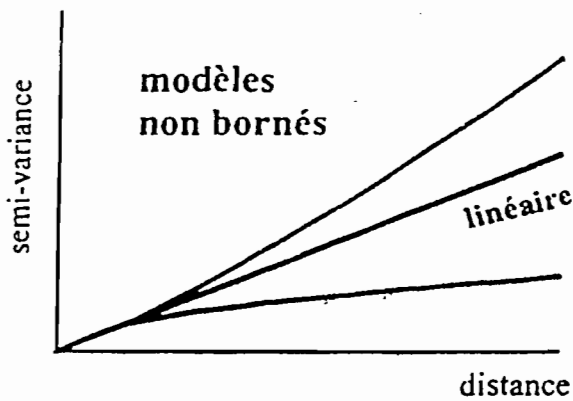
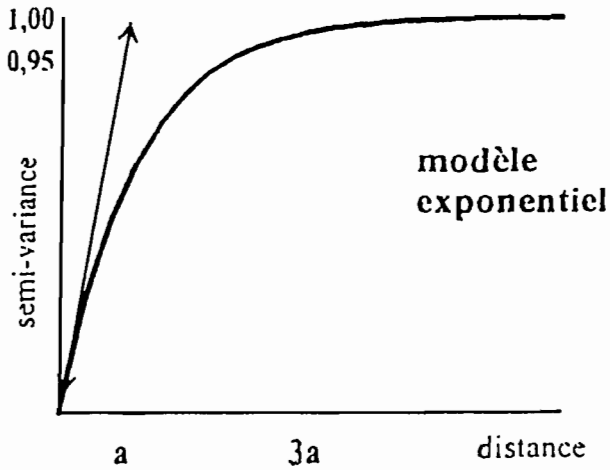
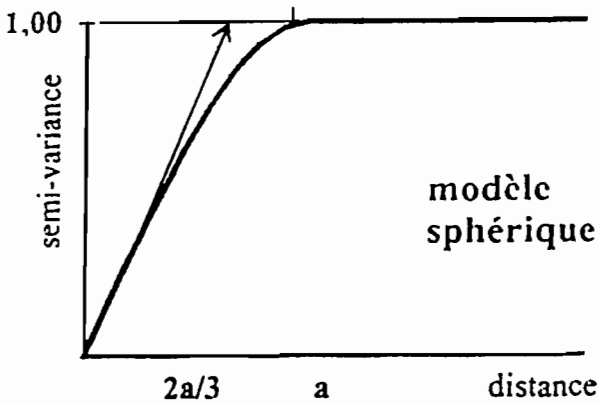


Figure 7. Principaux modèles de structure



Le plus utilisé est le modèle linéaire :  $\gamma(h) = p_0 + h \cdot p_1$

Des combinaisons de modèles sont parfois utilisées ; on ajoute simplement plusieurs modèles : un linéaire et un sphérique, deux sphériques de portées différentes, par exemple.

Dans la modélisation de l'anisotropie, on distingue deux cas, l'anisotropie géométrique et l'anisotropie affine, pour lesquels les procédures d'analyse sont détaillées par Journel & Huijbregt (1978).

Dans le cas le plus fréquent de l'anisotropie géométrique, les variogrammes directionnels présentent un même palier mais des portées différentes. La modélisation de la structure comporte alors la détermination du rapport d'anisotropie et celle de l'angle de l'anisotropie. Une affinité sur les coordonnées et une rotation du repère de référence rendent la variable isotrope, pouvant alors être analysée comme précédemment.

## 2.6. Mise en œuvre informatique de l'inférence de la structure spatiale

Les logiciels de géostatistique proposent les modèles décrits ci-dessus, leur combinaison, le traitement de l'anisotropie. Deux procédures sont possibles : l'ajustement "à l'œil" et l'ajustement par procédure statistique dit "automatique".

Dans les deux cas, celui-ci se fait sur un nombre de classes du variogramme choisi par l'utilisateur. Ce nombre peut par exemple privilégier un ajustement sur les premières classes, en vue d'un krigeage en voisinage glissant ; celui-ci n'utilise en effet qu'un petit nombre de points voisins pour estimer un point donné. Il s'oppose au krigeage en voisinage unique pour lequel l'ensemble des observations sont utilisées.

Dans l'ajustement "à l'œil" (GEO-EAS, GEOPACK, BLUEPACK), l'utilisateur choisit un type de modèle (sphérique, linéaire, ...); il fournit les caractéristiques de la structure spatiale, déterminés à partir de l'analyse du variogramme (effet de pépité, pente, palier, portée...). Le modèle est alors affiché à l'écran, superposé au variogramme calculé. Cet ajustement "à l'œil" n'est un avantage que si l'utilisateur en profite pour tester la sensibilité des différents paramètres ; par exemple, la détermination de l'effet de pépité, extrapolation du variogramme en 0, n'est pas toujours évidente et différentes valeurs peuvent être testées. L'utilisateur peut aussi utiliser des mesures dont il dispose par ailleurs si elles sont cohérentes avec la forme du variogramme ; par exemple la dimension des plages cartographiques peut être choisie comme portée, l'erreur analytique comme effet de pépité.

Les 106 valeurs de la conductivité hydraulique à saturation, citées précédemment servent à nouveau d'exemple. La figure 8 montre différentes modélisations possibles du variogramme ; les paramètres des modèles sont choisis visuellement ; les modèles sont superposés au variogramme expérimental. Des tests statistiques (cf § 3.4) aident à la sélection d'un modèle.

L'ajustement statistique constitue une procédure attrayante pour estimer de façon précise les paramètres pour un type de modèle choisi par l'utilisateur ; celui-ci peut introduire des contraintes en fixant lui-même une partie des paramètres. C'est une procédure intéressante pour discuter du choix du type de modèle et des paramètres, notamment par comparaison à l'ajustement à l'œil ; notons cependant que les résultats dépendent des critères statistiques de la méthode d'ajustement retenue. L'ajustement statistique peut se faire par la méthode des moindres carrés généralisés (méthode de Marquart) (GEOPACK), par la méthode du simplex (GEOSTAT-PC). D'autres procédures sont possibles ; elles sont décrites par Mc Bratney & Webster (1986). Notons en particulier la pondération des valeurs de  $\gamma(h_i)$  pour tenir compte du nombre de couples de points par classes (GEOSTAT-PC) et le recours à la méthode du maximum de vraisemblance.

### 3. ESTIMATION SPATIALE ET SA VARIANCE

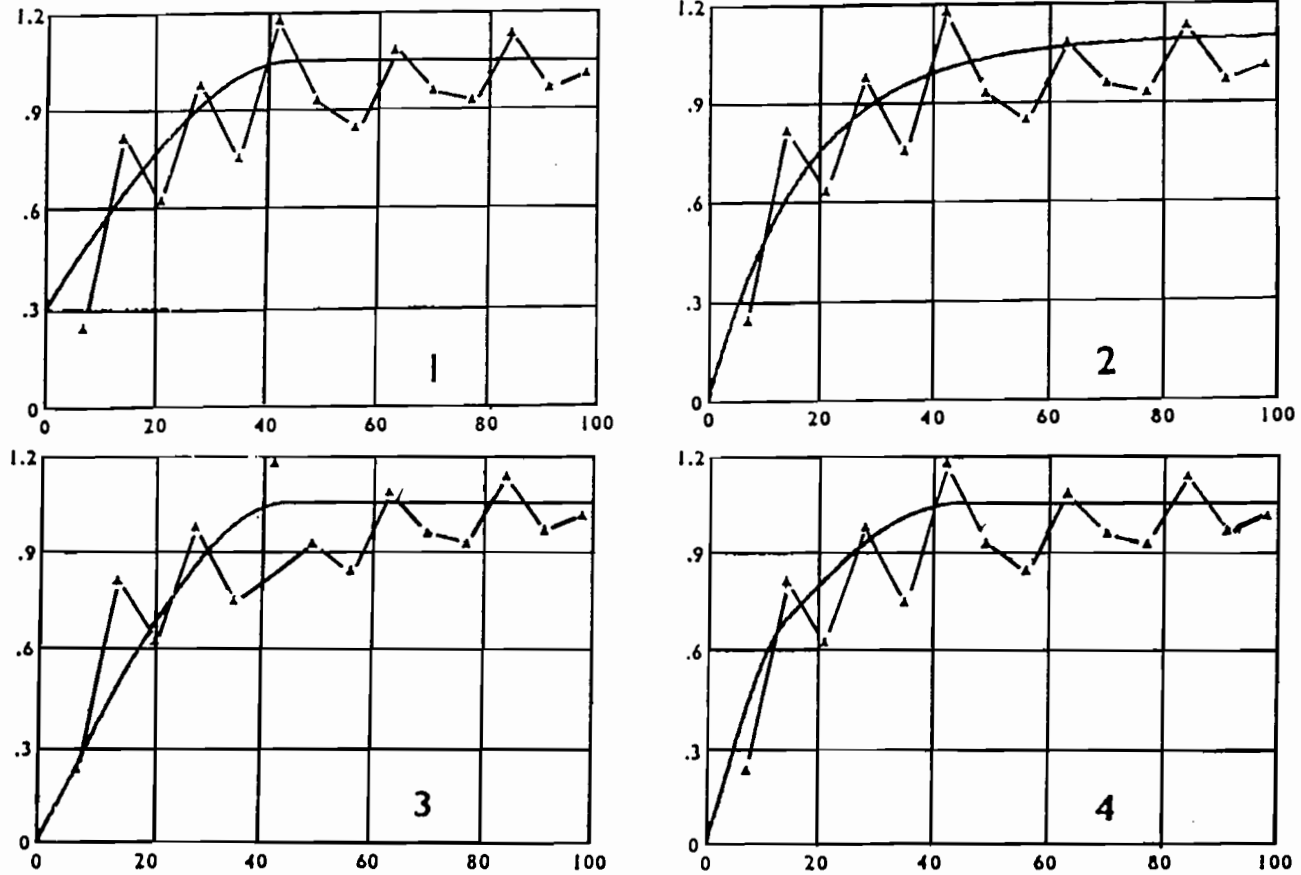
#### 3.1. Notion d'estimation spatiale

On dispose de valeurs d'une variable Z, mesurée en un certain nombre de points de l'espace ; ces mesures permettent deux sortes d'estimation spatiale : l'estimation ponctuelle porte sur des points où l'on ne dispose pas de mesure ; ceux-ci peuvent être situés par exemple sur une grille, à des fins cartographiques ; l'estimation zonale porte quant à elle sur un domaine. Dans un cas comme dans l'autre, la variance de l'estimation est recherchée pour disposer d'un indicateur de la qualité de l'estimation.

