

Caractérisation de la géochimie des interfaces nappe-rivière du bassin des Avenelles

Jean-Marie Mouchel¹, Stefany Rocha¹, Agnès Rivière², Gaelle Tallec³

¹ Sorbonne Universités, UPMC-CNRS-EPHE, UMR 7619 Metis, Paris

² Centre de Géosciences, Mines ParisTech, PSL, Fontainebleau

³ IRSTEA, Unité HBAN, Antony

Résumé

Les zones ripariennes sont le lieu d'une activité biogéochimique intense. Elles ont été largement étudiées dans les vallées alluviales où la perméabilité des milieux alluviaux est élevée. Dans le bassin de l'Orgeval, le ru des Avenelles n'est pas un cours d'eau alluvial, mais il traverse deux nappes (Brie et Champigny) et nous nous intéressons aux processus qui affectent la qualité de l'eau au travers de la zone riparienne lors des écoulements des sols et de la nappe de Brie vers le ru puis du ru vers l'aquifère du Champigny.

Les travaux menés au cours de cette année permettent de positionner la géochimie des éléments majeurs dans la zone riparienne par rapport à celle des nappes, des drains et du cours d'eau, et d'identifier les secteurs les plus réactifs.

Les bordures de rivière qu'il s'agisse de la zone latérale dite riparienne ou de la zone sous-jacente dite hyporhéique, sont des milieux particulièrement réactifs. Deux facteurs majeurs concourent à leur réactivité, d'une part la présence de quantités importantes de matières organiques réactives, d'autre part la complexité des écoulements qui y renouvelle la mise en contact de composés ou familles de composés réactifs. La zone riparienne est la zone est située sur la berge des cours d'eau, elle peut être alimentée par les eaux souterraines provenant du versant, ou par le cours d'eau, pour les deux à la fois. Elle est caractérisée par une interaction effective avec la surface du sol, notamment au travers des échanges facilités avec la végétation (évapotranspiration, prélèvement de nutriments, apports de matière organique et activité microbienne renforcée...). La zone hyporhéique est définie comme la zone d'écoulement souterrain qui comporte une quantité minimale, souvent fixée à 5 %, d'eau provenant de la rivière. Dans cette zone, l'eau de la rivière se propage dans un milieu différent, éventuellement enrichi à la traversée de l'interface benthique, ou de nombreux biofilms favorisent les processus microbiologiques. Avec des définitions différentes, les deux zones se recouvrent partiellement, elles peuvent être particulièrement actives autour de la rivière sous réserve d'être nourries par les écoulements.

La matière organiques réactive de la zone riparienne provient du développement de la végétation sur les berges, des exsudats racinaires et des débris végétaux incorporés au sol. Une autre source de matière organique probablement plus importante pour la zone hyporhéique provient du développement de biofilms et de dépôts à l'interface entre le cours d'eau et son lit. Des matières organiques issues de ces biofilms et dépôts peuvent être entraînés vers la zone hyporhéique dans certains secteurs privilégiés, ou en certaines périodes de l'année lorsque l'écoulement à l'interface entre la rivière et son lit est dirigé vers le bas (arrivée de l'écoulement sur de plus hauts fonds, périodes de forte évapotranspiration qui abaisse le niveau de l'eau sur les berges...). Sauf dans les cas de pertes avérées (écoulement sur des roches très perméables et sans étanchéification du lit), à grande échelle, la tendance générale est celle d'un écoulement des versants et des nappes phréatiques vers les cours d'eau, mais cette tendance peut-être fortement modifiée en fonction de la morphologie des cours d'eau et des saisons.

De nombreux travaux ont été menés pour évaluer l'importance des secteurs ripariens et hyporhéiques sur les transferts d'éléments et molécules d'intérêt (formes du carbone, de l'azote et du phosphore, voire du soufre, pesticides) mais il demeure difficile de généraliser l'importance de ces zones à l'échelle d'un bassin versant pour deux raisons principales. D'une part les processus qui s'y produisent ne sont pas spécifiques de ces secteurs mais peuvent se dérouler dans tous les secteurs plus ou moins hydromorphes ou saturés en eau dans un bassin versant. Une approche par bilan, pour autant qu'on puisse évaluer avec précision les quantités présentes dans les eaux de nappes ou issues des sols, ne seraient donc pas spécifiques des secteurs ripariens et hyporhéiques. Par ailleurs, ils sont hautement hétérogènes, en particulier en ce qui concerne leurs propriétés hydrauliques, ce qui affecte considérablement le devenir des nutriments et des contaminants.

Les approches par bilan sont facilitées dans des secteurs où l'eau de la rivière alimente régulièrement la zone alluviale. C'est le cas dans des régions sèches et en été, alors que l'évapotranspiration voire des prélèvements en nappe entraînent une baisse du niveau phréatique et favorise les exportations d'eau de la rivière. C'est le cas aussi dans des conditions morphologiques favorables (hauts fonds, méandres) où le jeu des mises en pressions liées à l'écoulement favorise les écoulements au travers des berges et des fonds pour peu que ceux-ci soient suffisamment perméables.

Par exemple, dans le Rio Grande, caractérisé dans sa partie aval par de fortes pertes d'eau qui alimentent la nappe alluviale et des canaux d'irrigation qui la parcourent Vinson et al. (2007) réalisent un bilan des espèces consommées d'électrons (oxygène, nitrate, oxydes de fer et de manganèse) qu'ils comparent à la production de bicarbonate qui traduit la dégradation de la matière organique, quelle que soit son origine (apportée par la rivière ou par la production végétale dans la plaine). La rivière étant la source d'eau très majoritaire dans ce système, avec des écoulements allant toujours dans la même direction, Vinson et al. parviennent à des bilans convaincants, mais non équilibrés, qui suggèrent également une réduction des sulfates. Ils négligent les échanges avec l'atmosphère (apports par la pluie probablement négligeables au vu des débits échangés et échanges de O₂ et CO₂).

Dans des têtes de bassin, les bilans peuvent être beaucoup plus complexes. Un site intéressant est celui étudié par Lowrance et al. (1983). Il s'agit d'un petit bassin versant forestier dans lequel une couche de sols très perméable (d'environ 1 mètre d'épaisseur) se positionne au dessus d'une couche imperméable. La zone riparienne occupe 30 % du bassin versant. 37 piézomètres permettent de suivre la composition de la nappe phréatique. Lowrance et al. montrent une rétention significative de Ca, Mg et K, alors que Cl est sensiblement conservatif. L'azote est très fortement retenu, à 90 %. Mais les situations peuvent être plus complexes, comme dans le cas décrit par Hill (1990a, 1990b) qui s'intéresse à une zone riparienne forestière, avec un sol riche en matière organique dans un bassin versant constitué de moraines épaisses. L'auteur montre que les eaux qui pénètrent dans la zone humide riparienne latéralement et verticalement sont hétérogènes (cations majeurs, isotopie de l'eau).

Le fonctionnement hydrologique des secteurs ripariens et hyporhéiques ainsi que la position de la zone concernée dans la circulation générale dans le bassin sont d'une importance considérable pour évaluer leur rôle biogéochimique. Le cas du ru des Avenelles, qui traverse plusieurs aquifères, est particulièrement intéressant parce qu'il présente plusieurs faciès potentiels de circulation en fonction de sa position par rapport aux différentes nappes. L'objectif de cette étude est de cartographier la qualité de l'eau des nappes et de la zone riparienne, de recalibrer ces données par rapport au fonctionnement biogéochimique du bassin versant, d'identifier les termes sources correspondant aux piézomètres ripariens et de mettre en évidence les relations entre circulation hydrologique et qualité de l'eau dans la secteur riparien.

1. Site de l'étude.

Le travail a été réalisé dans le bassin versant expérimental de l'Orgeval. Ce bassin versant est suivi depuis plusieurs décennies par IRSTEA. A partir de 2011, il a été équipé d'un réseau de piézomètres complémentaire destinée d'une part à conforter la modélisation hydrogéologique de l'ensemble du site, et d'autre part à préciser l'intensité des échanges entre le ru des Avenelles et les nappes (Mouhri et al. 2013a). En effet, en descendant depuis les plateaux limoneux, le ru des Avenelles traverse l'aquifère de la nappe de

Brie puis des couches aquitard marneuses puis de nouveau une couche aquifère, celle des calcaires de Champigny. Il est donc plausible que le ru des Avenelles se comporte comme un intermédiaire dans les transferts depuis les nappes des plateaux (fortement drainés), la nappe de Brie et la nappe du Champigny. Ces transferts se feraient alors au travers des milieux d'interface ripariens et hyporhéiques, ce qui devrait influencer la qualité des eaux transférées.

Le dispositif appelé MOLONARI (voir figure 1) mis en place sur le site des Avenelles (Mouhri et al. 2013b; Flipo et al. 2016) est constitué de 9 piézomètres de berge équipés de capteurs de températures et de pression, associés à des capteurs de température et pression situés dans et sous la rivière. Les mesures, réalisées au pas de temps de 15 minutes, sont utilisées pour estimer les flux d'échange entre la rivière et la berge grâce à une modélisation inverse des écoulements en utilisant les hauteurs d'eau et les températures comme contraintes. Ces travaux sont poursuivis par Berrhouma et al. (ce volume). Au sein du bassin de l'Orgeval, ce dispositif est complété par des piézomètres situés sur les plateaux, également suivis en continu, certains ayant été implantés au cours d'études antérieures. Par ailleurs un suivi hydrométrique dense est réalisé dans le bassin de l'Orgeval par IRSTEA (depuis plusieurs décennies, aujourd'hui dans le cadre de l'observatoire Oracle) (Tallec et al. 2015), à la fois pour les débits en plusieurs stations et pour la qualité de l'eau.

