

Protocole d'extraction, de conservation et de filtration des eaux libres du sol

Véronique MAITRE*

RÉSUMÉ

Une méthodologie d'extraction simple et peu coûteuse des eaux libres d'un sol a été mise au point dans le but d'effectuer un suivi saisonnier de la composition chimique des eaux naturelles. On s'intéresse en particulier à des éléments présents à faible teneur, dont certains peuvent exister sous plusieurs états rédox en solution. Les problèmes de perturbations chimiques des solutions extraites rencontrés si on utilise des matériaux microporeux nous ont conduits à préférer un dispositif type lysimètre sans tension et donc à nous restreindre à l'étude des eaux libres. Toutes les étapes précédant l'analyse des solutions (extraction, transport et filtration) mettent ainsi en jeu des matériaux inertes, elles se déroulent également en système fermé par rapport à l'oxygène atmosphérique et à l'abri de la lumière.

MOTS-CLÉS : eau du sol - échantillonnage - rédox - géochimie.

A METHOD FOR EXTRACTION, STORAGE AND FILTRATION OF WATERS IN SATURATED SOILS

An inexpensive, simple methodology has been developed to extract waters from saturated soils, with intent to follow the chemical seasonal fluctuations of natural waters. These studies are aimed at elements with low concentrations, some of which could exist in several redox states in soil waters. Because using microporous material may affect the chemistry of soil solutions, we chose a zero tension lysimeter method and, thus, we are limited to free waters studies. All the steps preceding the analysis (sampling, storage, filtration) use inert material and take place in a system closed to oxygen from the atmosphere and in the dark.

KEY-WORDS : soil water - sampling - oxydation reduction - geochemistry.

Le dispositif décrit ici est utilisé pour prélever régulièrement des eaux dans différents horizons pédologiques afin d'effectuer un suivi saisonnier *in situ* de la composition chimique des eaux naturelles. On doit alors utiliser des dispositifs qui restent en place au fur et à mesure des prélèvements afin d'obtenir des données comparables : le type de dispositif le mieux adapté est alors la lysimétrie. On propose ici une méthodologie d'extraction d'eaux libres du sol, *in situ*, et permettant d'obtenir des données comparables dans le temps. Cette méthodologie permet de travailler sur des eaux contenant des éléments à faibles concentrations, car elle se caractérise par une réactivité chimique minimale par rapport aux solutions. Cette méthodologie convient de plus à des études d'espèces rédox en solution, car toutes les étapes de manipulation (extraction, stockage et filtration des solutions) se déroulent à l'abri de l'oxygène de l'air et de la lumière.

* Laboratoire de Science du Sol INRA-ENSAR,65, rue de Saint-Brieuc, 35042 Rennes.

EXTRACTION DES SOLUTIONS DU SOL

Problèmes posés par l'utilisation de bougies poreuses et choix du dispositif

Il existe des lysimètres avec ou sans tension : les premiers permettent de prélever des eaux libres et des eaux liées du sol, car ils sont constitués d'un matériel microporeux qui aspire les eaux liées du sol par succion. Mais ces matériaux développent une grande surface de contact avec les solutions, caractérisée par une certaine capacité d'échange qui ne peut être négligée lorsque l'on recueille des eaux diluées (CHEVERRY, 1983 ; DEBYLE *et al.*, 1988).

Le matériau microporeux le plus souvent utilisé et étudié est la céramique ; plusieurs phénomènes peuvent intervenir au contact céramique-solution du sol. Des libérations de calcium, magnésium et sodium par les parois poreuses ont été observées (GROVER et LAMBORN, 1970). De nombreux auteurs proposent un rinçage des céramiques à l'acide dilué puis à l'eau distillée avant leur implantation, en constatant cependant qu'il persiste des libérations de calcium (GROVER et LAMBORN, 1970), surtout dans les solutions acides (RASMUSSEN *et al.*, 1986), d'aluminium à pH 4 (LITAOR, 1987) et de silice (ZIMMERMAN *et al.*, 1978). Les céramiques ont, de plus, une capacité de sorption très marquée pour les phosphates (HANSEN et HARRIS, 1975 ; NAGPAL, 1982 ; ZIMMERMAN *et al.*, 1978) et pour le potassium (NAGPAL, 1982). Lorsque les eaux restent dans la bougie après extraction du sol, il existe une diminution de la teneur en nitrates des eaux (HANSEN et HARRIS, 1975) interprétée comme un phénomène de diffusion entre l'intérieur et l'extérieur de la paroi poreuse (NAGPAL, 1982) ; RASMUSSEN *et al.* (1986) constatent, dans les sols podzoliques, une diminution des teneurs en fer et aluminium dans les eaux extraites *in situ* par des bougies, par blocage des complexes organo-minéraux à l'extérieur des parois. Il a également été constaté que même lorsque les parois sont considérées comme rincées, elles développent une nouvelle réactivité par rapport aux solutions du sol après implantation (DEBYLE *et al.*, 1988).