Ce problème de l'estimation spatiale peut être résolu de nombreuses façons. Prenons l'exemple d'une estimation spatiale simple. En cartographie pédologique, les observations sont effectuées sur des sondages pédologiques ; elles permettent de définir des unités pédologiques. L'espace est stratifié en n unités pédologiques. Le modèle choisi pour rendre compte de la variabilité spatiale des observations est en général additif :

$$z_{ij} = m + \alpha_j + \varepsilon_{ij}$$

- $z_{ij}$  : observation en un point i de l'unité j
- $m$  : moyenne sur l'ensemble des observations
- $\alpha_j$  : écart de la strate à la moyenne
- $\varepsilon_{ij}$  : composante aléatoire de moyenne nulle



**Figure 8. Modèles de structure retenus pour les données de conductivités hydrauliques à saturation sur le site de Katouré (Sénégal) (d'après Boivin, 1990)** 1 Modèle sphérique (Pépite 0,3, portée 45) ; 2 Modèle exponentiel ; 3 Modèle sphérique (Pépite nulle, portée 45) ; 4 Somme de deux modèles sphériques (Pépite nulle, portées 14 et 45)

Le calcul des estimations ponctuelles, zonales et des variances d'estimations est alors fondé sur la stratification de l'espace (Sherrer, 1983) ; l'organisation spatiale des données n'est prise en compte que par la stratification ; la variabilité intra-unité résiduelle est considérée comme purement aléatoire ; les estimations ne prennent alors en compte ni la structure spatiale, ni la configuration de l'échantillonnage. Cette approche prend néanmoins bien en compte des limites abruptes et fortes entre strates (Voltz & Webster, 1990).

À l'opposé, la procédure d'estimation par krigeage ignore en général toute stratification de l'espace ; elle suppose une continuité spatiale des données qu'elle décrit par le biais de l'analyse de la structure spatiale de la propriété analysée ; celle-ci est utilisée pour effectuer les estimations spatiales. Illustrons en l'intérêt dans le cas du problème de l'estimation ponctuelle. Soit une valeur  $z_0^*$  à estimer en un point donné  $x_0$ , à partir des observations  $z_i$  d'une propriété en un nombre  $n$  de points voisins  $x_i$ . L'estimation par krigeage est une combinaison linéaire des observations  $z_i$  :

$$z_0^* = \sum_{i=1}^n \alpha_i z_i \quad (10)$$

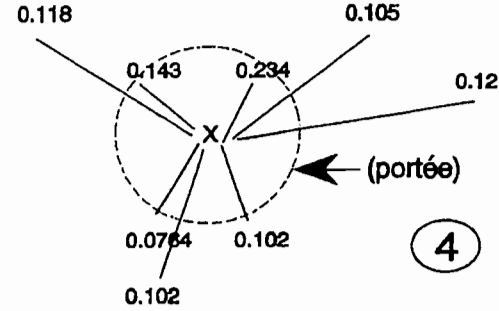
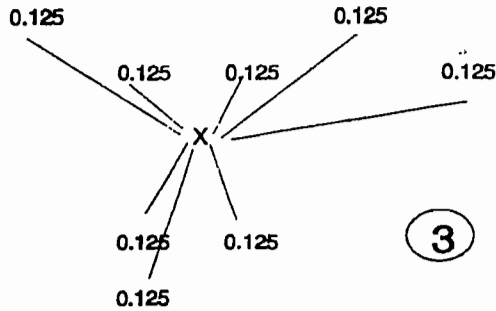
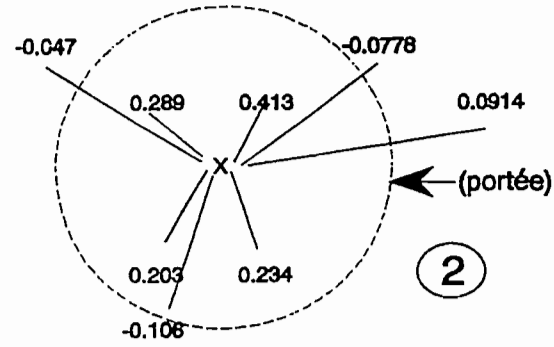
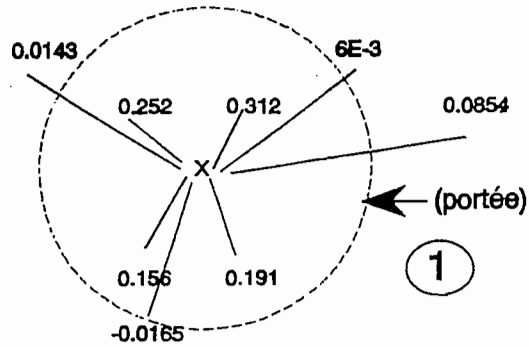
Elle se résout par la recherche des poids  $\alpha_i$ , sous certaines conditions qui prennent en compte la structure spatiale (cf § 3.2).

Considérons quatre cas de structure (Figure 9) :

- 1. le variogramme est sphérique avec une large portée  $a_1$  et un effet de pépite ;
- 2. le variogramme est semblable mais présente un effet de pépite nul ;
- 3. le variogramme est pépitique ;
- 4. le variogramme est sphérique mais avec une portée inférieure à celle des cas •1 et •2.

Dans le second cas, par comparaison au premier, l'absence d'effet de pépite donne un étalement des poids plus grand sur l'ensemble des points et des poids plus forts aux points proches. Dans le troisième cas, en l'absence de portée, les poids  $\alpha_i$  affectés aux valeurs  $z_i$  sont égaux, puisqu'il y a indépendance des observations. Le quatrième cas, de courte portée, s'assimile quasiment à ce troisième cas, compte tenu de l'absence de points très proches de  $x_0$  ; les poids sont en effet relativement proches les uns des autres ; cependant, une faible différenciation de distance entre eux se marque de façon notable sur les poids à l'intérieur de la portée.

L'estimation par krigeage est donc fonction des valeurs  $z_i$  aux points voisins, de la distance géographique entre ces points et de la forme du variogramme ; elle est fondée sur l'analyse de la structure spatiale.



**Figure 9. Valeurs de poids affectés aux points voisins pour l'estimation d'un point  $x_0$**

1. Modèle sphérique de portée 45, de palier 1.05 et de pépité 0.3
3. Modèle pépitique pur

2. Modèle sphérique de portée 45, de palier 1.05 et de pépité nulle
4. Modèle sphérique de portée 25, de palier 1.05 et de pépité nulle

### 3.2. Krigeage

Prenons l'exemple de l'estimation ponctuelle et développons les conditions du calcul des poids dans le cas du krigeage ordinaire, cas où l'hypothèse intrinsèque est vérifiée. L'estimation par krigeage respecte deux conditions ; elle est en premier lieu non-biaisée, soit :

$$E(Z_0^* - Z_0) = 0 \quad \text{d'où} \quad \sum_{i=1}^n \alpha_i = 1 \quad (11)$$

En second lieu, on cherche à minimiser la variance d'estimation:

$$\text{VAR}(Z_0^* - Z_0) \quad \text{min imum} \quad (12)$$

soit

$$\text{VAR}\left(\sum_{i=1}^n \alpha_i z_i - Z_0\right) \quad \text{min imum}$$

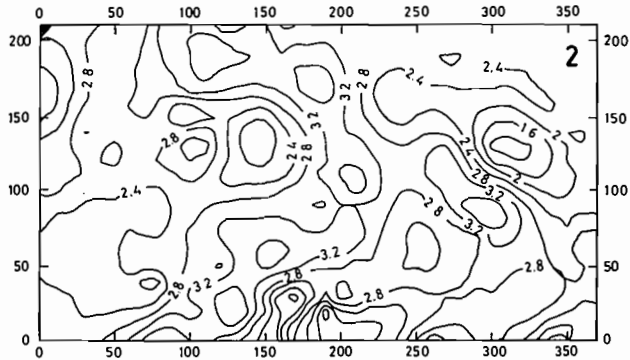
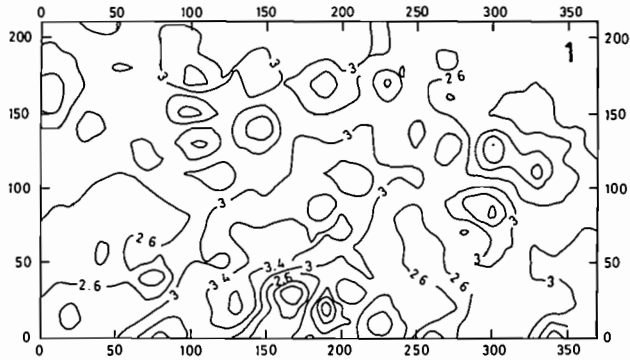
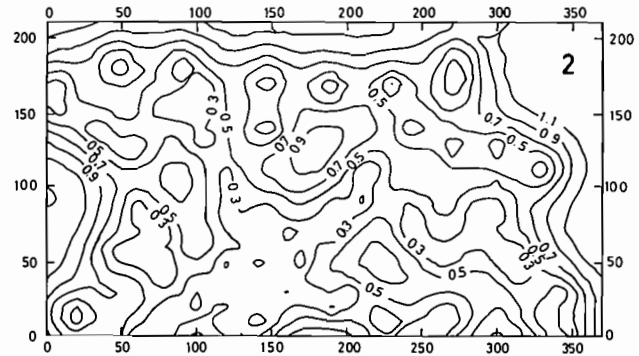
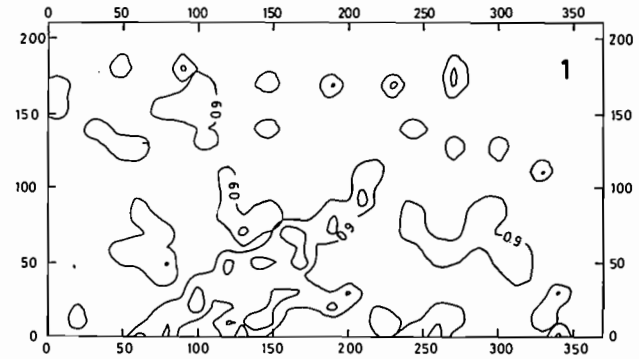
soit, en tenant compte de la structure spatiale :

$$\left[ -\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \alpha_i \alpha_j \gamma_{ij} + 2 \sum_{i=1}^n \alpha_i \gamma_{i0} - \gamma_0 \right] \quad \text{min imum} \quad (13)$$