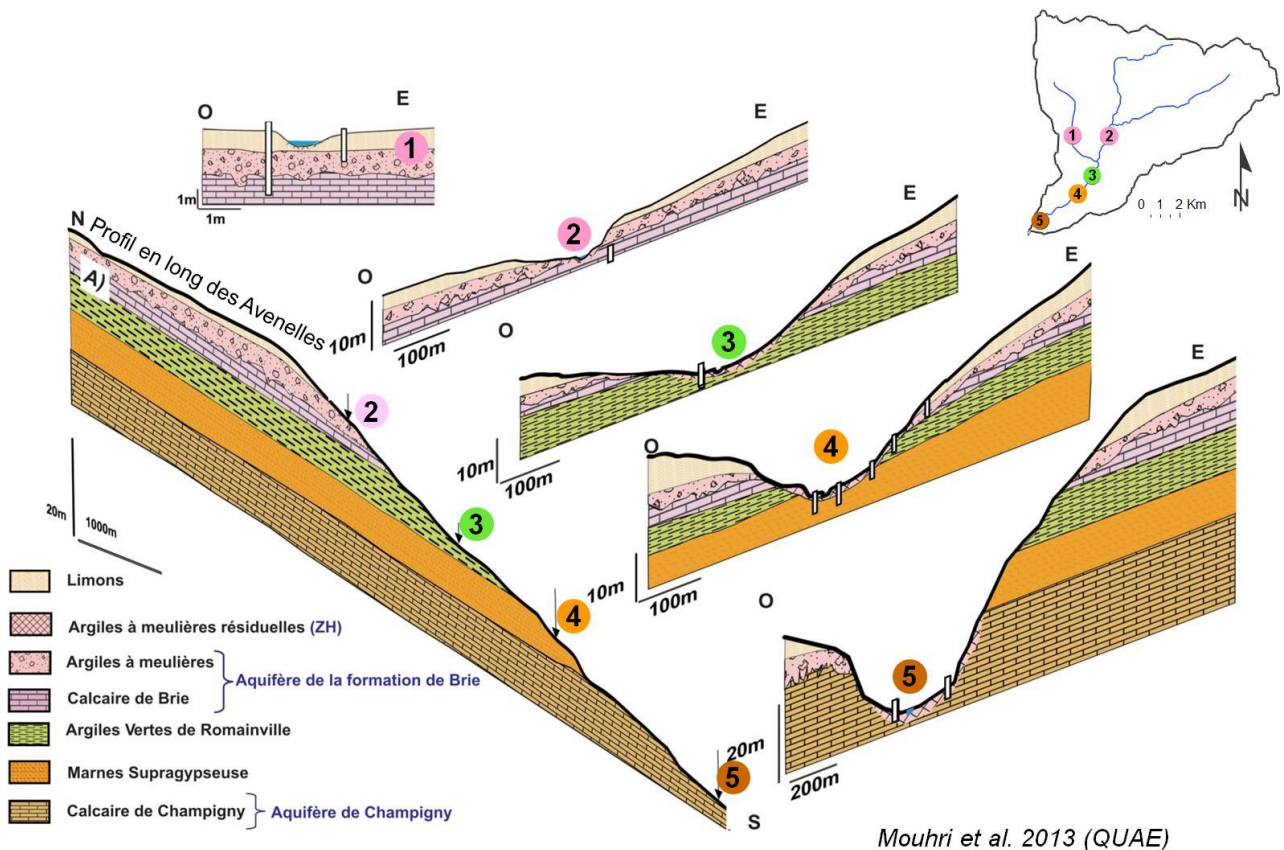


Figure 1 : Le dispositif MOLONARI, d'après Mouhri et al. (2013a, 2013b)

Dans le cadre de cette étude, la qualité de l'eau a été suivie durant l'année 2016 dans les piézomètres du dispositif MOLONARI et quelques piézomètres plus anciens, dans plusieurs sources drainant la nappe de Brie, dans quelques drains suivis par IRSTEA et dans les rus au droit des dispositifs MOLONARI.

Le dispositif se compose donc de quatre types de points d'échantillonnage : (i) des piézomètres profonds, dits de plateau, qui sont tous au sein de la nappe de Brie, (ii) des sources qui contribuent à la vidange de la nappe de Brie, (iii) des drains agricoles qui collectent la nappe superficielle (iv) des piézomètres de berge,

(v) des stations de mesure dans les cours d'eau. Les cartes et le tableau suivants présentent synthétiquement le dispositif.

Les piézomètres profonds (nappe de Brie) sont codés PZ1, PZ4, PZ6, PZ haut et PZ mi-pente. Ils sont répartis sur tout le bassin versant (voir carte). Plusieurs sources (Croupet, St Germain, Eglise St Germain, St Côme) sont situées en rive droite du rû des Avenelles dans secteur géographique limité, et à des altitudes comprises entre 125 et 130 mètres. Les autres sources situées en rive gauche (Malemboust, Montberneux, La Derrier, Speuse) sont mieux réparties d'amont en aval et situées à des altitudes d'environ 120 mètres. Ces altitudes correspondent au mur de la nappe de Brie. On notera que la station « source Malemboust » est située quelques dizaines de mètre en aval d'une zone de suintement sans source bien identifiable, là où les débits commencent à se concentrer. Il s'agit d'une zone très boisée qui peut avoir une influence sur la qualité de l'eau (prélevement de nutriments par la végétation, dépôt de litière provoquant un écoulement hyporhéique anoxique parfaitement visible). Mis à part Malemboust, toutes les sources sont captées, elles sont ainsi mieux identifiées et plus faciles à prélever, mais nous avons pas accès au plan de canalisation ou de drainage qui a permis de les alimenter. Il est notable que la source St Germain est très puissante avec un débit qui atteint plusieurs m³/h. Les piézomètres de berge sont situés à des distances de moins de 5 mètres du ru à des profondeurs de 1 à 4 m sous la surface du sol.

Les piézomètres 9, 10 et 11 seront exclus de l'analyse générale, car ils sont situés dans la zone peu perméable située entre la nappe de Brie et les calcaires de Champigny. En pratique, le temps de renouvellement de l'eau y est faible. De ce fait, ils étaient vidangés à sec avant chaque prélèvement. Dans la plupart des cas, le niveau d'eau dans le piézomètre numéro 10 demeurerait insuffisant après 24 heures pour qu'un prélèvement puisse être fait. Des échantillons ont en général pu être prélevés dans les piézomètres 9 et 11, mais les résultats sont fort variables, encore difficilement interprétables, et probablement liés à des fonctionnements locaux.

Le tableau I et les cartes suivantes (figures 2 et 3) présentent les sites de mesure. Les couleurs correspondant à chaque site seront utilisées dans la suite du rapport. Sur les figures, les sources et piézomètres profonds (nappes) seront représentées par des ronds, les piézomètres de berge par des carrés.

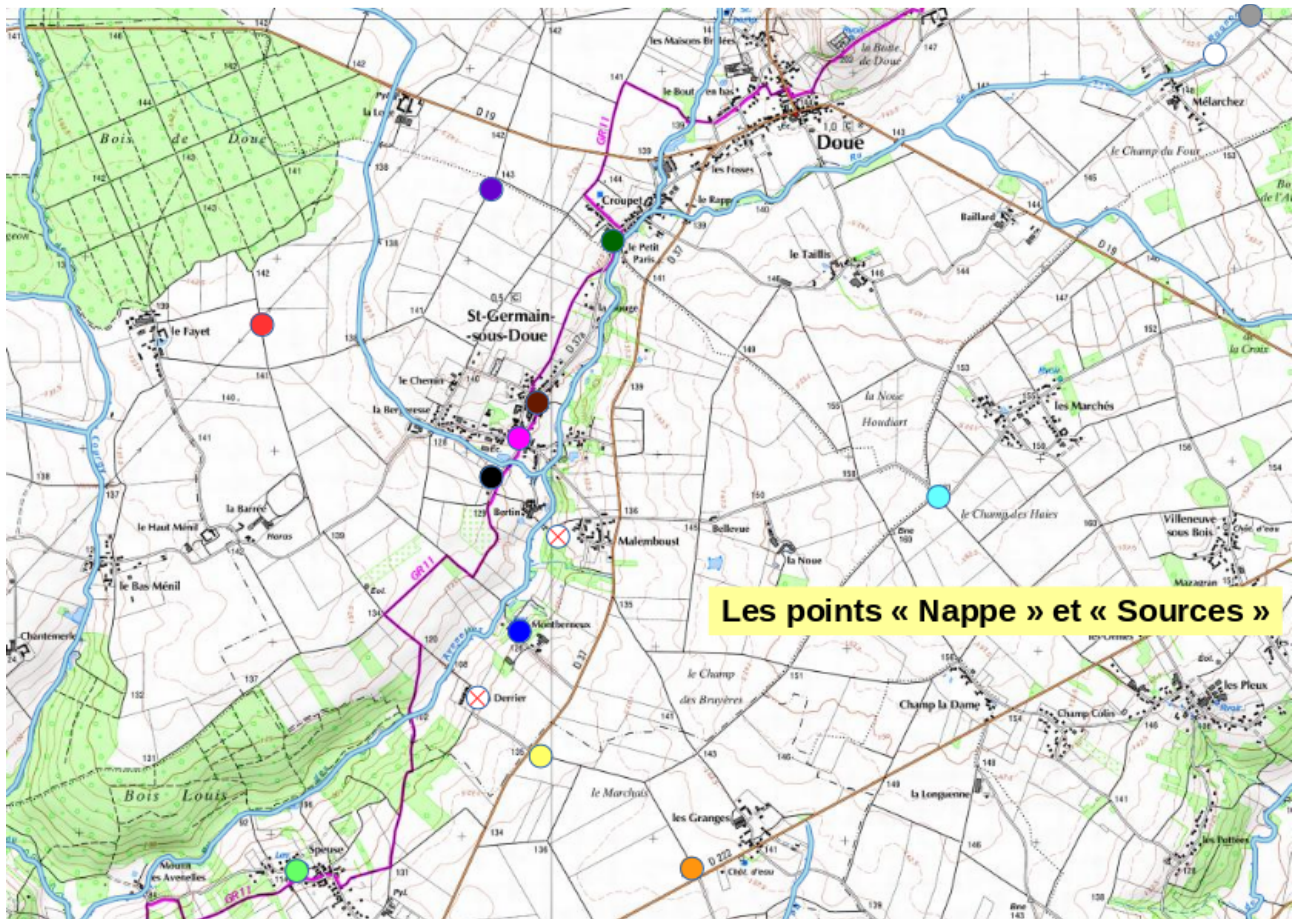


Figure 2 : Carte des piézomètres de la nappe de Brie et des sources.