C'est la conjugaison de tous ces phénomènes susceptibles d'intervenir dans les eaux prélevées qui constitue un risque trop important de biais des données obtenues dans un milieu dilué. Depuis quelques années, se développent des recherches sur l'utilisation de bougies poreuses en téflon. Ce matériau est inerte, mais les constructeurs doivent effectuer un traitement pour le rendre hydrophile et créer une microporosité. Ces traitements engendrent une réactivité des bougies par rapport aux solutions. CREASEY et DREISS (1988) constatent que des bougies téflon (TimcoTM) libèrent, après rinçage à l'acide chlorhydrique puis à l'eau distillée, plus de fer, de cuivre et de chrome que des bougies en céramique. Des essais que nous avons réalisés avec des bougies de construction différente (PrenartTM) ont donné également des résultats décevants : même après un long rinçage, on constate la persistance d'une libération d'éléments, et surtout une libération croissante de silice au cours du rinçage. A la fin du processus de rinçage, des libérations importantes (calcium, magnésium et fer) par une bougie testée sur une solution acide et complexante ont été observées (MAITRE *et al.*, 1991).

Les matériaux microporeux actuellement disponibles présentent donc une trop grande réactivité chimique par rapport aux solutions. Nous avons choisi d'utiliser un systè-

me qui se caractérise par une surface d'échange négligeable et constitué d'une matière plastique non traitée. Ceci nous limitera, par contre, à l'étude des eaux libres dans des sols engorgés.

Description et mode d'emploi du dispositif retenu

Le système choisi a été proposé par ELEUTERIUS (1980). Il est constitué d'un flacon rigide en polypropylène bouché par un bouchon en caoutchouc. Deux tuyaux sont hermétiquement insérés dans le bouchon : le premier en tygonTM, destiné à faire une dépression dans le système (B) ; le deuxième en téflonTM, destiné à récupérer les solutions du sol après l'extraction (A). Le flacon est percé de trous et entouré d'un tissu synthétique qui évitera le colmatage trop rapide du système par le sol (Fig. 1). Les matériaux sont rincés à l'acide nitrique dilué puis à l'eau ultrapure avant leur installation.

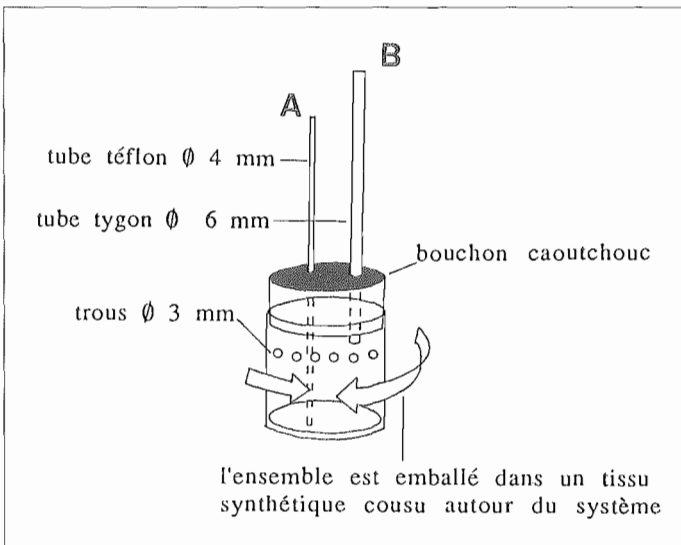


Figure 1 :

Système utilisé pour extraire les eaux dans des sols saturés.