Le choix d'un modèle de structure, fonction  $\gamma(h)$  permet de résoudre le système des équations (10) (11) et (13) et de trouver les poids  $\alpha_i$ , la valeur  $z_0^*$  de l'estimation et la variance de cette estimation. Pour plus de détails sur ces opérations mathématiques, on se reportera aux références citées en début de chapitre.

Les estimations respectent les valeurs aux points de mesure. Elles sont peu sensibles à de faibles variations du modèle de structure ; le krigeage est considéré comme un estimateur robuste. Comme on le voit dans l'équation (13), le calcul de la variance des estimations ne dépend pas des valeurs mesurées mais uniquement de la forme du variogramme et de la position relative des points de mesure. Les variances d'estimation sont, par contre, beaucoup plus sensibles au choix du modèle de structure.

La figure 10 présente des cartographies par krigeage de la conductivité hydraulique à saturation et de la variance d'estimation, dans le cas d'un modèle inadéquat, modèle sphérique d'effet de pépite de 0,5 et de portée 25 mètres, et dans le cas du modèle retenu, modèle sphérique avec un effet de pépite nul et une portée de 60 mètres. La carte des estimations est beaucoup

**Estimation****Variance d'estimation**

**Figure 10. Cartes des estimations et des variances d'estimation obtenues par krigeage à partir des données de conductivité hydraulique à saturation sur le site de Katouré (Sénégal)**  
 Cas de deux modèles de structure: (1) portée 25 mètres et effet de pépite de 0,5 (2) portée de 60 mètres et effet de pépite nul

plus lissé dans le premier cas que dans le second, les poids de krigeage étant relativement égaux aux différents points du voisinage, en l'absence de points très proches. La carte de variance d'estimation illustre le plus faible intérêt du krigeage dans le premier cas que dans le second puisque les variances d'estimation y sont relativement fortes et uniformes sur la parcelle considérée.

### 3.3. Aperçu sur les différentes formes de krigeage

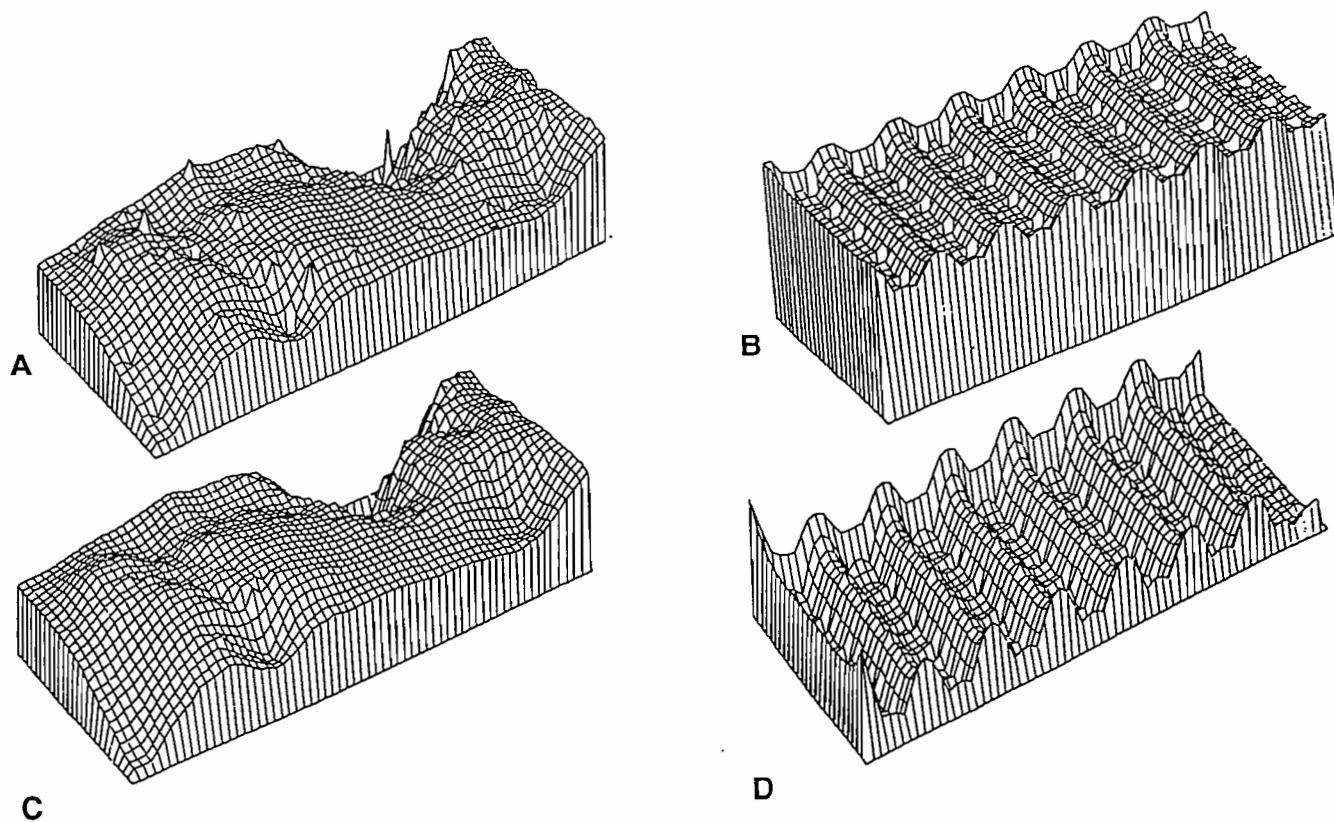
On ne donnera ici qu'un rapide aperçu des principales méthodes de krigeage ; la plupart nécessitent des développements importants que le lecteur trouvera dans des publications spécifiques.

Le krigeage par bloc, par opposition au krigeage ponctuel, permet une estimation sur des mailles ou des domaines définies par l'utilisateur. Les estimations sont donc des moyennes spatiales ; ce krigeage est préféré dans la plupart des cas au krigeage ponctuel car les estimations ne doivent plus respecter les mesures ponctuelles ; on risque autrement des estimations et des variances d'estimations très chaotiques lorsque des points de la grille d'estimation correspondent à des points de mesure ; le krigeage bloc privilégie ainsi les variations générales sans artefact lié à la localisation des points de données (Figure 11) et introduit un lissage dû au calcul d'une moyenne sur le bloc.

Le krigeage simple, par opposition au krigeage ordinaire, s'effectue dans le cas où la moyenne est connue. La condition de non-biais n'est alors pas nécessaire. Les variances d'estimations sont plus faibles, en regard des conditions statistiques plus fortes.

Le krigeage universel (Webster & Burgess, 1980; Morkoc *et al.*, 1987) traite du problème des estimations dans le cas non stationnaire, lorsque la moyenne n'est pas constante. On dit alors qu'il existe une dérive, variation de  $E(Z(x))$  en fonction de  $x$ . Il faut alors simultanément résoudre le problème de l'estimation de la dérive et celui de la structure. Dans les cas les plus simples, on arrive à modéliser de façon satisfaisante cette dérive par une fonction polynomiale de faible degré  $m^*(x)$ , ajustée sur l'ensemble des données ; on travaille alors sur les résidus, différence entre  $Z(x)$  avec  $m^*(x)$ . Dans les autres cas, on modélise de même cette dérive mais cette fois localement. Le degré (0, 1 ou 2) du polynôme est noté en général  $k$ . Les accroissements de  $Z$  sont alors considérés comme stationnaires à l'ordre  $k$ . La variance sur ces accroissements s'exprime à l'aide d'une fonction appelée covariance généralisée. Cette forme de krigeage, appelée krigeage intrinsèque d'ordre  $k$ , constitue une généralisation du krigeage ordinaire pour lequel seule la stationnarité sur les accroissements d'ordre 0 est requise, dans le cadre de l'hypothèse intrinsèque. Des procédures d'ajustement échelonnées





**Figure 11. Blocs diagrammes de la profondeur du sol : estimation par krigeage ponctuel (A) et variance d'estimation associée (B) ; estimation par krigeage bloc (C) et variance d'estimation associée (D)**

de tests existent (BLUEPACK) et permettent d'estimer successivement dérive locale et covariance généralisée.

Le krigeage avec filtrage s'utilise lorsque la structure spatiale est la somme de plusieurs modèles de structure ; le krigeage de chacune des composantes de la structure, dit krigeage par filtrage, met en évidence les anomalies locales et générales.