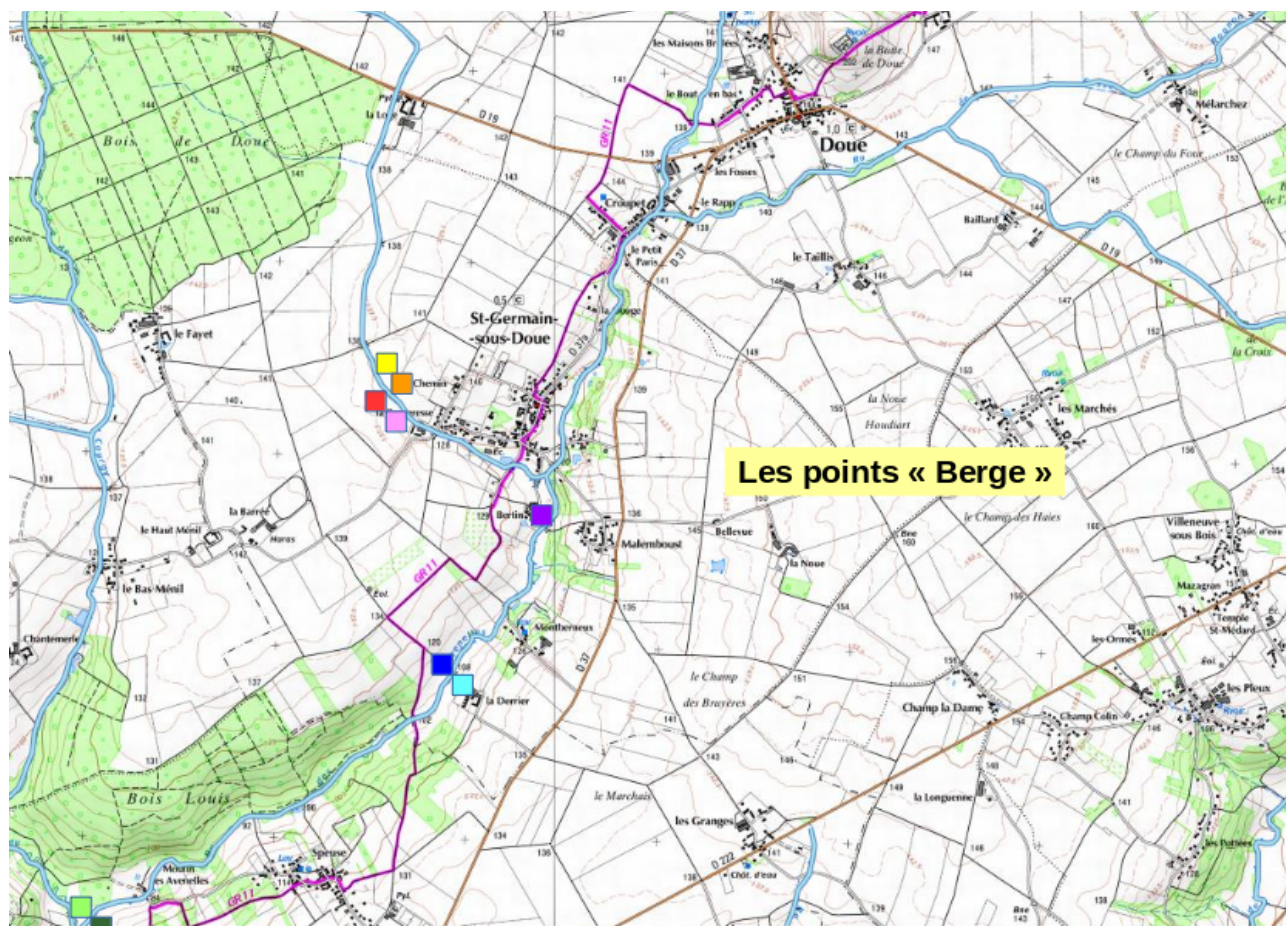


Figure 3 : Carte des piézomètres de berge

Tableau I : Liste des sites de mesure, et couleurs utilisées pour la représentation

Site	Couleur	Type	Commentaire
Nappe de Brie (représentés par des ronds sur les graphes)			
PZ1	rouge	piézomètre de plateau	
PZ4	violet	piézomètre de plateau	
PZ6	bleu clair	piézomètre de plateau	
PZ haut	orange	piézomètre de plateau	
PZ pi-pente	jaune	piézomètre de plateau	
Source Croupet	vert foncé	source	
Eglise Saint Germain	brun	source	
Source Saint Germain	noir	source	Très fort débit
Montberneux	bleu	source	
Speuse	vert clair	source	
Malemboust	blanc	source	Suintement au travers d'une zone boisée, données non utilisée ici
Derrier	blanc	source	Dans la cour de la ferme, doute sur l'existence d'ouvrage de stockage ancien à l'amont de la source. Données

			non utilisées ici
Source Mélarchez	gris	source	
Drain Mélarchez	gris	drain	
Piézomètres de berge (représentés par des carrés sur les graphes)			
PZ12	vert clair	Station aval Avenelles (AVAV) autour du rû	
PZ13	vert foncé		
PZ8	bleu	Station Derrier autour du rû	
PZ bas	bleu clair		
PZ7	violet	Station Bertin près du ru	
PZ2	rouge	ru dit « Bergeresse »	
PZ3	orange		
PZ31	jaune		
PZ34	rose		

2. Méthodologie d'échantillonnage

Les échantillons des rus, des sources et des drains ont été prélevés manuellement dans des flacons en polycarbonate (500 ml). Les échantillons des piézomètres ont été prélevés au moyens de tubes de prélèvement, fermés en position basse par une vanne à bille, après une purge d'environ 30 litres destinée à éliminer l'eau ayant pu stagner dans le piézomètre en contact avec l'air. Le volume d'eau initialement présent dans les piézomètres dépend de leur diamètre (50 ou 80 mm) et de la profondeur de la colonne d'eau qu'ils contiennent (typiquement de 1 à 6 mètres). Pour les piézomètres les plus profonds, donc sur le plateau, le volume de purge est de l'ordre du volume total contenu dans le piézomètre, et est donc potentiellement insuffisant pour un renouvellement complet. Cependant, l'échantillonnage comme la purge ont lieu dans les deux premiers mètres ; appliqués à ce volume le renouvellement par la purge serait suffisant. Les recommandations du BRGM (Chery et al., 2000) sont de vidanger deux fois le volume du puits d'échantillonnage au dessus du haut de la crépine, ce critère ne s'applique pas sur ces piézomètres qui sont crépinés sur toute leur hauteur. La méthodologie appliquée a été considérée comme un compromis acceptable entre le temps nécessaire à la purge et la qualité de la purge, ce malgré un certain niveau de mélange au sein du piézomètre au cours du prélèvement. Pour certains piézomètres situés dans les terrains peu perméables, les temps nécessaire au remplissage après la purge pouvait être très long. Le prélèvement était alors réalisé le lendemain de la purge. Dans certains cas, pour les piézomètres dont le remplissage était trop lent, une quantité suffisante d'échantillon n'a pas pu être prélevée.

Le pH, la température et l'oxygène dissous ont été mesurés in situ, après purge (systèmes de mesure WTW, électrodes de pH combinées, électrode à oxygène optique). De retour au laboratoire de terrain, soit au maximum deux heures après le prélèvement, le pH était mesuré de nouveau ainsi que le Eh et la conductivité (systèmes WTW). Les électrodes pH étaient vérifiées matin et soir à pH 7 et pH 4 aux cours des campagnes de mesure, des dérives de 0.01 à 0.015 unités pH ont été mesurées selon les campagnes. L'électrode de conductivité était vérifiée matin et soir dans une solution de KCl 0.01 N. Les conductivités sont toutes ramenées à une température de 25°C. L'électrode de Eh était vérifiée matin et soir dans une solution composée d'hexocyanate ferreux et d'hexocyanate ferrique (~420 mV). Elle était également régulièrement nettoyée à l'éthanol pour éliminer tout film organique. Cependant l'équilibrage de cette électrode est très lent. On rappelle que les différents couples RedOx dans une eau naturelle ne sont pas équilibrés entre eux, et que le Eh de la solution ne peut être qu'indicatif quelle que soit la méthode de mesure.

De retour au laboratoire de terrain, les échantillons étaient filtrés (filtres en fibre de verre GF/F de porosité nominale 0.7 µm). 3 sous-échantillons étaient préparés, deux d'entre eux étaient congelés, le dernier était conservé au frais (4°C) pour l'analyse de l'alcalinité.

3. Méthodes analytiques

L'alcalinité était mesurée par titration par une solution de 0.01 N de HCl, selon la méthode Culberson en multi-point, tenant compte de la force ionique, après calibration spécifique de l'électrode et vérification des volumes délivrés par la burette, de retour au laboratoire.

Les cations et anions majeurs ont été mesurés après décongélation selon plusieurs méthodes :

- les anions ont été mesurés par chromatographie ionique équipé d'un détecteur de conductivité (système Dionex ICS-3000, équipé d'une colonne AS14, avec une solution de KOH comme éluant).
- les cations ont également été mesurés en chromatographie ionique (colonne CS16, éluant méthyl sulfonique), mais les résultats étaient parfois discutables pour différentes raisons. La congélation provoque des précipitations, que nous pensons essentiellement formées de CaCO_3 , et malgré une étape de sonication pour tenter de disperser de nouveau ces précipités, la présence de calcium non ionique dans l'échantillon a biaisé les analyses en chromatographie. Une acidification après décongélation a permis de résoudre ce problème, et nous avons opté pour des ajouts d'acide perchlorique qui ne perturbent pas les mesures des anions afin de garder la possibilité d'analyser simultanément anions et cations des ICS-3000 équipé d'une double colonne. Cependant, ce protocole, qui a été mis au point en cours d'année, n'a pas été appliqué à tous les échantillons.
- les cations ont également été mesurés, après acidification, par absorption atomique en mode flamme (K et Na) et par ICP-AES (Ca et Mg).
- les éléments nutritifs (nitrates, nitrites, ammonium et phosphate) ont été mesurés par une méthode colorimétrique standard automatisée (système Gallery).

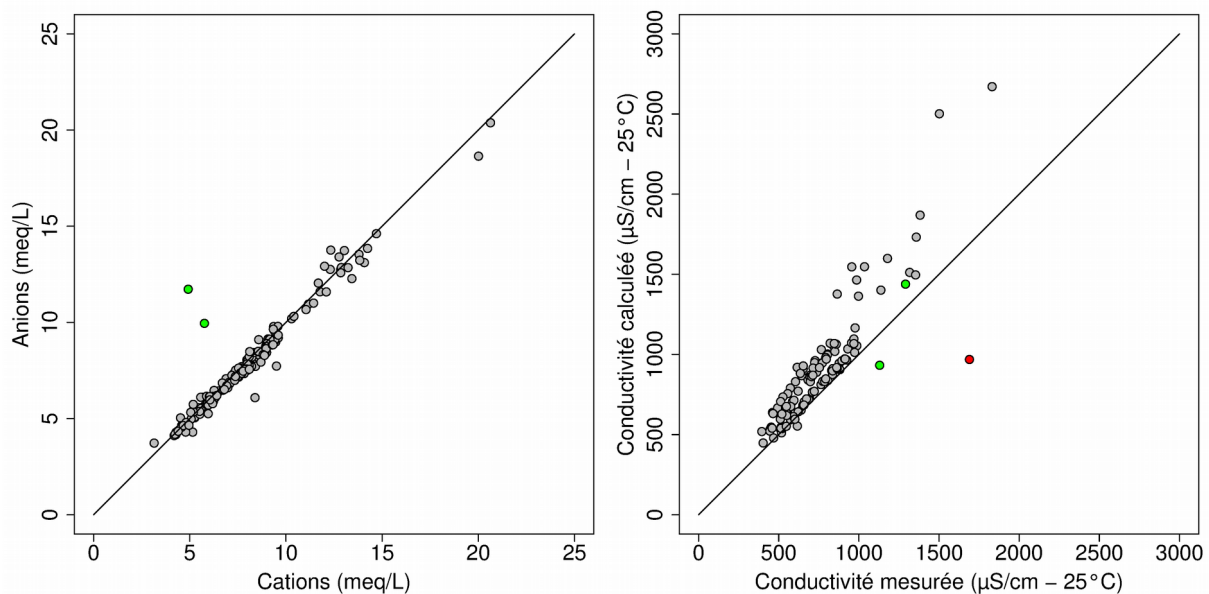


Figure 4: Validation de la qualité des données. Bilan ionique (à gauche) et lien à la conductivité (à droite).