Apparatus for extracting waters from saturated soils.

L'utilisation du système est modifiée afin d'éviter les contaminations par l'oxygène de l'air. Pour recueillir les solutions, on peut opérer par poussée d'un gaz inerte ou par aspiration des solutions, en ouvrant le tube tygon sur une réserve d'air désoxygéné par réaction chimique. Cette dernière solution est plus simple et moins coûteuse, car elle ne nécessite pas le transport d'une réserve de gaz.

Chaque système est mis en place dans un prétrou effectué à la profondeur voulue à l'aide d'une tarière ; le système est poussé avec une canne jusqu'au fond de ce trou, ce dernier est ensuite rebouché avec la terre extraite que l'on tasse au fur et à mesure du rebouchage. On retourne enfin une soucoupe en plastique sur la terre remaniée afin d'éviter le ruissellement de l'eau de pluie. Le système est utilisé plusieurs fois sans garder les solutions obtenues afin de laisser s'équilibrer l'échantillonneur avec le sol.

Avant le prélèvement, on vide et on jette l'eau contenue dans le flacon avec une seringue branchée en A et la fiole à vide contenant de l'air désoxygéné en B ; on ferme ensuite A et on effectue en B une dépression avec une seringue. Après une heure ou deux, on réalise le prélèvement de la solution contenue dans le flacon avec une seringue

en pyrex branchée en A et la fiole contenant de l'air désoxygéné en B. Enfin, on effectue une légère dépression avant de fermer les arrivées A et B jusqu'au prochain prélèvement.

La désoxygénation de l'air de la fiole s'effectue en introduisant dans celle-ci 25 ml de dithionite de sodium (200 g/l) puis 4 ml de soude (750 g/l) à l'aide d'une aiguille hypodermique ; le mélange ainsi obtenu absorbe l'oxygène de l'air contenu dans la fiole (1 ml absorbant 10,5 ml d'oxygène) même à de faibles températures selon la réaction $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{NaHSO}_3$.

CONSERVATION ET FILTRATION DES SOLUTIONS

La seringue utilisée pour recueillir l'échantillon est en pyrex et recouverte de papier d'aluminium. Les solutions sont ramenées dans ces seringues au laboratoire, à l'abri d'échange avec l'oxygène de l'air et à l'abri de la lumière ; elles sont filtrées dès l'arrivée au laboratoire.

Inertie chimique pendant la filtration

Nous utiliserons des microfiltres de surface à structure spongieuse en nitrate de cellulose Sartorius™ avec une maille de 0,2 µm, préalablement rincés par trempage 24 heures dans l'acide nitrique 0,5%, puis à l'eau ultrapure, afin d'éliminer les pollutions par le filtre dans les solutions (BUFFLE, 1988) ; ce choix allie une bonne efficacité de rétention, un taux de colmatage minimum et une bonne inertie chimique (LAXEN et CHANDLER, 1982).

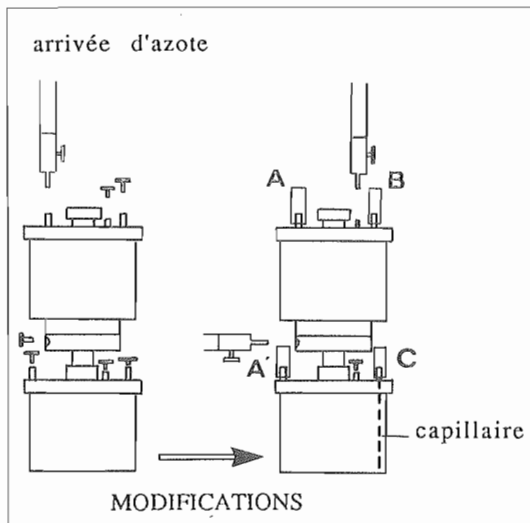


Figure 2 :

Filtration sous pression d'azote, modifications effectuées sur les modules Sartorius™.

Filtration under nitrogen pressure : modifications made on Sartorius™ apparatus.

Préservation des solutions de l'air pendant la filtration

La filtration doit être effectuée sous pression d'un gaz inerte vis-à-vis du rédox des solutions ; nous avons modifié l'utilisation des modules Sartorius afin de filtrer les solutions sous pression d'azote, après balayage des compartiments des modules et afin d'ef-

fectuer les transferts avant et après filtration toujours en système fermé par rapport à l'atmosphère (Fig. 2).