Le plus utilisé est le krigeage avec filtrage de l'effet de pépite ; c'est un krigeage ordinaire en tout point sauf aux points de mesure ; on attribue à ceux-ci une valeur par continuité aux autres estimations ; ceci revient à filtrer la composante chaotique mise en évidence par l'effet de pépite.

Le cokrigeage (Mc Bratney & Webster, 1983) est un krigeage ordinaire qui utilise les données de la variable à estimer, et celles d'autres variables. Il requiert l'analyse des variogrammes et des variogrammes croisés des variables étudiées. Il est en général utilisé pour compléter l'information sur une variable faiblement échantillonnée, par des données sur d'autres variables plus nombreuses car plus facilement accessibles. La géostatistique multivariable utilise également d'autres méthodes telle que celle de la dérive externe ou celle de l'analyse krigeante.

Le krigeage d'indicatrices (Journel, 1984) n'est pas un krigeage linéaire. Une fonction indicatrice est définie à partir d'une valeur seuil de la variable étudiée. L'estimation calculée en un point donné est la probabilité pour que la valeur de Z soit inférieure ou égale à la valeur seuil choisie. Ce krigeage peut s'utiliser en particulier pour des variables qualitatives ordonnées pour lesquelles l'intervalle entre classes n'est pas régulier (Walter, 1990) et le krigeage linéaire pas possible.

Le krigeage disjonctif (Yates & Warrick, 1986a, 1986b) est aussi une forme non-linéaire de krigeage. Il fournit les estimations, la fonction de densité de probabilité conditionnelle, les estimations des probabilités conditionnelles suivant des valeurs seuils, sans hypothèse sur la distribution statistique des données. L'inconvénient de cette méthode très attrayante est la complexité de sa mise en œuvre et donc la durée des calculs.

### **3.4. Mise en œuvre informatique du krigeage**

Les programmes de géostatistique se distinguent principalement lors des trois étapes suivantes :

- 1. les procédures de validation du modèle de structure ;
- 2. la localisation des estimations par krigeage et l'accès aux différents calculs intermédiaires ;
- 3. le choix des points voisins pour le krigeage en voisinage glissant.

À chacune de ces étapes, les programmes de géostatistique proposent différents choix à l'utilisateur.

La validation du modèle de structure est souvent effectuée *a posteriori*, en comparant les estimations par krigeage aux valeurs réellement mesurées. La méthode mise en œuvre dans tous les programmes est appelée test de validation croisée. Elle consiste à éliminer tour à tour chacun des points d'observation et à effectuer le calcul de l'estimation et de la variance d'estimation en ce point à partir uniquement des points voisins au point considéré ; la comparaison des valeurs estimées et des valeurs observées sur l'ensemble des points renseigne sur la qualité des estimations. Cette procédure permet de vérifier la cohérence des estimations avec les données, celle des écarts-types d'estimation avec les erreurs de krigeage ; les critères statistiques habituellement retenus sont les suivants :

- E ( $Z - Z^*$ ) et E ( $Z - Z^*/s^*$ ) doivent être proches de 0
- M.Q. ( $Z - Z^*$ ) doit être minimale
- M.Q. ( $Z - Z^*/s^*$ ) doit être proche de 1
- M.Q. étant la moyenne quadratique

Ces estimations statistiques sont de plus effectuées en ôtant les valeurs considérées comme statistiquement mal estimées, et interprétées comme des anomalies locales voire des erreurs.

À cette analyse statistique globale s'ajoute une analyse ponctuelle des points choisis pour l'estimation de chaque point  $x_i$  et des poids affectés aux points voisins retenus pour le krigeage. Le graphe,  $Z^* = f(Z)$ , visualise les erreurs de krigeage ; il permet notamment de confirmer la présence d'anomalies locales ou générales. Dans GEO-EAS, les graphiques suivants contribuent également à cette analyse : le pointage des valeurs d'erreur de krigeage  $Z^* - Z$  dans le plan ; l'histogramme des valeurs des erreurs de krigeage  $Z^* - Z$ .

Cette procédure de validation *a posteriori* du modèle de structure est surtout utile pour choisir entre plusieurs modèles possibles ; elle permet de retenir le modèle induisant les erreurs d'estimation les plus faibles aux points de mesure.

Lors des calculs de krigeage, l'utilisateur définit la localisation des points ou de la surface à estimer : transects, grille, points particuliers, domaines de l'estimation, etc. Dans la pratique, le nombre de points à estimer doit avoir une certaine cohérence avec la taille de l'échantillon initial ; certains auteurs ont ainsi préconisé, dans le cas d'une grille d'échantillonnage régulière, de considérer une grille d'estimation 4 à 5 fois plus fine.

En plus des estimations par krigeage et des variances d'estimation, l'utilisateur a accès aux calculs intermédiaires : localisation des points voisins retenus pour l'estimation ; matrice de krigeage et valeurs des poids affectés aux points voisins, valeur du multiplicateur de Lagrange  $\mu$  introduit pour résoudre les systèmes d'équations citées ci-dessus.

L'intérêt d'accéder aux calculs intermédiaires est surtout pédagogique ; cela permet d'illustrer l'influence du choix de modèle et des voisins sur les calculs de krigeage. Dans la pratique, ces procédures sont peu utilisées car on connaît *a priori* leur influence sur les estimations. De nombreuses études spécialisées ont en effet analysé l'influence de l'échantillonnage et du modèle de structure sur le krigeage (Munoz-Pardo, 1987).

Pour les applications cartographiques, on effectue les estimations par krigeage sur une grille assez fine, sensée représenter l'ensemble de la réalité. Des sorties standards plus ou moins sophistiquées sont proposées par les différents logiciels. Cependant, pour des définitions graphiques précises (échelles, définition des frontières des domaines de l'estimation), il est conseillé de reprendre les estimations par des logiciels spécialisés en cartographie (avec par exemple SURFER de Microsoft, sur IBM-PC); une interpolation linéaire entre ces estimations définit la position du tracé des isovaleurs.

Le voisinage de krigeage est constitué de l'ensemble des points voisins choisis pour effectuer une estimation par krigeage ; il doit comporter un nombre suffisant de points entourant bien le point ou le bloc à estimer. En effet, le krigeage s'effectue, dans la plupart des programmes, en voisinage glissant (logiciels pour micro-ordinateur) ; des procédures à la fois souples et fiables sont proposées pour sélectionner ces points. Dans Géostat-PC, l'utilisateur fixe une distance maximum pour la recherche des voisins ; celle-ci permet de limiter cette recherche à la distance de validité du variogramme ; on fixe de plus un nombre maximum  $M$  et minimum  $m$  de voisins qui, respectivement, limite le nombre de voisins aux  $M$  plus proches voisins, et n'autorise le krigeage que lorsque les  $m$  voisins sont effectivement trouvés.

Dans d'autres programmes, des conditions de direction s'ajoutent à ces conditions de nombre et de proximité des voisins, de façon à s'assurer que les points entourent bien le point à estimer. Ainsi dans GEO-EAS, on choisit de plus un nombre de 0, 4 ou 8 secteurs imposant un nombre maximum et minimum de points voisins par secteur ; il faut alors disposer de nombreuses données ou de données régulièrement disposées au risque d'utiliser autrement des valeurs très éloignées du point à estimer. Dans BLUEPACK un nombre minimal de voisins est proposé par défaut, suivant le degré de dérive ; parmi un ensemble de points supérieur à ce nombre, une procédure sélectionne les

points les plus proches se répartissant au mieux suivant les 8 principales directions du plan.

Les différentes modalités de choix des voisins rendent difficile la comparaison des calculs de krigeage effectués par les différents logiciels ; c'est en effet un point sur lequel il existe de fortes différences, souvent peu prises en compte par les utilisateurs.

Les différentes formes du krigeage ne sont prises en compte que par quelques logiciels. Citons les possibilités de calcul par cokrigeage et par krigeage disjonctif avec GEOPACK, par krigeage universel avec BLUEPACK.

#### 4. CONCLUSION

La géostatistique contribue à une meilleure connaissance des variations spatiales des propriétés des sols ; elle permet d'aborder leur fonctionnement dans l'espace, de mieux répondre aux problèmes de leur utilisation et de leur aménagement, en regard des variations de la couverture pédologique.

Son utilisation en science du sol a permis des progrès méthodologiques débordant très largement le cadre de cette discipline, en particulier sur les points suivants : optimisation des plans d'échantillonnage, inférence des modèles de structure, analyse multivariable.

Les spécificités des propriétés du sol seront sans doute encore mieux prises en compte à l'avenir. Citons en particulier:

- 1. les variables en grand nombre, parfois qualitatives, déterminées souvent avec une forte incertitude ;
- 2. l'échantillonnage regroupant souvent peu de sites d'observation et divers niveaux imbriqués d'analyse de la variabilité spatiale (unité géomorphologique, unité pédologique, plage cartographique, mode d'occupation du sol, parcellaire) ;
- 3. des variations spatiales parfois brutales et parfois continues, aux diverses échelles d'investigation.

Comme pour d'autres méthodes statistiques, la géostatistique s'utilise à différents niveaux de compétence. On a ici envisagé le cas de l'utilisateur débutant ayant à traiter un jeu de données repérées dans l'espace ; nous avons voulu mettre en évidence les questions sur lesquelles il doit s'interroger au cours de l'analyse de ses données, ceci à partir des possibilités de calcul offertes par les logiciels de géostatistique. En effet, l'intérêt de la géostatistique n'est pas tant d'obtenir une carte, ce que d'autres moyens font correctement, mais d'analyser la structure spatiale, les échelles de la variabilité spatiale, et ce faisant, d'obtenir *in fine* les estimations les plus précises possibles.

À l'utilisateur intéressé par cette première étape et plus curieux des différentes formes du krigeage, il conviendra d'aller examiner les publications spécifiques et de rechercher des logiciels ou même de programmer selon ses propres besoins. Il est, cependant, assuré que des logiciels plus complets existeront d'ici peu. Il sera facile alors à l'utilisateur ayant fait l'effort de comprendre cette première étape, d'en franchir une seconde plus spécialisée et sophistiquée.