Les bilans ioniques ont été systématiquement estimés, la figure 4 montre qu'ils sont raisonnablement équilibrés sauf dans 2 cas, marquées en vert, qui correspondent tous deux au piézomètre n°9, dont le comportement curieux sera développé plus avant. La relation entre la conductivité mesurée, ramenée à 25°C, et la conductivité « idéale », estimée en sommant simplement les conductivités spécifiques de tous les ions mesurés, est présentée sur la figure 4. Elle permet de mettre de nouveau en évidence un point hors relation, qui correspond à un échantillon collecté dans le piézomètre 11. On note aussi un fort décalage par rapport à la droite 1:1, qui pourrait probablement être expliqué par le caractère non idéal de la solution. Cependant, les corrections à porter pour tenir compte de la non-idéalité de la solution sont complexes pour des solutions qui ne sont formées d'une seule paire anion/cation et peuvent atteindre 10 % ou plus (Wright et al. 1998), des compléments méthodologiques expérimentaux seraient nécessaires pour valider l'utilisation de la conductivité comme indicateur global de la qualité des données collectées. En l'état, nous pouvons conclure

à partir des bilans ioniques, et dans une moindre mesure de la relation à la conductivité, que la qualité des données est satisfaisante.

4. Présentation des résultats.

Les graphes en boîte à moustache donnés en annexe présentent l'ensemble des résultats obtenus par groupe de points d'échantillonnage. Des graphes supplémentaires avec une échelle différente ont été tracés pour les ions avec de très forts extrêmes (SO₄, Ca, Mg,) pour plus de lisibilité. Des différences très nettes apparaissent entre les différents groupes de station de mesure. Elles peuvent être interprétées comme le résultat de processus de mélange entre différentes masses d'eau si les éléments peuvent être considérés comme conservatifs ou au contraire l'existence de processus réactifs importants.

Du point de vue des écoulements dans le bassin versant, on pourrait s'attendre à ce que la composition de l'eau des rus résulte d'un mélange entre celle des drains, des nappes des sources et des berges. L'eau des zones riparienne, devrait résulter d'un mélange de l'eau des nappes et de l'eau des rus (en cas de ré-infiltration).

La composition de l'eau des rus en calcium, en nitrate et leur alcalinité montre une contribution significative des drains qui seuls peuvent apporter des eaux de concentrations suffisamment faibles en calcium et des alcalinités assez faibles en comparaison des autres types d'eaux suivies sur le bassin. Elle montre aussi une contribution nécessaire des berges qui seules apportent des eaux de teneurs en nitrate assez faibles. En ce qui concerne les berges le problème se présente différemment puisque aucun autre type d'eau ne présente des alcalinités aussi fortes et des teneurs en nitrate aussi faibles. Ceci met en évidence l'existence d'un ou plusieurs processus de transformation a priori interne aux berges, la dénitrification, consommatrice de nitrate et productrice d'alcalinité est un bon candidat qu'on sait a priori actif dans les zones ripariennes.

Sur les boîtes à moustache, apparaissent également des valeurs extrêmes représentés par des points hors de la boîte à moustache. On a suivi pour ces représentations le standard usuel qui consiste à considérer comme extrêmes les valeurs qui s'éloignent du bord de la boîte de plus que 1,5 fois l'interquartile (soit la hauteur de la boîte). Avec une hypothèse de distribution gaussienne, chacun de ces points a une probabilité inférieure à 0.3 %. L'existence d'un grand nombre de points dit extrêmes indique que la population dans son ensemble n'est pas gaussienne, ou en d'autres termes qu'il existe un lot de points qui sortent de la population principale. On verra dans les paragraphes suivants que ces points correspondent à des sites d'échantillonnage spécifiques qu'on identifie très bien.

Les tableaux en annexe présentent les valeurs moyennes par site d'échantillonnage ainsi que les écarts-type de mesure pour chacun des sites, pour les anions et les cations. Il est tout à fait remarquable que, sauf pour un très petit nombre de couples (station, paramètre), la variabilité pour une station donnée est très faible ce qui signifie que l'essentiel de la variance des résultats est due aux différences entre stations et non pas à la variabilité (saisonnnière ou hydrologique) ou cours de l'année.

Une analyse de variance des données de piézomètres de plateau et des sources qui constituent un lot d'échantillons relativement homogènes (eaux de la nappe de Brie) montre que l'effet station est hautement significatif pour chacun des ions majeurs (p.value toutes inférieures à 10⁻⁸). De fait, la variance inter-station domine la variance intra-station pour tous les ions pour les stations correspondant à la nappe de Brie (tableau II). Il en est de même pour les piézomètres de berge, sauf pour le potassium. C'est donc a priori une analyse comparative entre les différents piézomètres et sources qui fournira les résultats les plus discriminants. La situation n'est pas aussi marquée pour les stations de rivière.

Tableau II : Pourcentage de la variance due aux différences inter-site

	Cl	SO ₄	NO ₃	alk	Ca	Mg	Na	K
Berges	88 %	92 %	70 %	78 %	88 %	95 %	87 %	44 %
Brie	81 %	78 %	86 %	79 %	78 %	74 %	88 %	60 %
Rus	7%	70 %	77 %	59 %	73 %	81 %	11 %	42 %

5. Présence de gypse

Au sein de la nappe de Brie, le piézomètre PZ6 est très particulier, avec des teneurs en sulfate qui dépassent largement l'ensemble des autres données et qui sont accompagnées de fortes valeurs en calcium, ce qui laisse présager un phénomène de dissolution de gypse. La figure 5 montre la relation entre calcium et sulfate pour toutes les eaux de nappe de Brie. Les données de PZ6 montrent une forte corrélation entre les teneurs en Ca et en SO_4 , avec une pente Ca: SO_4 en moles très proche de 1 (pente de 1,03) attendue pour le gypse. L'examen de l'évolution temporelle des teneurs au cours de l'année 2016 montre une augmentation brutale en début d'année suivie d'une décroissance régulière. Une forte décroissance dans cette station (mais pas dans les autres) avait également été observée en 2015 avec 3 données seulement, les ions sulfate étaient passés de plus de 600 mg/L (6 mmol) en janvier 2015 à 135 mg/L (1,5 mmol) seulement en juin 2015. La situation de 2015 semble donc proche de celle de 2016. Des phénomènes de dissolution de gypse au centre du bassin de Paris sont fréquents et connus (sources très chargées en sulfates, exploitation de carrières, instabilité potentielle du sous-sol dû à la dissolution de gypse). Les exploitations principales de gypse se trouvent dans des couches éocène (Marteau 1993) qui correspondent au Champigny et à la couche de marne supragypseuses qui le recouvre dans le bassin de l'Orgeval, et non pas au calcaire/meulière de Brie et la couche dite de marne verte sur laquelle il repose. On peut observer que les valeurs élevées à la station PZ6 s'observent en hiver après la remontée des nappes, qui sont très hautes dans ce secteur (moins de 1 mètre de la surface du sol en période hivernale) mais peuvent descendre d'au moins 2 mètres au cours du cycle annuel. Le fond de PZ6, situé à 10 mètres environ, est constitué de la couche de marne verte. Les autres piézomètres PZ1 et PZ4 ont été constitués de la même façon au travers des mêmes couches géologiques et montrent des fluctuations hydrologiques annuelles similaires. Force est donc de constater l'aspect très localisé de la présence de gypse au dessus de ou dans la couche de marne verte, lié probablement à une particularité géologique dont on ignore l'ampleur géographique à ce stade.

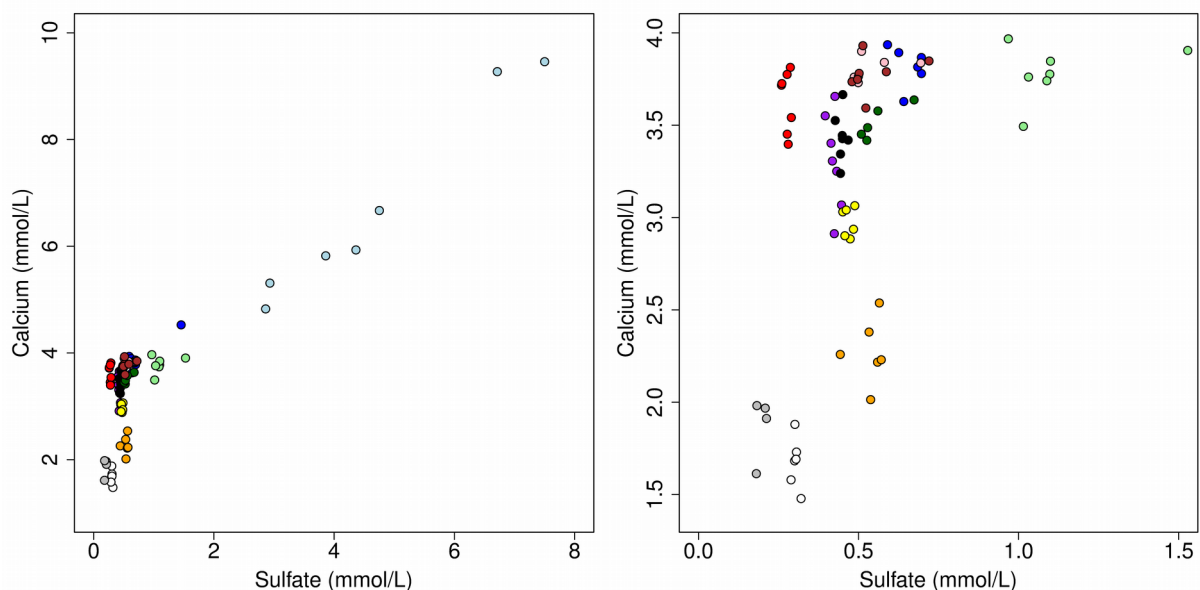


Figure 5 : Relation entre les teneurs en calcium et en sulfate pour les piézomètres et les sources. La figure des droite est un zoom sur la plage des concentrations les plus faibles.