Avant le transfert de l'échantillon dans les modules, on effectue un balayage d'azote dans les deux compartiments pendant 40 mn environ : B et C sont fermés, A et A' sont légèrement ouverts. On ferme ensuite les arrivées de gaz ainsi que A et A'. On transfère l'échantillon de la seringue dans le module B, puis on remet le compartiment supérieur sous pression. Dès que la filtration est terminée, on ferme l'arrivée de gaz supérieure et on met le compartiment inférieur sous pression d'azote : ceci permet d'éviter l'entrée d'oxygène dans le module dont la pression interne est supérieure à la pression atmosphérique. Il suffit, pour prélever une fraction de l'échantillon sans ouvrir tout le système, d'ouvrir légèrement C pour recueillir dans un bécher une aliquote par différence de pression et les échantillons sont alors disponibles pour analyse. Toutes ces opérations sont effectuées dans une pièce obscure.

Un test a été réalisé pour s'assurer de la non-contamination par l'oxygène de l'air dans les seringues et les modules sur des solutions de dithionite de sodium 5% contenant du carmin d'indigo 0,1% (CHARLOT, 1966) : celui-ci reste jaune pendant plusieurs jours et on montre ainsi que l'oxygène de l'air ne contamine pas les solutions.

Reçu pour publication : Juillet 1990

Accepté pour publication : Octobre 1990

BIBLIOGRAPHIE

- BUFFLE J., 1988. – *Complexation reactions in aquatic systems - an analytical approach*. Chapter 7 : Experimental determination of the *in situ* distribution of chemical species. Ellis Horwood limited series in analytical chemistry. A division of John Wiley and Sons. Chichester, 692 p.
- CHARLOT G., 1966. – *Les méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale*. Chapitre 34 : Oxygène et ses composés. Masson, Paris. 5^e édition, 1023 p.
- CHEVERRY C., 1983. – Problèmes méthodologiques posés par l'extraction des "solutions du sol" à l'aide de bougies poreuses. *Bulletin G.F.H.N.*, **14**, 47-65.
- CREASEY C.L., and DREISS S.J., 1988. – Porous cup samplers : cleaning procedures and potential sample bias from trace element contamination. *Soil Science*, **145**, 93-101.
- DEBYLE N.V., HENNES R.W. and HART G.E., 1988. – Evaluation of ceramic cups for determining soil solution chemistry. *Soil Science*, **146**, 30-36.
- ELEUTERIUS L.N., 1980. – A rapid *in situ* method of extracting water from tidal marsh soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**, 884-886.
- GROVER B.L. and LAMBORN R.E., 1970. – Preparation of porous ceramic cups to be used for extraction of soil water having low solute concentrations. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **34**, 706-708.
- HANSEN E.A. and HARRIS A.R., 1975. – Validity of soil water samples collected with porous ceramic cups. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **39**, 528-536.

- LAXEN D.P.H. and CHANDLER I.M., 1982. – Comparison of filtration techniques for size distribution in freshwaters. *Anal. Chem.*, **54**, 1350-1355.
- LITAOR M.I., 1987. – Aluminium chemistry : fractionation, speciation and mineral equilibria of soil interstitial waters of an alpine watershed, Front Range, Colorado. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 1285-1295.
- MAITRE V., BOURRIE G. and CURMI P., 1991. – Contamination of collected soil water samples by the dissolution of the mineral constituents of porous P.T.F.E. cups. *Soil Science* (à paraître).
- NAGPAL N.K., 1982. – Comparison among and evaluation of ceramic porous cup soil water samplers for nutrient transport studies. *Can. J. Soil Sci.*, **62**, 685-694.
- RASMUSSEN L., JORGENSEN P. and KRUSE S., 1986. – Soil water samplers in ion balance studies on acidic forest soils. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **36**, 563-570.
- ZIMMERMANN C.F., PRICE M.T. and MONTGOMERY J.R., 1978. – A comparison of ceramic and teflon *in situ* samplers for nutrient pore water determinations. *Estuarine and Coastal Marine Science*, **7**, 93-97.