## BIBLIOGRAPHIE

On peut ici proposer une bibliographie en deux étapes, proposant en premier lieu des logiciels et des articles généraux très faciles d'accès, en second lieu des documents plus variés abordant soit un des aspects de la géostatistique, soit des études de cas, soit les formalismes statistiques. Il n'en reste pas moins que cette bibliographie reste délibérément sommaire et orientée vers le choix de documents facilement accessibles dans le domaine de la science du sol.

### • Logiciels et articles généraux

Englund E. & Sparks A. (1988) GEO-EAS, Geostatistical environmental assessment software. user's guide. Environmental monitoring systems laboratory, office of research and development, U.S. environmental agency, Las Vegas, Nevada 89193-3478, U.S.A. Domaine Publique

Gascuel-Oudou C. (1987) Variabilité spatiale des propriétés hydriques, méthodes et résultats, cas d'une seule variable : revue bibliographique. *Agronomie*, 7(1) : 61-71

Oliver M.A. (1987) Geostatistics and its application to soil science. *Soil, use and management*, 3 : 8-20

Oliver M.A. & Webster, R. (1991) How geostatistics can help you. *Soil, use and management*, 7 : 206-217

Vauclin M. (1982) Méthodes d'étude de la variabilité spatiale des propriétés d'un sol. Ed. INRA, Publ. *Les colloques de l'INRA* 15 : 9-43

Yates S.R. & Yates M.V. (1989) Geostatistics for waste management : a user's manual for the geopack software system. U.S. Salinity Laboratory and department of soil and environmental sciences, Riverside, California 92501, U.S.A. Domaine Publique

### • Documents divers

Boivin P. (1990) Géostat-PC - Logiciel interactif pour calcul géostatistique. Édition ORSTOM, 70-74 route d'Aulnay, 93143 Bondy cedex France ou CRDO Orstom Dakar B.P. 1386, Sénégal

- Boivin P. (1990) Caractérisation physique des sols sulfatés acides de la vallée de Katouré (Basse Casamance-Sénégal). Étude de la variabilité spatiale et relations avec les caractéristiques pédologiques. Thèse de doctorat de l'université de Paris VI, 226p
- Burgess T.M. & Webster R. (1980a) Optimal interpolation and isarithmic mapping of soil properties. I. The semi-variogram and punctual kriging. *J. of Soil Sci.* 31 : 315-331
- Burgess T.M. & Webster R. (1980b) Optimal interpolation and isarithmic mapping of soil properties. II. Block kriging. *J. Soil Sci.* 31 : 333-341
- Burgess T.M., Webster R. & Mc Bratney A.B. (1981) Optimal interpolation and isarithmic mapping of soil properties. IV. Sampling strategy. *J. Soil Sci.* 32 : 643-659
- Cressie, N. (1991) Statistics for spatial data. John Wiley & sons. 900p
- Delfiner P., Delhomme J.P., Chiles J.P., Renard D. & Irigoien F. (1980) BLUEPACK 3-D. Centre de géostatistique, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 35 rue Saint-Honoré, 77305 Fontainebleau cedex, France. Commercialisation : Géovariances International, 1 rue Charles Meunier, 77210 Avon-Fontainebleau, France
- Gascuel-Odoux C. (1984) Application de la géostatistique à l'étude de la variabilité spatiale des propriétés hydriques du sol. Thèse de docteur ingénieur, École Nationale Supérieure des mines de Paris. INRA, Rennes, 235p
- Journel A.G. (1984) The place of non parametric geostatistics. Geostatistics for natural resources characterization. Part I., G. Verly et al. (Eds), D. Reidel Publishing Company, 307-335
- Journel A.G. & Huijbregt C.J. (1978) Mining geostatistics. Academic Press. New York. 600p
- Krige D.J. (1966) Two-dimensional weighted moving average trend surfaces for ore-evaluation. *Journal of the South African Institute of Mining and metallurgy* 66 : 13-38
- Matheron G. (1965) Les variables régionalisées et leur estimation. Masson, Paris, 305p
- Mc Bratney A.B. & Webster R. (1983) Optimal interpolation and isarithmic mapping of soil properties. V. Coregionalisation and multiple sampling strategy. *J. Soil Sci.* 34 : 137-162
- Mc Bratney A.B. & Webster R. (1986) Choosing functions for semi-variograms of soil properties and fitting them to sampling estimates. *J. Soil Sci.* 37 : 617-639

- Morkoc F., Biggar J.W., Nielsen D.R. & Myers D.E. (1987) Kriging with generalized covariances. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51 : 1126-1131
- Munoz-Pardo J.F. (1987) Approche géostatistique de la variabilité spatiale des milieux géophysiques. Application à l'échantillonnage de phénomènes bidimensionnels par simulation d'une fonction aléatoire
- Nielsen D.R., Biggar, J.W. & Erht K.T. (1973) Spatial variability of field - measured soil water properties. *Hilgardia* 42 : 215-259.
- Sherrer B. (1983) Technique de sondage en écologie, in Stratégies d'échantillonnage en écologie. S. Frontier, Éd. Masson. 494p
- Voltz M. (1986) Variabilité spatiale des propriétés physiques du sol en milieu alluvial. Thèse de docteur ingénieur, École Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier, 198p.
- Goulard M., Voltz M. & Monestiez P. (1987) Comparaison d'approches multivariées pour l'étude de la variabilité spatiale. *Agronomie* 7(9) : 657-665
- Voltz M. & Webster R. (1990) A comparison of kriging, cubic splines and classification for predicting soil properties from sample information. *J. Soil Sci.* 41 : 473-490
- Wackernagel H. (1985) L'inférence d'un modèle linéaire en géostatistique multivariée. Thèse 3<sup>ème</sup> cycle, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 100p
- Walter C. (1990) Estimation de propriétés du sol et quantification de leur variabilité à moyenne échelle : cartographie pédologique et géostatistique dans le sud de l'Ille et Vilaine (France). École Nationale Supérieure Agronomique de Rennes. Thèse de doctorat de l'université de Paris VI
- Webster R. (1985) Quantitative spatial analysis of soil in the field. In *Advances in Soil Science*, Vol. 3. Springer-Verlag, New-York Inc
- Webster R. & Burgess T.M. (1980) Optimal interpolation and isarithmic mapping of soil properties. III. Changing drift and universal kriging. *J. Soil Sci.* 31 : 505-524
- Webster R. & Oliver M.A. (1990) *Statistical methods in soil and land resource survey*. Oxford University Press, 316p
- Yates S.R. & Warrick A.W. (1986a) Disjunctive Kriging. 1. Overview of estimation and conditional probability. *Water Resour. Res.* 22 : 615-621
- Yates S.R. & Warrick A.W. (1986b) Disjunctive Kriging. 2. Examples. *Water Resour. Res.* 22 : 623-630



---

## CHAPITRE 9

# SYSTÈMES EXPERTS EN SCIENCE DU SOL

## 1. INTRODUCTION

Les chapitres qui précèdent abordaient le problème posé suivant une démarche uniforme: après une revue des connaissances disponibles sur le problème, on cherchait un algorithme pour sa solution, il était programmé en BASIC ou en FORTRAN, le programme était alimenté par un fichier de données et le calcul était exécuté par l'ordinateur qui fournissait la solution au problème posé.

Par exemple, si l'on se pose la question de calculer la concentration de l'oxygène dans l'espace poral du sol en fonction de la profondeur et de l'activité de la biomasse du sol, nos connaissances sur le sujet sont résumées sous la forme d'une équation aux dérivées partielles et de données sur les propriétés des gaz diffusant dans le sol, de l'étendue de son système poral, de l'activité de la biomasse etc. La solution numérique de l'équation aux dérivées partielles fournit la réponse à la question posée.

Il est caractéristique que dans tous les exemples étudiés la "connaissance" se trouve nettement en amont de son programme d'exploitation et des données et que l'on peut dire, comme on le fait parfois, que la programmation est impérative.

Il n'en est pas ainsi dans l'utilisation des systèmes experts qu'il s'impose de définir.

Les systèmes experts sont l'un des dérivés des recherches en "Intelligence Artificielle" à côté d'autres produits tels que la robotique, la linguistique, la traduction automatique, la reconnaissance des formes, etc...

Il convient donc de donner une définition de ce que l'on comprend par "intelligence artificielle" qu'il est utile d'entendre comme un seul vocable au même titre qu' "espérance mathématique".

On peut trouver que l'une des définitions les mieux connues, celle de Barr & Feigenbaum (1981) souffre d'une certaine circularité: «*Artificial intelligence*

*is the part of computer science concerned with designing intelligent computer systems, that is, systems that exhibit the characteristics we associate with intelligence in human behavior...»*

En dépit des quelques 45 ans de recherche en ce domaine, on n'a pas trouvé beaucoup mieux.

Il va de soi que l'information introduite dans un système expert doit être structurée et l'on pourrait citer ici la phrase de Poincaré: «... *on fait de la science avec des faits comme une maison avec des pierres, mais une accumulation de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierres n'est une maison...*» (*La science et l'hypothèse, Flammarion, 1906, p. 168*).

L'élément de base de cette structure est le réseau (lattice) composé de nœuds(nodes) ou cadres (frames) qui doivent être connectés suivant une certaine hiérarchie allant du général au particulier.

Il faut noter que la hiérarchie des cadres dans le réseau est introduite en définissant des cadres ascendants (parent frame) ou descendants (child frame).

La raison de cette hiérarchie est de permettre le passage des attributs de chaque cadre à tous ses descendants alors qu'il a lui même hérité de tous les attributs de ses ascendants.

Il faut donc garder l'équilibre entre la multiplication des niveaux dans la hiérarchie ou la multiplication des attributs à chaque niveau.