Trois autres sites montrent des teneurs élevées en sulfates. Dans la source Speuse, prélevée à l'entrée d'un lavoir, des teneurs de 1 à 1.5 mmol ont été mesurées, mais il n'apparaît pas de relation explicite de pente 1:1 entre Ca et SO_4 à l'échelle de la station (la pente est de 0.26 seulement, mais avec un r^2 de 0.1 seulement, cette pente a peu de signification). Cependant ces données s'intègrent bien avec celles de PZ6 dans une relation reliant Ca et SO_4 avec une pente proche de 1:1 pour toutes les stations de la nappe de Brie riches en SO_4 (figure 5) (pente de 0,88, qui n'est pas significativement différente de 1 au seuil de probabilité 0.01).

Parmi les piézomètres de berge, PZ7 et PZ12 présentent aussi des teneurs en sulfates relativement élevées. Les points représentant les données du piézomètre PZ12 (figure 6) ne donnent pas l'image d'une pente molaire 1:1 entre Ca et SO_4 , cependant le nuage de points PZ12 est peu étalé et sa pente peu significative. Son intégration dans l'ensemble des données montre que les données de PZ6, comme celles de Speuse et celles de PZ12 s'intègrent dans un ensemble de données qui peut s'expliquer par un phénomène de dissolution de gypse localisé dans des zones précises à l'échelle du bassin de l'Orgeval. La pente Ca: SO_4 globale intégrant PZ6, Speuse et PZ12 n'est que de 0,86, avec une p-value de 0,003 seulement qui tendrait à pouvoir exclure l'hypothèse d'une pente égale à 1. On notera cependant que comme le point origine des relations entre Ca et SO_4 pour chaque station (valeur de Ca pour zéro SO_4) est mal défini et pas nécessairement le même pour toutes les stations, le fait que la pente de soit pas exactement de 1 pour les 3 stations ensemble ne permet pas d'exclure une dissolution plus proche de 1:1 pour chacune des stations. Si une certaine similarité géographique pouvait être identifiée entre PZ6 et Speuse (en rive gauche du ru des Avenelles, au sein de la couche aquifère de nappe de Brie), le cas PZ12 est très différent puisque ce site est en rive droite du ru des Avenelles, donc sans connexion hydrologique avec les précédents, et sous ou dans la couche peu perméable qui sépare les nappes de Brie et de Champagne. Les teneurs dans le ru au droit de PZ12 fluctuant de 0,3 à 0,8 mmol elles ne peuvent expliquer une alimentation de PZ12 en SO_4 par la rivière et donc par les couches géologiques supérieures, on a donc à faire à une source locale certainement différente des précédentes. On note aussi des teneurs en Mg beaucoup plus élevées également à PZ12, avec un rapport Mg:Ca qui est d'environ 0,25. Il existe une tendance géographique avec des rapports Mg :Ca plus élevées dans le secteur aval (PZ12, PZ13 et également Speuse, représentés par des carrés vert clair et vert foncé et des ronds vert clair).

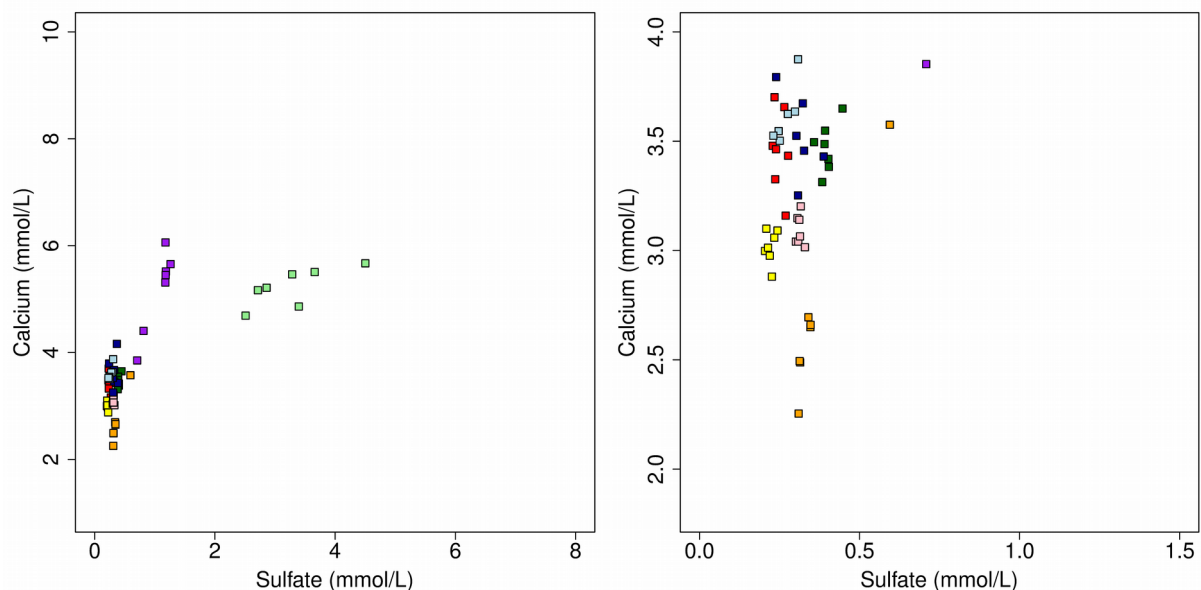


Figure 6 : Relation entre calcium et sulfate pour les eaux des piézomètres de berge, la figure de droite zoome sur les points de plus faibles teneurs en calcium et en sulfate.

Le site de berge PZ7 est très différent. La pente Ca: SO_4 est nettement supérieure à 1 cette fois (soit 3.35, avec une p-value de 0,003). On pourrait émettre l'hypothèse que le déficit apparent en sulfate par rapport à la stœchiométrie attendue pour la dissolution du gypse pourrait être dû à des conditions réductrices entraînant la réduction des sulfates. Cependant, les teneurs en nitrate dans ce piézomètre sont restées élevées (> 1 mmol en moyenne, comme dans les sources avoisinantes de la nappe de Brie) mais beaucoup plus fluctuantes, la valeur minimale mesurée est de 0,4 mmol. Il est donc peu probable que des conditions suffisamment réductrices puissent expliquer une perte de sulfates. La mise en relation des sulfates avec le sodium, le deuxième cation majeur, permet d'isoler clairement le comportement de PZ7 (voir figure 7). Alors que pour PZ6 ou PZ12, les teneurs en sulfate sont nettement négativement corrélées aux teneurs en sodium, elles sont nettement positivement corrélées pour PZ7. Il en est de même pour les relations entre sulfate et chlorure

(figures non présentées). Pour PZ6 et PZ12, les fortes teneurs en sulfate correspondent à la mobilisation de masses d'eau peut-être plus profondes (pour PZ6), moins chargées en Na et Cl. Pour PZ7 au contraire, les mêmes échantillons sont chargés en tous les sels, et la séquence des données peut être interprétée comme le mélange d'une source fortement chargée en sels et d'une autre qui l'est moins. Une source possible de sels est l'exploitation agricole située à proximité du piézomètre, avec des stocks d'engrais qui peuvent ruisseler, mais aussi les sels destinés à l'élevage (30 g de sel par vache et par jour), la stabulation étant située à quelques dizaines de mètres du piézomètre, de même que le stock de fumure. Cette hypothèse doit être examinée plus avant, notamment à partir de quelques échantillons collectés dans la ferme et ses fossés. Si elle s'avérait fondée, ce piézomètre deviendrait de peu d'intérêt pour l'étude du fonctionnement biogéochimique du système riparien car beaucoup trop influencé par une source locale qui semble difficile à appréhender.

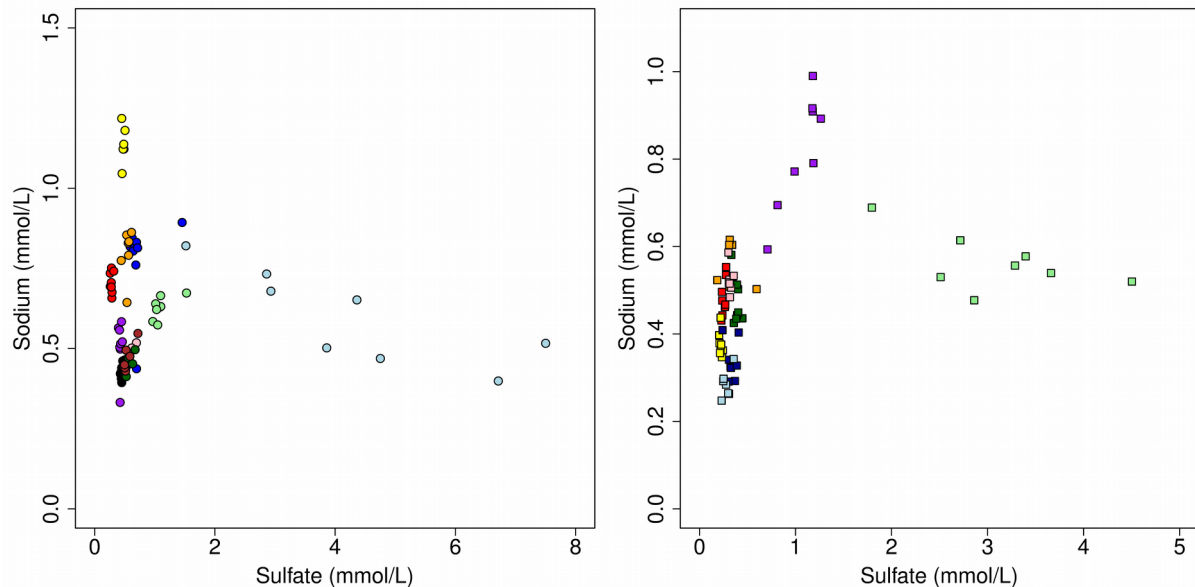
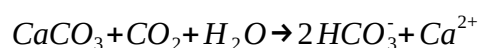


Figure 7 : Relation entre sodium et sulfate pour les stations de la nappe de Brie (à gauche) et des berges (à droite).

6. Transferts de CO₂

Le calcium est le principal cation de tous les échantillons. Dans certains secteurs, il est compensé par de très fortes concentrations en sulfate, mais, hormis ces situations, c'est l'alcalinité qui compense le calcium avec une pente de la relation Ca:alk proche de 2. Ceci est cohérent avec un mécanisme de dissolution des carbonates à partir de l'acidité de la pluie en grande partie sous forme de CO₂, qu'on peut simplifier selon la stœchiométrie suivante, qui repose sur de fortes hypothèses simplificatrices (alcalinité identifiée aux bicarbonates, composition de la calcite simplifiée, pas de prise en compte d'autres facteurs d'acidité dans l'eau de pluie etc...).