Si l'on choisit l'exemple d'un agronome qui voudrait structurer les éléments de connaissance relatifs à la fumure potassique, il pourra définir comme cadres, certaines classes d'objets: sol - plante - climat - technique culturale etc...

On définira ainsi le cadre "plante" auquel on attachera une série d'attributs (slots). Ces attributs pourront être:

- Exigence en K
- Place dans la rotation
- Réponse économique à la fumure potassique, etc...

Ce "cadre" ainsi défini sera utilisé pour fixer des cas (instances) tels que froment betterave seigle maïs...qui recevront automatiquement (ou hériteront, en parlance SE) des attributs du cadre.

On fixera ces attributs pour chacun des “cas” en introduisant dans la case prévue pour chaque attribut sa valeur pour la plante en question. Par exemple :

- Exigence en K: élevée, moyenne ou faible
- Place dans la rotation: tête ou fin ou pas de rotation, etc...

Dans la plupart des enveloppes (shells) utilisées pour le développement des systèmes experts, il sera possible de quantifier le niveau de certitude avec lequel ces attributs sont connus par un indice variant de 0 à 1 (incertitude totale à certitude absolue).

Surtout, les enveloppes de développement de SE simplifient grandement la constitution d'un tel fichier de données en réalisant pour chaque “cadre” un patron qui peut être utilisé et réutilisé indéfiniment pour la formulation de chaque cas: par exemple les propriétés connues de chaque espèce végétale sous l'angle de la nutrition potassique.

On procédera à la définition d'autant de “cadres” qu'on le juge nécessaire et là comme ailleurs en programmation ou en modélisation ce sera essentiellement une question de bon sens et/ou de flair pour réaliser un outil aussi simple et fiable que possible.

Par exemple pour le cadre “sol” on pourra définir les attributs suivants : texture, CEC, Chimie ... avec pour chaque attribut diverses “facettes” possibles, par exemple pour texture “argileux - limoneux - sablonneux”.

Tout ce qui précède reflète une connaissance passive (passive knowledge) du problème et ne diffère pas essentiellement d'un fichier de données tel qu'on pourrait le constituer par un tableur tel que LOTUS ou DBASE, en fait, les enveloppes permettent de brancher un SE sur des fichiers de données contenus dans un tableur de ce type. Le cadre peut contenir à la fois des informations déclaratives mais aussi procédurale. C'est ainsi que le cadre concernant le K du sol devra contenir la procédure définie par Schneider et Villemin (23ème Colloque IPI p.395) pour la relation entre la capacité de fixation, la CEC et le K échangeable.

La “Connaissance active” (active knowledge) contenu dans un système expert est représentée par un système de règles (rules) du type: SI ceci ALORS cela (IF - THEN) “ceci” est l'antécédent de la règle et “cela” est son conséquent.

D'autre part, la partie essentielle du SE est son “moteur d'inférence” (inference engine) qui permet d'appliquer le système de règles au système de faits et d'en tirer des conséquences.

Ce moteur d'inférence s'appuiera sur des "métaconnaissances" c'est-à-dire des connaissances relatives à l'utilisation et à la portée des connaissances, par exemple: une règle telle que "Si deux règles sont également applicables, préférer celle qui a le plus de conditions".

Une confusion risque de se créer en ce qui concerne la définition de la connaissance, il ne suffit pas que la connaissance de l'ordinateur se limite à la récitation d'une liste, par exemple des pays d'Europe et de leur capitale.

Idéalement, le moteur d'inférence doit trouver son chemin parmi les règles en s'appuyant sur les métarègles pour résoudre les conflits éventuels soit en chaînage avant, soit en chaînage arrière. Ces deux expressions veulent dire: ou bien on va parcourir les règles de la proposition à la conclusion ou bien on remontera de l'effet à la cause. En utilisant l'exemple du potassium on pourrait formuler 3 règles de la façon suivante :

- 1. Si le sol est argileux alors le niveau du K dans la solution doit être plus élevée.
- 2. Si la capacité d'échange des cations est faible alors la réponse à la fumure potassique est plus probable.
- 3. Si le potassium échangeable est inférieur à 1 mg par kilo de sol sec alors la réponse est probable et ainsi de suite ... avec application à une plante donnée dont la plus ou moins grande avidité pour le K est fournie.

Le système expert doit pouvoir parcourir ces règles et arriver à une conclusion telle que: la réponse à la fumure potassique de telle plante sur tel sol dont les caractéristiques ont été puisées dans une base de données est soit certaine, soit probable, soit peu probable ou improbable. Il doit aussi justifier la conclusion finale à laquelle il est arrivé en citant les règles qu'il a invoquées.

Inversement, en chaînage arrière, le système partira de l'observation d'une plante qui manifeste des symptômes de carence ou de maladie et remontera à la cause.

C'est évidemment ce cheminement qui sera surtout invoqué lors de l'utilisation de systèmes experts pour le diagnostic des causes d'une pathologie donnée, soit en médecine humaine, soit pour les maladies des plantes.

## 2. OUTILS

Tout comme les programmes purement procéduraux ont leur langage dont trois exemples ont été décrits dans les chapitres qui précèdent, l'intelligence artificielle et donc les systèmes experts ont leurs langages qui ont été développés pour les besoins de la cause.

Tout comme le FORTRAN a été développé pour les calculs numériques, le LISP (pour LIST Processing) a été développé au M.I.T. peu d'années après le FORTRAN, un peu plus tard le PROLOG (PROgrammation LOGique) a été développé à Marseille.

Le choix entre ces deux langages n'est pas seulement une question de préférence personnelle. Ces langages évoluent d'ailleurs rapidement et c'est ainsi que le LISP après avoir éclaté en une multitude de dialectes s'est stabilisé dans le COMMON LISP.

Les outils de développement sont très nombreux et fournissent des moyens de travail plus ou moins puissants. Des systèmes très puissants peuvent être installés sur des micro-ordinateurs sur lesquels ils fonctionnent avec une rapidité très satisfaisante.

### 3. CONCLUSION

Le sujet est difficile, il requiert la contribution, d'une part, d'un expert en la matière et, d'autre part, de ce qu'il est convenu d'appeler un ingénieur cognitif qui sera chargé de traduire ou d'exprimer les connaissances précises ou floues de l'expert.

Toutefois, malgré la difficulté, il s'imposera à l'agronome et au forestier. Par exemple, un colloque récent de l'IUFRO (1989) a été consacré à "Artificial Intelligence and growth models for forest management decisions".

Il existe déjà une revue consacrée aux applications des systèmes experts en matière environnementale (AI applications in Natural Resource Management. AI Applications P.O. Box 3066 Moscow, Idaho, 83843 USA).

### BIBLIOGRAPHIE

Il existe une énorme bibliographie couvrant les quelque 45 ans de recherches sur l'intelligence artificielle et les systèmes experts. Ce qui suit est un choix strictement personnel et qui n'a d'autres buts que de favoriser l'accès du sujet à un jeune chercheur.

L'article de "La Recherche" représente encore la meilleure introduction au problème (Numéro spécial "L'intelligence artificielle" Octobre 1985).

En ce qui concerne l'intelligence artificielle, on se limitera aux deux suivants :

Barr A. & Feigenbaum E.A. (1981) The handbook of artificial intelligence, T.I, p.3, Heuritech Press, Stanford, California

Winston P.H. (1992) Artificial intelligence. 3rd Edition Addison-Wesley, 544pp

•  **Systèmes experts *sensu stricto***

Farreny H. (1989) Les systèmes experts, principes et exemples. CEPADUES-Editions, Toulouse, 254p

Nebendahl D. (1988) Expert systems. Introduction to the technology and applications. Siemens AG et Wiley, 200p

Hart A. (1988) Acquisition du savoir pour les systèmes experts. Masson, Paris, 140p

Jackson P. (1990) Introduction to expert systems. 2nd Ed. Addison-Wesley, 352p

•  **Outils de travail**

L'apprentissage du LISP: les 3 références qui suivent devraient suffire, la 4ème est donnée pour l'amusement qu'elle peut procurer :

1. Hasemer T. & Domingue J. (1989) Common LISP programming for artificial intelligence. Addison - Wesley, 444p  
(à entreprendre après la lecture du suivant).
2. Steele D.J. (1989) Golden Common LISP A hands - on approach. Addison - Wesley, 543p (probablement la meilleure initiation).
3. Steele G.L. (1984) Common LISP. The language. Reference manual. Digital Press, 465p (indispensable comme référence)
4. Friedman D.P. & Felleisen M.P. (1987) The little LISP. MIT Press. Cambridge Mass., 186p

Pour l'apprentissage de PROLOG, le manuel de la version TURBO et un petit livre par les auteurs:

Giannesini F. *et al.* (1986) PROLOG Addison - Wesley, 260p

•  **Outils de développement**

On trouvera dans le livre suivant:

Vadera S. (1989) Expert system applications SIGMA Press, 274p

Une liste des avantages et des inconvénients des langages LISP et PROLOG et des principaux systèmes de développement ainsi qu'un catalogue de 46 "Expert System Development Tools" et de leurs distributeurs en Europe et aux USA, ainsi que de leur prix lequel peut varier suivant plusieurs ordres de grandeur.