La figure 8 présente la relation entre la concentration de calcium dans l'eau, une fois enlevée celle qui serait due à la dissolution de gypse (en faisant l'hypothèse que tous le sulfate présent provient de la dissolution de gypse) et l'alcalinité. Les teneurs en Mg ont été ajoutées aux teneurs en Ca car le rapport Mg/Ca varie d'un facteur 2 et certains sites montrent des teneurs en Mg particulièrement élevées. Les carbonates comme le gypse peuvent comprendre un certain degré de substitution de Ca par Mg. Une droite de pente 2 et passant par les points les moins concentrés a été ajoutée au graphe.

On se doit de rester circonspect sur les données qui sous forte influence de la correction par le sulfate (principalement PZ6, ronds bleu clair et PZ12, carrés vert clair) car la correction effectuée est forte. Compte tenu de cette précaution, la bonne adéquation de la relation entre Ca+Mg, hors gypse, et alcalinité avec une

droite de pente 2 suggère effectivement que l'essentiel de l'alcalinité présente est due à la dissolution de roches carbonatées. On notera que d'autres sources d'acidité (des protons en quantité importante, très hypothétique !) n'aboutiraient pas à une stœchiométrie 2:1 entre alcalinité et calcium.

Un autre processus susceptible de produire des bicarbonates et du calcium dans le même rapport est la dissolution silicates calciques (CaSiO_3). Ce mécanisme est un élément important du bilan de CO_2 à l'échelle de la planète puisque l'érosion chimique de ces roches est un puits de CO_2 par formation de calcite et libération de silice (SiO_2) (Dupré et al. 2003). Pour chaque mole de CaSiO_3 , deux moles de CO_2 sont consommées. D'autres roches siliceuses sont consommatrices de CO_2 , mais libèrent peu de calcium (Ludwig et al. 1999). Nous n'avons pas collecté de données de silice dissoute au cours de nos campagne et la silice ne fait pas partie des paramètres suivis dans la cadre de l'observatoire Oracle. Ce point devrait probablement être corrigé dans le futur par une couverture spatiale des teneurs en silice dans la bassin dans un premier temps. Mais ce manque de données n'est probablement pas un problème majeur. En effet, la silice est épisodiquement suivie dans les réseaux de mesure nationaux de la qualité des eaux. Pour l'année 2016, les données relevées dans les quatre stations suivies dans le bassin du grand Morin (3 sur le Grand Morin et 1 sur son affluent l'Aubetin) donnent des valeurs de SiO_2 relativement constantes de $0,21 \pm 0,02$ mmol/L. Ces concentrations sont plus d'un ordre de grandeur en dessous de l'alcalinité. On constate donc que la dissolution de roches siliceuses est très limitée, malgré la présence de meulière dans l'aquifère de Brie. On négligera donc ce processus dans l'attente de données plus précises concernant la silice sur le bassin de l'Orgeval.

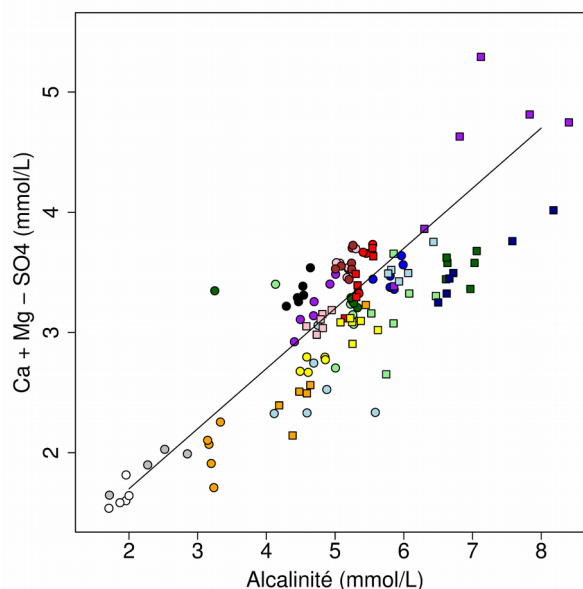


Figure 8 : Relation ente les teneurs en calcium et magnésium, corrigées du sulfate pour tenir compte de la dissolution du gypse, et alcalinité. La droite figurée est de pente 2.

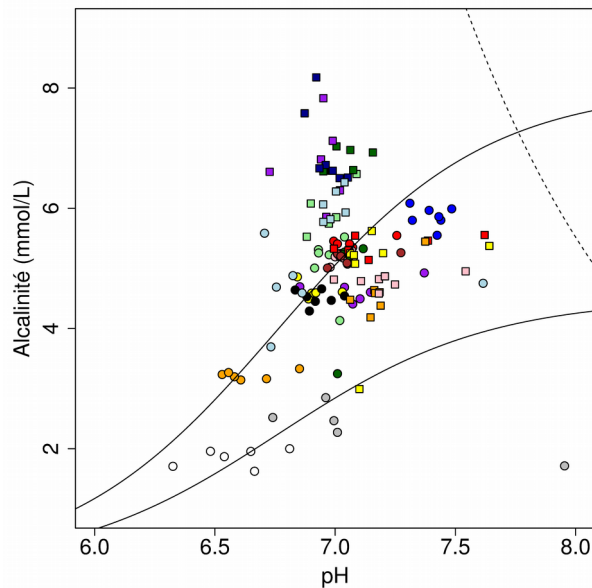


Figure 9 : Relation entre alcalinité et pH dans tous les échantillons collectés. Les courbes en trait plein correspondent à l'effet de la dissolution de la calcite. La courbe en pointillé marque la saturation en calcite.

Considérant comme acquis que l'alcalinité des eaux provient bien de la dissolution de roches carbonatées, on peut explorer les réactions entre pH et alcalinité à partir de la réaction de dissolution de la calcite. En effet, à partir d'une eau « initiale » contenant du CO_2 dissous qui s'infiltre puis constitue la nappe d'un encaissant contenant de la calcite, on peut très facilement évaluer l'évolution conjointe des teneurs en CO_2 et en HCO_3^- en fonction de l'avancement de la réaction de dissolution, puis évaluer l'alcalinité et le pH. Les deux courbes noires de la figure 9 ont été calculées de cette façon à partir d'eaux contenant 4 mmol/L (courbe haute) ou 2,25 mmol/L (courbe basse) de CO_2 dissous. Les calculs ont été faits pour une température de 10°C, à partir des paramètres fournis par Harned et Scholes Jr (1941) et Harned et Davis Jr (1943). La courbe en pointillés figure la saturation théorique de la calcite sous l'hypothèse que la dissolution de calcite est la seule qui produise à la fois HCO_3^- et Ca^{2+} , et donc que les concentrations des deux ions sont égales, la constante de saturation à 10°C est tirée de Jacobson et Langmuir (1974). On notera que n'importe quel couple de valeurs initiales (CO_2 , HCO_3^-) de la forme (4-U ; 2U), ou (2,25-U ; 2U) donnerait une courbe identique, sous réserve toutefois que U reste inférieur 1 mmol environ pour que la courbe puisse effectivement traverser le domaine du nuage de points¹. On notera que les teneurs en CO_2 correspondantes, que U soit nul ou non dans l'eau initiale, sont grandement supérieures à celle de l'eau de pluie à l'équilibre avec l'atmosphère (environ 0,01 mmol/L), ce qui démontre que l'acidité nécessaire à l'apparition de l'alcalinité dans la nappe de Brie ne provient pas majoritairement de la pluie, mais provient du sol et des processus de dégradation de matière organique qui s'y produisent. La dissolution des roches carbonatées est bien due au CO_2 atmosphérique mais au travers de la photosynthèse puis de la dégradation microbienne pour parvenir aux nappes en quantités suffisantes. A l'intérieur de la nappe de Brie, malgré la dissolution de la calcite qui consomme le CO_2 , les eaux restent fortement sursaturées en CO_2 . Le rôle de la production végétale sur la production de CO_2 dans les sols et son impact sur l'érosion chimique et le stockage du CO_2 est un phénomène bien connu et ayant des conséquences majeures. Berner (1997) par exemple a proposé que l'apparition de la végétation sur la terre (-400 millions d'années) a probablement été la cause d'une diminution majeure de la teneur en CO_2 dans l'atmosphère via le transfert du CO_2 dans le sol puis vers les roches et sa fixation par érosion chimique des roches siliceuses. Ce mécanisme est également jugé important pour les roches calcaires. Liu et Zhao (2000) discutent l'importance de la fixation de CO_2 par la végétation sur l'érosion chimique dans les nombreuses régions karstiques chinoises et au final sur la fixation du CO_2 atmosphérique dans cette très grande région.

Un point qui reste non élucidé est la raison qui explique que les eaux des drains et de la source du secteur Mélarchez se situent sur une courbe inférieure au reste de la nappe de Brie, donc avec une eau qui contient

1. C'est la quantité $Q = \text{CO}_2 + \text{HCO}_3^-/2$ qui définit la courbe sur laquelle l'échantillon d'eau va se déplacer au fur et à mesure de la dissolution de la calcite.

moins de CO_2 . Une raison, à production photosynthétique probablement assez équivalente pourrait être que les modalités de l'écoulement (saisonnalité, réponse aux événements pluviaux) sont différentes ce qui induirait une dilution différente du CO_2 généré par l'activité biologique du sol. Ce point mérite une analyse plus approfondie. Les données issues des sources en rive droite (Croupet, St Germain, St Côme...) semblent aussi générées à partir d'un eau moins chargée en CO_2 , dans une moindre mesure.

Finalement, il est intéressant de boucler la boucle et d'étudier le retour à l'atmosphère des eaux de la nappe à leur sortie par des sources, voire des drains pour les nappes les plus superficielles ou l'eau des sols. La figure 9 montre deux grands domaines : (i) les nappes avec une alcalinité d'environ 5 mmol/L et un pH de l'ordre de 7 et (ii) des drains/sources avec une alcalinité plus faible, de l'ordre de 2 mmol/L et un pH qui serait de l'ordre de 6.7. Comme celles de la dissolution de la calcite, les conséquences de l'exsolution du CO_2 sur l'alcalinité et le pH peuvent facilement être estimées (elles sont nulles sur l'alcalinité). La figure 10 montre l'effet de l'exsolution du CO_2 sur le pH en partant des deux domaines (nappe et drain/source) comme concentrations initiales. Dans les rus l'alcalinité est de l'ordre 3,5 mmol/L, ce qui démontre un apport sensiblement égal d'eaux issues de drains et de sources superficielles et d'eau de nappe, mais un apport presque exclusif d'eau de drain et de nappe superficielle au niveau de Mélarchez (alcalinité proche de 2) comme attendu. Cette figure montre qu'un pH de 8, régulièrement observé dans les eaux du rû des Avenelles peut facilement être atteint par exsolution d'une grande partie du CO_2 , sans que soit atteinte la concentration moyenne actuelle dans l'atmosphère de 400 ppm. La figure montre aussi que la quantité de CO_2 émise par les eaux des drains et de la nappe à leur arrivée dans la rivière est considérablement plus élevée que la quantité de CO_2 transporté par la rivière. Ce CO_2 provient de la photosynthèse à la surface du bassin versant, il a été en partie consommé par la dissolution des roches carbonatées.