Une collection d'exemples de l'application des systèmes experts aux problèmes d'environnement se trouve dans l'article de:

Davis J.R. & Clark J.L. (1989) A selection bibliography of expert systems in natural Resource management. *AI Applications* 3 : 1-18

## TABLE DES MATIÈRES

<b>Sommaire</b>	<b>5</b>
<b>Préfaces</b>	<b>7</b>
<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	<b>9</b>
<b>Chapitre 1. BILAN DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DU SOL</b>	<b>11</b>
1. Introduction	11
2. Analyse du problème	11
3. Algorithme pour la solution	12
3.1. Méthode analytique	12
3.2. Méthode numérique	13
4. Programmation	16
5. Simulation et validation	20
6. Conseils de prudence	26
<b>Chapitre 2. PROPAGATION DE LA CHALEUR DANS LE SOL</b>	<b>29</b>
1. Analyse du problème	29
2. Algorithme pour la solution du problème	31
2.1. Solution analytique	31
2.2. Solution numérique	34
3. Programmation de la solution	41
4. Simulation et validation	44
<b>Chapitre 3. AÉRATION DU SOL</b>	<b>49</b>
1. Analyse du problème	49
2. Algorithme pour la solution du problème	53
2.1. Solution analytique	53
2.2. Solution numérique	55

3. Programmation de la solution	61
3.1. Solution analytique	61
3.2. Solution numérique	61
4. Simulation et validation	64
5. Exemple d'un autre langage	68
<b>Chapitre 4. ÉCHANGE IONIQUE</b>	<b>73</b>
1. Introduction	73
2. Analyse du problème	74
3. Algorithme pour la solution du problème	79
4. Programmation de l'algorithme	80
5. Validation du modèle	85
6. Exemple d'un autre langage : le FORTRAN	85
<b>Chapitre 5. SPÉCIATION DE LA SOLUTION DU SOL</b>	<b>89</b>
1. Introduction	89
2. Analyse du problème	89
3. Algorithme pour la solution du problème	90
4. Programmation de l'algorithme	94
5. Validation	105
<b>Chapitre 6. MOUVEMENT DES SOLUTÉS DANS LES SOLS</b>	<b>109</b>
1. Introduction	109
2. Transport convectif à travers un milieu poreux saturé	110
3. Algorithme pour la solution du problème	114
3.1. Solutions analytiques	114
3.2. Résolution de l'équation de diffusion avec convection	119
3.3. Méthodes numériques décrivant le mouvement de soluté dans un sol	120
3.3.1. <i>Formulation générale</i>	120
3.3.2. <i>Application à l'équation en variables adimensionnelles</i>	122
3.3.3. <i>Pseudo-dérivation "physique"</i>	123
3.3.4. <i>Test de fiabilité des équations numériques</i>	123
3.3.4.1. Solutions numériques de l'équation de diffusion avec convection et échange d'ions	124
4. Programmation des algorithmes	127
4.1. Lessivage des nitrates par la pluie	127



4.2. Mouvement des sels dans le sol d'un périmètre irrigué marocain	133
5. Adsorption, biodégradation, volatilisation et mouvement des produits phytosanitaires dans le sol	149
5.1. Analyse du problème	149
5.2. Modélisation de l'adsorption	150
5.2.1. <i>Considérations générales</i>	150
5.2.2. <i>Formalisation des phénomènes</i>	151
5.2.2.1. Adsorption	151
5.2.2.1.1. Formalisme de Langmuir	151
5.2.2.1.2. Formalisme de Freundlich	152
5.2.2.1.3. Isotherme linéaire	153
5.2.2.2. Désorption	153
5.2.2.2.1. Formulation du type Freundlich	153
5.2.2.2.2. Modélisation compartimentale	154
5.2.3. <i>Prévision de l'adsorption</i>	154
5.2.3.1. Relations entre $K_d$ et des grandeurs relatives aux sols	154
5.2.3.2. Relations entre $K_d$ et des grandeurs moléculaires	155
5.2.3.2.1. Coefficients de partage	155
5.2.3.2.2. Paramètres structuraux	157
5.3. Modélisation du devenir	158
5.3.1. <i>Cadre général</i>	158
5.3.2. <i>Formulations</i>	159
5.3.2.1. Hypothèses et équation générale	159
5.3.2.2. Formulation des grandeurs statiques	161
5.3.2.2.1. Concentration en phase liquide $c_L$	161
5.3.2.2.2. Concentration en phase gazeuse $c_G$	161
5.3.2.3. Formulation des grandeurs dynamiques	162
5.3.2.3.1. Coefficient de dégradation	162
5.3.2.3.2. Coefficients de diffusion moléculaire	163
5.3.3. <i>Calcul de la concentration totale <math>c_T</math></i>	163
5.3.3.1. Conditions aux limites	163
5.3.3.1.1. Conditions initiales	163
5.3.3.1.2. Conditions à la limite supérieure	164
5.3.3.1.3. Condition à la limite inférieure	164
5.3.3.2. Expression de la concentration totale $c_T$	164
5.3.3.3. Expression de la densité de flux $J_s$	165
6. Comparaison des solutions analytiques et numériques	165
 ANNEXE I (Chapitre 6)	 177

<b>Chapitre 7. MODÉLISATION DE LA MINÉRALISATION ET DE LA NITRIFICATION</b>	<b>183</b>
1. Introduction	183
2. Analyse du problème	183
2.1. Cinétique de la nitrification	183
2.1.1. <i>Allure générale du phénomène</i>	183
2.1.2. <i>Formulation de la cinétique de la nitrification</i>	184
2.1.3. <i>Rôle de la température</i>	185
2.1.4. <i>Relations entre les paramètres</i>	187
2.2. Cinétique de la nitrification et de la minéralisation dans le sol	188
2.2.1. <i>Oxydation des nitrites</i>	188
2.2.2. <i>Oxydation de l'ammonium</i>	188
2.2.3. <i>Ammonification dans le sol</i>	189
2.2.4. <i>Formulation de la cinétique de synthèse et de minéralisation de la matière organique</i>	189
2.2.5. <i>Évaluation des paramètres</i>	190
2.2.6. <i>Formulation de l'effet du pH</i>	193
3. Recherche d'un algorithme	195
4. Programmation de la solution	199
5. Validation du modèle	214
<b>Chapitre 8. ÉLÉMENTS DE GÉOSTATISTIQUE</b>	<b>217</b>
1. Introduction	217
2. Structure spatiale	218
2.1. Notion de structure spatiale	219
2.2. Hypothèses	223
2.3. Estimation du variogramme	224
2.4. Mise en œuvre informatique de l'estimation du variogramme	225
2.5. Inférence de la structure	230
2.6. Mise en œuvre informatique de l'inférence de la structure spatiale	233
3. Estimation spatiale et sa variance	234
3.1. Notion d'estimation spatiale	234
3.2. Krigeage	238
3.3. Aperçu sur les différentes formes de krigeage	240
3.4. Mise en œuvre informatique du krigeage	242
4. Conclusion	245

<b>Chapitre 9. SYSTÈMES EXPERTS EN SCIENCE DU SOL</b>	<b>249</b>
1. Introduction	249
2. Outils	252
3. Conclusion	253

## Liste des figures, programmes et tableaux

### • Figures

Illustration de la méthode d'Euler avec une ou deux évaluations de la dérivée pour l'intervalle $h = x_{j+1} - x_j$	14
Évolution de la teneur en matière organique d'après l'équation (6)	22-23
Oscillation de la température dans le sol à 3 profondeurs pendant 48 heures à partir d'une oscillation sinusoïdale imposée à la surface du sol	33
Maillage du domaine $z, t$ en coordonnées adimensionnelles pour un type particulièrement simple de solution numérique	39
Comparaison des solutions analytiques et numériques	44
Évolution cumulée de $\text{CO}_2$ par un sol de vigne incubé à $28^\circ$	51
Partition du profil en 5 couches élémentaires pour lesquelles on calcule les flux d' $\text{O}_2$ à l'entrée et à la sortie ainsi que la consommation par tranche sous section unitaire	58
Profil de la concentration en oxygène (en %) dans l'atmosphère du sol calculé numériquement pour les valeurs indiquées de la consommation en oxygène de la couche superficielle	65
Isotherme d'échange Na-Ca et Variation du coefficient de sélectivité avec la composition cationique	76
Méthode graphique de détermination de l'équilibre d'échange et méthode numérique de détermination de l'équilibre d'échange	78
Ordinogramme pour la détermination du point d'équilibre d'un échange ionique	81
Ordinogramme du programme de spéciation	98
Ordinogramme partiel du modèle "mouvement des sels dans le sol"	135
Solutions analytique et numérique pour un nombre de Peclet = 8	169
Solutions analytique et numérique pour un nombre de Peclet = 16	169
Solutions analytique et numérique pour un nombre de Peclet = 32	170
Solutions analytique et numérique pour un nombre de Peclet = 64	170
Ordinogramme de l'algorithme de résolution du système d'équations différentielles utilisé dans le programme de modélisation de la nitrification	197

Trois cas de répartition spatiale de 14 valeurs données sur un transect régulièrement échantillonné	219
Calcul des semi-variances pour les trois cas de la figure p 219	221
Graphes des semi-variances en fonction de la distance entre les points: cas de la profondeur du sol sur trois unités cartographiques	222
Histogrammes et variogrammes de la conductivité hydraulique à saturation sur le site de Katouré (Sénégal)	227
Variogrammes de la conductivité hydraulique à saturation sur le site de Katouré (Sénégal)	229
Principales caractéristiques d'un variogramme	231
Principaux modèles de structure	232
Modèles de structure retenus pour les données de conductivités hydrauliques à saturation sur le site de Katouré (Sénégal)	235
Valeurs de poids affectés aux points voisins pour l'estimation d'un point $x_0$	237
Cartes des estimations et des variances d'estimation obtenues par krigeage à partir des données de conductivité hydraulique à saturation sur le site de Katouré (Sénégal)	239
Blocs diagrammes de la profondeur du sol :	
estimation par krigeage ponctuel (A)	
variance d'estimation associée (B)	
estimation par krigeage bloc (C)	
variance d'estimation associée (D)	241

## • Programmes

Calcul de la dynamique de la matière organique du sol suivant le modèle de Hénin	17
Calcul de la variation de la température avec la profondeur du sol	41
Calcul du profil de consommation en $O_2$ du sol	62
Programmation de la solution analytique en APL	69
Calcul de l'équilibre d'échange ionique pour un rapport sol/solution très petit	82
Calcul de l'équilibre d'échange ionique pour un rapport sol/solution fini	83
Simulation d'échange ionique sur FORTRAN	86
Calcul des concentrations ioniques et de paires d'ions en fonction de la pression partielle de $CO_2$	99
Calcul de déplacement d'un soluté non réactif par l'eau de pluie à travers un sol homogène à teneur en eau constante	130
Calcul du mouvement des sels dans un sol irrigué du périmètre du Tadla au Maroc	136
Calcul de la concentration relative dans l'effluent	171