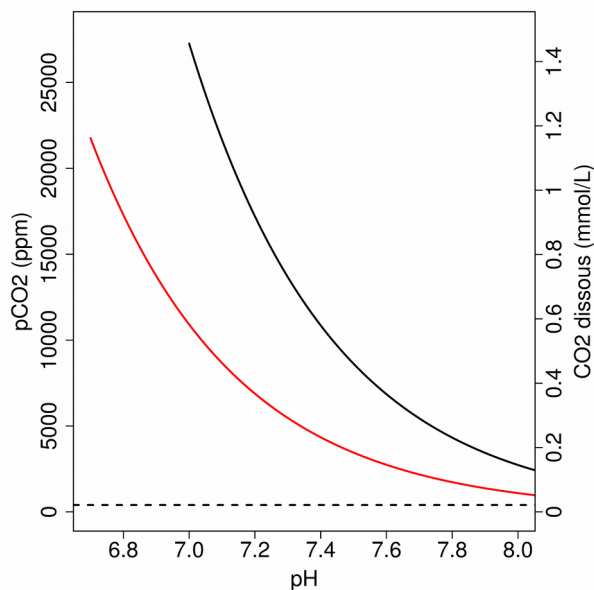


Figure 10 : Relation entre exsolution de CO_2 et pH à partir de l'eau typique de la nappe de Brie (en noir) et des eaux drainées (en rouge)

Les estimations précédentes permettent de proposer un schéma de circulation pour le CO_2 au travers du bassin versant des Avenelles. Le schéma suivant (figure 11) a été établi en supposant que le flux de drainage est sensiblement égal aux flux d'infiltration dans le bassin des Avenelles, ce qui est cohérent avec l'alcalinité de ru comparée à celles des drains et de la nappe. Il est exprimé en mmol par litre et devra donc être multiplié par une lame d'eau pour obtenir des flux de CO_2 par unité de surface. On peut néanmoins déjà déduire de cette figure que le flux de CO_2 mobilisé correspond à une concentration moyenne de 3,125 mmol, celle de calcite à une concentration moyenne de 1,75 mmol. En sortie du bassin, 3,5 mmol sont évacuées sous forme de HCO_3^- . Les 3,5 mmol HCO_3^- proviennent de la dissolution de l'équivalent de 1,75 mmol de calcite par 1,75 mmol/L de CO_2 qui sont donc stabilisés au cours du processus d'érosion chimique dans le bassin des Avenelles et évacué sous forme de HCO_3^- . Pour une lame d'eau de 200 mm par an, ce flux représenterait 0,042 T/ha/an de carbone, ce qui reste une très faible partie de minéralisation du carbone dans un sol cultivé de cette région.

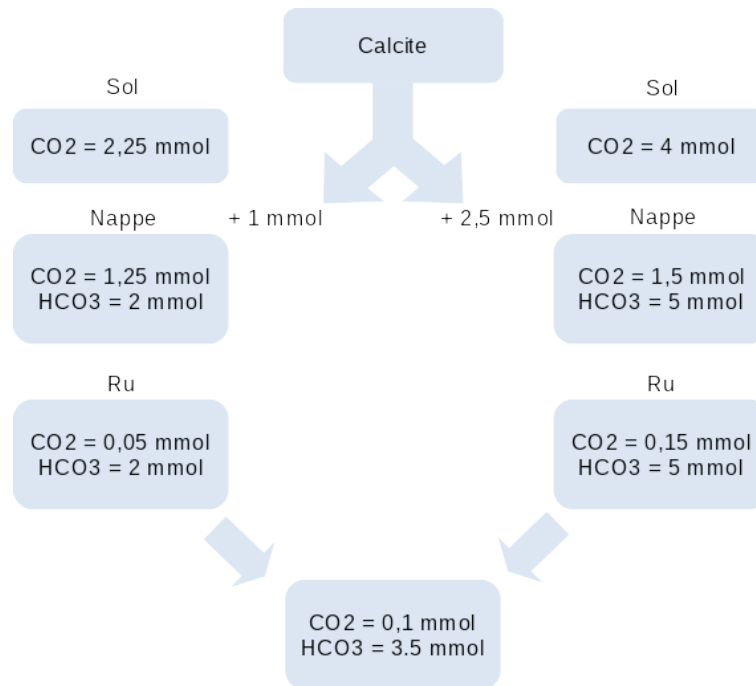


Figure 11 : Bilan de CO₂ dans le bassin des Avenelles

7. Autres ions d'intérêt dans la nappe de Brie

Le chlorure est généralement considéré comme un traceur conservatif. Dans l'ensemble, les résultats obtenus montrent une relative homogénéité des concentrations médianes dans les 5 types de sites (voir boîtes à moustache en annexe), mais des différences notables peuvent être mises en évidence cependant. Les sources drainent la nappe de Brie, dans laquelle les piézomètres de plateau prélèvent également. Les médianes obtenues sont équivalentes mais la variabilité des données obtenues au sein de l'ensemble des piézomètres de plateau, représentée par les quantiles 25 % et 75 % des boîtes à moustache est plus élevée que celle des sources avec quelques points qui apparaissent comme des valeurs extrêmes basses. L'examen des données par station montre que la variabilité intra-station est généralement faible, avec des écarts-type de 2 % à un peu plus de 10 %, sauf dans un cas, celui du piézomètre PZ6 qui montre des valeurs plus basses en moyenne et beaucoup plus variables. Cette caractéristique du piézomètre PZ6 (fortes différences en moyenne avec les autres piézomètres et forte variabilité) est observée également pour d'autres ions (SO₄ et Ca très enrichis et NO₃ appauvri principalement). Il est donc probable que des masses d'eau très enrichies en Ca et en SO₄ et appauvries en Cl se mélangent avec des eaux plus typiques de la nappe de Brie dans le secteur de l'Orgeval avec des taux de mélange qui évoluent au cours de l'année.

Au sein de la nappe de Brie, des relations très fortes ont été obtenues entre chlorure et nitrate (figure 12). Ces relations très nettes ne sont pas uniformes dans tout le bassin avec un rapport NO₃:Cl plus élevé dans la secteur de St Germain sous Doue à Croupet que dans le reste du bassin. Les nitrates étant réputés d'origine majoritairement agricole, on peut tester l'hypothèse que les chlorures soient aussi d'origine agricole. Les enquêtes agricoles qui sont régulièrement menées sur le bassin de l'Orgeval permettent d'estimer les quantités d'azote apportées par les engrais (Céline Schott, communication personnelle). Le rapport molaire K:N est d'environ 0,12 (chiffre à raffiner par une meilleure prise en compte des surfaces affectées aux différentes cultures). En supposant que la grande majorité du K est apporté sous forme de KCl, ce qui est vérifié à l'échelle nationale, on peut considérer que ce rapport est très proche le rapport Cl:N. Dans la nappe de Brie ce rapport augmente pour atteindre 0,8 à 1,2. En considérant les chlorures comme conservatifs, l'évolution des rapports Cl:N permet d'estimer un pourcentage d'azote transféré vers la nappe. Celui-ci serait de 10 à 15 %, ce qui est un ordre de grandeur raisonnable. Ces estimations, et l'utilisation du rapport Cl:NO₃ dans la nappe pour estimer les flux de nitrate vers la nappe sous hypothèse de conservativité des chlorures devront être raffinée en tenant compte notamment de l'apport de chlorure par la pluie, dont les

concentrations sont cependant plus nettement plus faibles, et d'un inventaire plus précis des apports potassium.

Sous ces hypothèses, dans un secteur où les apports de N et Cl sont essentiellement agricoles, les concentrations de Cl pourraient être utilisées pour estimer les apports attendus de NO_3 et mettre en évidence, en particulier dans la zone riparienne, l'intensité des processus d'élimination de l'azote.

La concentration en chlorure dans la pluie est régulièrement mesurée sur la parcelle de Boissy-le-Chatel dans le cadre de l'observatoire Oracle (Tallec et al. 2015). Une concentration moyenne en flux a été calculée pour les années 2011-2015 après avoir éliminé des valeurs supérieures à 30 mg/L jugées suspectes (n=9 sur près de 200 données). Ces valeurs semblaient ne pas appartenir à la distribution après un ajustement log-normal. La valeur moyenne obtenue est de 75 $\mu\text{mol/L}$. Nous prendrons pour hypothèse que les deux tiers de l'eau de pluie s'évaporent, ce qui amène à estimer que la teneur en chlorure des eaux d'infiltration ou des eaux drainées due à la pluie serait de 225 $\mu\text{mol/L}$. La concentration moyenne dans la pluie à Boissy-le-Chatel est un peu élevée par rapport aux valeurs de référence disponibles dans la base EMEP/EBAS (<http://ebas.nilu.no/>) sur des sites réputés éloignés des sources locales, où les concentrations en moyenne annuelle sont dans la plage de 5 à 50 $\mu\text{mol/L}$. Cette parcelle aujourd'hui entourée de pavillons et d'une petite zone artisanale peut recevoir des apports locaux qui seraient non représentatifs de l'ensemble du bassin versant des Avenelles. L'ordre de grandeur des apports par la pluie est donc confirmé. Pour mémoire, les concentrations moyennes dans la pluie en NO_3 et en NH_4 sont respectivement dans les plages 15-30 $\mu\text{mol/L}$ et 10-40 $\mu\text{mol/L}$ dans la base EBAS/EMEP, alors qu'elles sont de 58 et 43 $\mu\text{mol/L}$ à Boissy en 2011-2015, donc des valeurs également un peu élevées par rapport aux plages de valeurs EMEP, mais l'environnement agricole de la parcelle peut le justifier également. Les apports atmosphériques doivent être ajoutés aux apports liés aux engrais, mais ils ne suffisent pas pour déterminer les apports totaux sur les parcelles (fumure, fixation symbiotique). Des estimations plus raffinées seront nécessaires, les nombreux travaux et projets menés jusqu'ici sur le bassin de l'Orgeval permettront de les établir.