Calcul numérique simple du mouvement des solutés non réactifs dans un sol	173
Cinétique de la nitrification en solution d'un sel d'ammonium par une population mixte de bactéries nitrifiantes	199
Programme non conversationnel de simulation de la minéralisation et de la nitrification dans le sol	207

## • Tableaux

Exemple de sortie pour le calcul de la teneur en matière organique à partir de la solution analytique du modèle de Hénin ou de quatre versions de la méthode d'Euler	19
Exemple de sortie pour le calcul de la teneur en matière organique en fonction du temps destiné à comparer les résultats de la solution analytique du modèle de Hénin avec quatre versions de la méthode d'Euler différant par la valeur du pas d'intégration ou le nombre d'évaluations de la dérivée par pas (1 ou 2)	20
Constantes de décomposition de la matière organique et demi-vie de la matière organique en excès	25
Essais de simulation avec le programme 1 pour une fraction volumique en eau constante et des valeurs de la consommation en oxygène de 52 et 26 $\mu\text{l}/\text{cm}^3$ de sol par jour	66
Essais de simulation avec le programme 1 pour une fraction volumique en eau constante et des valeurs de la consommation en oxygène de 13 et 6.5 $\mu\text{l}/\text{cm}^3$ de sol par jour	67
Constantes de stabilité des paires d'ions principales	95
Calcul des concentrations en Ca, Mg, $\text{SO}_4$ , Na, Cl, K, ' $\text{H}_2\text{CO}_3$ '	105
Comparaison de la spéciation de l'eau d'un ruisseau forestier par le programme 1 et le programme GEOCHEM	107
Exécution interactive du programme 1	132
Fichier de données utilisable pour les calculs effectués par le programme 2	146
Exemple de sortie du programme FORTRAN de calcul du mouvement des sels dans le sol d'un périmètre d'irrigation marocain d'après le fichier de données	146
Exemples de relations entre la constante d'adsorption et la teneur en matière organique (ou en carbone) n = nombre d'observations	155
Exemples de relations entre le coefficient de sorption solubilité dans l'eau	156
Exemples de relations entre le coefficient d'adsorption et le coefficient de distribution octanol-eau	157
Exemples de relations entre le coefficient d'adsorption et certains paramètres moléculaires	157
Fichier type de données pour le programme 3 (p.171)	172

Paramètres utilisés dans le calcul de la cinétique de la nitrification à 30 °C	187
Coefficients de température utilisés pour le calcul de la cinétique de nitrification à diverses températures	187
Paramètres à 30°C avec leur énergie apparente d'activation	192
Exemple de sortie du programme de cinétique de la nitrification en solution	204

## *Parus chez Actes Éditions*

### .....*Revue*

**Actes de l'Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II (ISSN 0851-0466)**  
Périodique Scientifique et Technique Multidisciplinaire Trimestriel paraissant en  
Anglais ou Français avec résumés en Arabe, Anglais et Français

### .....*Ouvrages et Logiciels*

#### **Collection "Proceedings"**

- Sécheresse, gestion des eaux et production alimentaire (1988), 364 p.  
Constitution de réseaux thématiques de recherche agricole au Maghreb édité par  
A. BIROUK, A. OUHSINE & T.E. AMEZIANE (1989), 182 p.  
Conservation des ressources végétales édité par M. REJDALI & V.H. HEYWOOD  
(1991), 188 p.  
Ley Farming édité par Maria AMINE (1991), 180 p.  
Utilisation industrielle du froid édité par A. LAHMAM-BENNANI (1993), 140p.  
Survie et conservation des fleurs coupées et des plantes ornementales édité par  
A. LAHMAM- BENNANI (1993), 142 p.  
Le point sur l'aviculture au Maroc par A. AÏT BOULAHSEN, M. EL HOUADFI &  
F. GUESSOUS (Éds.) (1994), 186 p.  
Contribution du froid à la préservation de la qualité des fruits, légumes et produits  
halieutiques par A. LAHMAM-BENNANI & D. MESSAHO (1994), 484 p.

#### **Collection Travaux Sur le Terrain "TST"**

- Réflectance spectrale des sols de Settat (Chaouia, Maroc) par M. HINSE, Q.H.J.  
GWYN, F. BONN, A. MERZOUK, M. BADRAOUI & L. SERRAOU (1989), 132 p.

#### **Collection Économie et Développement "ED"**

- Agriculture et revenus par M. RAKI (1991), 132 p.  
L'impôt, l'état et l'ajustement par N. AKESBI (1993), 472 p.

#### **Collection Agriculture et Développement "AD"**

- Productions fourragères et systèmes animaux par F. Guessous (1991), 120 p.  
Le secteur des légumineuses alimentaires au Maroc par M. AMINE, A. BAMOUH,  
A. BASLER, H. BELHADFA, A. BOUGHADAD, M. BOULIF, M. CARNAP,  
A. DRIOUCHI, R. EL MEZROUI & J.P. HUSI (1992), 360 p.

### Collection Documents Scientifiques et Techniques "DST"

- L'Amandier et sa culture au Maroc par R. LOUSSERT, H. MOUSSAOUI & D. M. WALALI-LOUDIYI (1989), 148 p.
- Phoracantha* par A. FRAVAL & M. HADDAN (1989), 40 p.
- Lymantria dispar* par A. FRAVAL, P. GRAF, M. HAMD AOUI, Z. KADIRI, H. RAMZI, C. VILLEMANT édité par A. FRAVAL (1989), 228 p., 6 pl. couleurs
- GIRAF (Logiciel sur disquette PC) par A. FRAVAL & S. MERZOUK (1989)
- À la Découverte de la forêt de la Mamora (couverture en liège) par Gh. CHLYEH, A. FRAVAL, J. NADORI & C. VILLEMANT (1990), 148 p., couverture en liège, 8 planches en couleurs
- LEPISM (Logiciel sur disquette PC 5,25"ou 3, 5") par A. FRAVAL & S. MERZOUK (1991)
- Les noms des plantes au Maroc par P. Y. BERTRAND (1991), 168 p.
- Les mauvaises herbes du Souss par C. BOULET, M. BOUHACHE, M. WAHBI & A. TALEB (1991), 296 p.
- Le patrimoine végétal des Provinces sahariennes du Maroc par A. BIROUK, J. LEWALLE & M. TAZI (1991), 80 p.
- La faune du Chêne-liège par S. BENHALIMA, J. BONIS, A. BOUCHAFRA, M. CHADIGAN, A. FRAVAL, M. LAMOTTE, A. LOMRI, A. MINT JIDDOU, I.N. OULD BOURAYA, H. RAMZI, M. THÉVENOT, C. VILLEMANT édité par C. VILLEMANT & A. FRAVAL (1991, 1992), 338p.

### Collection Manuels Scientifiques et Techniques "MST"

- Les maladies infectieuses du mouton, T.I par M. FASSI-FEHRI (1988), 472 p.
- Les maladies infectieuses du mouton, T.II par M. FASSI-FEHRI (1988), 320p.
- L'élevage du mouton dans un pays à climat méditerranéen. Le système agropastoral du Maroc par A. BENKIRANE, Y.M. BERGER, G.E. BRADFORD, I. BOUJNANE, R. BOUKHLIQ, M. BOURFIA, L. DERQUAOUI, A. EL AICH, M. EL IDRISSE, F. GUESSOUS, A. HAMLIRI, A. HAMMOUDI, D.W. JOHNSON, W.L. JOHNSON, A. KABBALI, A. LAHLOU-KASSI, H. OUHELLI, N. RIHANI, A. TIBARY édité par A. KABBALI & Y. M. BERGER (1990), 236p.
- Éléments d'amélioration génétique des plantes par A. ZAHOUR (1992), 232 p., *Grand Prix du Maroc 1993 pour les Sciences et la Technologie*
- Reproduction équine, Tome I : la jument par A. TIBARY & M. BAKKOURY avec la collaboration de A. Anouassi, A. Mazouz, M. Ouassat & A. Sghiri (1994), 436 p.

Pour plus d'informations, contacter **Pr. M. ETTALIBI**,

Éditeur en Chef, **Actes Éditions**, Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II,

B.P. 6202 -Instituts, 10 101 RABAT (Maroc), Tél. (07) 77 43 51

Telex AGROVET 368 73 M Fax (212) (07) 77 81 35 ou 77 81 77

Achevé d'imprimer  
4ème trimestre 1994

*Imprimerie El Maarif Al Jadida,*

*Rabat*



## ملخص

يشتمل الكتاب على عدد من الأمثلة للتفاعلات الترابية مع وصف الآليات الأساسية قصد وضع النماذج الرياضية؛ وقد تم استعمال نظامي البرمجة بازيك و فورتران.

## Abstract

Examples are presented for several processes occurring in the soil, an outline is given for their mathematical modelling followed by their BASIC or FORTRAN implementation together with examples of the output.

## Résumé

Une série d'exemples de processus pédologiques est présentée avec une description des mécanismes de base pour leur modélisation mathématique. Deux langages de programmation, le BASIC et le FORTRAN, ont été utilisés.

## Resumen

Una serie de ejemplos de procesos pedológicos estaba presentada con una descripción de los mecanismos de base para las modulacion matematicas. Dos lenguajes de programacion fuer utilizados: El Basico y El Fortran.

*Actes Éditions*

Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II  
B.P. 6202-Instituts, 10 101 RABAT (Maroc)  
Fax (07) 77 81 35 ou 77 81 77 Tél. (07) 77 43 51

ISBN : 9981-801-07-0