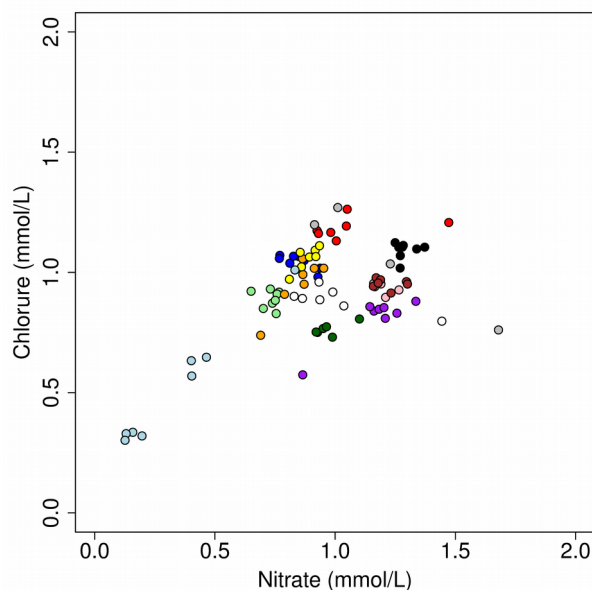


Figure 12 : Relation entre nitrate et chlorure dans les eaux de la nappe de Brie

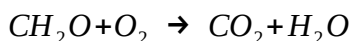
Dans les secteurs amont (source Mèlarchez et drain), les rapports Cl: NO_3 sont beaucoup plus variables pour un site de mesure donné. Pour ces sites directement sous influence des sols, il est probable que les fluctuations saisonnières des apports puisse expliquer une variation plus forte du rapport dans les drains et la source de Mèlarchez, alors qu'il est plus fortement lissé dans la nappe.

8. Variabilité des teneurs dans les piézomètres de berge

Les échantillons collectés dans les piézomètres de berge se distinguent des autres sites à la fois par des valeurs différentes en moyenne (pour les nitrates principalement qui y sont plus faibles que dans tous les autres types de sites, l'alcalinité y est plus élevée également) et par une variabilité élevée pour toutes les variables analysées. On rappelle que la variabilité est essentiellement inter-station et non pas intra-station.

La présence de traces de dissolution de gypse dans certains piézomètres de berge a été discutée dans les paragraphes précédents. Elle est liée à la géologie et aux circulations locales. Les piézomètres concernés sont les piézomètres 12 et 7. Dans le cas du PZ12, les phénomènes de dissolution impliquent également un enrichissement spécifique en Mg (rapport Mg/Ca de 0,2 unique dans le bassin). Dans le cas du PZ7, les apports locaux d'une exploitation agricole affectent probablement le profil des ions rencontrés localement.

Il est notable que dans les alcalinités sont notoirement plus élevées dans les piézomètres de berge que dans d'autres échantillons. Des alcalinités supérieures ou égales à 6 mmol/L en valeur moyenne sont mesurées dans tous les piézomètres de la partie aval (le long du ru des Avenelles) alors que les piézomètres situés sur le site Bergeresse (PZ 2, 3, 31 et 34) montrent des valeurs inférieures. De même, aucun des piézomètres ou des sources de la nappe de Brie ne montre de valeur moyenne supérieure à 6. Pourtant les pH mesurés dans ces piézomètres de sont pas plus élevés que ceux de la nappe de Brie (voir figure 9). Pour expliquer une alcalinité plus élevée avec des pH similaires, on pourrait invoquer des apports de CO₂ initiaux plus élevés dans l'eau du sol, les piézomètres de la zone riparienne à l'aval seraient donc situées sur une autre courbe (cf figure 9). Dans un secteur de forte activité biologique comme la zone riparienne, un tel apport ne saurait être exclu. Un autre élément à prendre en compte est la relation entre alcalinité et calcium (figure 8). Or, il apparaît que la quantité de calcium présente dans les piézomètres de berge à forte alcalinité est inférieure à ce qu'on attendrait en les comparant aux piézomètres et sources de la nappe de Brie, et donc au cas d'une production d'alcalinité essentiellement liée à la dissolution de roches carbonatées. Une autre hypothèse à envisager est l'existence d'une autre source d'alcalinité. Nous envisageons que la dénitrification pourrait être cette source, comme en témoignent les deux équations de bilan suivantes comparant l'oxydation d'une matière organique très simplifiée par l'oxygène et le nitrate. Bien qu'elles soient très simplifiées, ces réactions montrent que le bilan de la dénitrification nécessite la production d'anions pour compenser la disparition des charges des nitrates, ce qui explique la production d'alcalinité. On notera que les piézomètres avec la plus forte alcalinité sont aussi ceux pour lesquels les teneurs en nitrate sont les plus faibles, mis à part de PZ7 à proximité de la ferme. Ces hypothèses devront être validées ou invalidées dans le futur.



Reste la question des chlorures pour les piézomètres de berge. La variabilité est également beaucoup plus forte pour ces sites que pour les autres, avec des teneurs d'environ 0,3 mmol dans les deux piézomètres PZ8 et PZ-bas qui sont situés de part et d'autre du ru. A l'opposé, c'est dans les piézomètres du secteur Bergeresse que les valeurs moyennes les plus élevées sont observées. La figure 13 montre la complexité de la relation entre chlorure et nitrate pour les piézomètres de berge.

Avec des teneurs en chlorure, réputé conservatif, inférieures à toutes les autres les eaux contenues dans les deux piézomètres 8 et « bas », il est clair que ces eaux ne peuvent pas résulter uniquement d'un mélange entre d'autres eaux connues par ailleurs dans le bassin versant. En particulier aucun mélange entre eaux des rus et eau de nappe ne peut aboutir à de telles concentrations. L'eau de pluie, à concentrer d'un facteur 3 pour tenir compte de l'évaporation, aurait une concentration de 0,2 mmol/L environ, soit 0,1 mmol seulement de moins que l'eau mesurée dans ces piézomètres. Ceci suggère une contribution importante de l'eau de pluie aux eaux contenues dans ces piézomètres. La géologie pourrait en partie expliquer ce phénomène puisque les deux piézomètres 8 et « bas » sont situés dans le secteur où le ru des Avenelles traverse les couches imperméables séparant les aquifères de la Brie et du Champigny. Il y a donc un effet cuvette local avec très peu d'autres apports que les eaux de pluie à ces deux piézomètres, ni beaucoup d'eau de ruissellement, ni de forts apports par la rivière. Reste à expliquer pourquoi les applications locales de fertilisants n'ont pas conduit à des teneurs plus fortes en chlorure alors que les teneurs en nitrate sont élevées (au moins dans un des deux piézomètres, alors que la nitrification a pu les faire baisser dans l'autre).

Les valeurs de chlorure sont assez élevées dans les piézomètres de berge de la série Bergeresse (entre 1 et 1,2 mmol/L) , mais les valeurs mesurées dans les piézomètres avoisinants sont élevées aussi (0,8 et 1,2 mmol/L) et nous n'avons pas de référence pour les eaux de drainage dans ce secteur.

Dans le secteur le plus aval du bassin, les deux piézomètres ont des teneurs en chlorure intermédiaires (~0,65 mmol/L) plus faibles que celles du ru (~0,8 mmol/L) et des nappes. La situation est moins extrême que dans le cas des piézomètres PZ8 et PZbas, mais il est envisageable que l'eau de pluie qui alimente directement la bande enherbée dans laquelle sont situés ces piézomètres contribue significativement au bilan, alors que les apports de fertilisants locaux sont nuls sur la bande enherbée. Ceci suggère une intensité de circulation et d'apport par la nappe ou la rivière assez limitée.

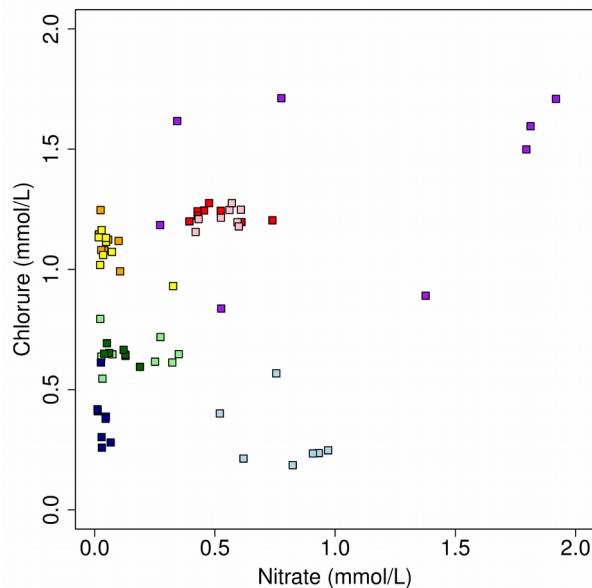


Figure 13 : Concentrations en nitrate et en chlorure dans les piézomètres de berge

9. Conclusions et perspectives

L'analyse du jeu de données collecté au sein du bassin des Avenelles, avec un focus particulier sur les eau de nappe et la zone riparienne a permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes d'intérêt :

- l'existence de secteurs où les eaux sont particulièrement riches en sulfate et en calcium, qui témoigne de la dissolution de gypse. Alors que le gypse n'est pas attendu dans le niveau géologique de la nappe de Brie, ces teneurs pourraient révéler des accidents dans la structuration des couches et des circulations particulières. D'autres traceurs comme les isotopes du Sr pourraient être très informatifs sur ces circulations.
- un premier bilan de CO₂ a pu être établi à partir du bilan de dissolution de la calcite, il devra être validé par d'autres données, données de CO₂ dissous et utilisation du $\delta^{13}\text{C}$. Une comparaison du flux de CO₂ exporté par le système hydrologique pourrait être confronté aux autres flux de CO₂ estimés dans les sols. La mesure de la silice dissoute permettra de raffiner ce bilan en évaluant un éventuelle fixation de CO₂ par l'érosion chimique de roches siliceuses. Le $\delta^{13}\text{C}$ devrait aussi pouvoir permettre d'estimer la quantité d'alcalinité produite par dénitrification.
- des relations entre Cl et NO₃ potentiellement très utiles pour les bilans de N au sein de la zone riparienne ont été établies. Elles devront être confirmées.

En ce qui concerne le fonctionnement de la zone riparienne, les données acquises ont permis de mettre en lumière la forte variabilité des concentrations entre les différents sites de mesure, alors qu'elles sont assez

constantes pour un site donné. Ceci milite pour un travail qui serait fondé sur un plus grand nombre de site d'échantillonnages (à implanter en fonction des données géophysiques acquises), qui permettrait de mettre en évidence les facteurs liés à la circulation de l'eau sur ses caractéristiques chimiques (perméabilité locale, profondeur des piézomètres). Ces travaux devront être focalisés sur le secteur Bergeresse et sur le secteur aval Avenelles, voir plus à l'aval encore.

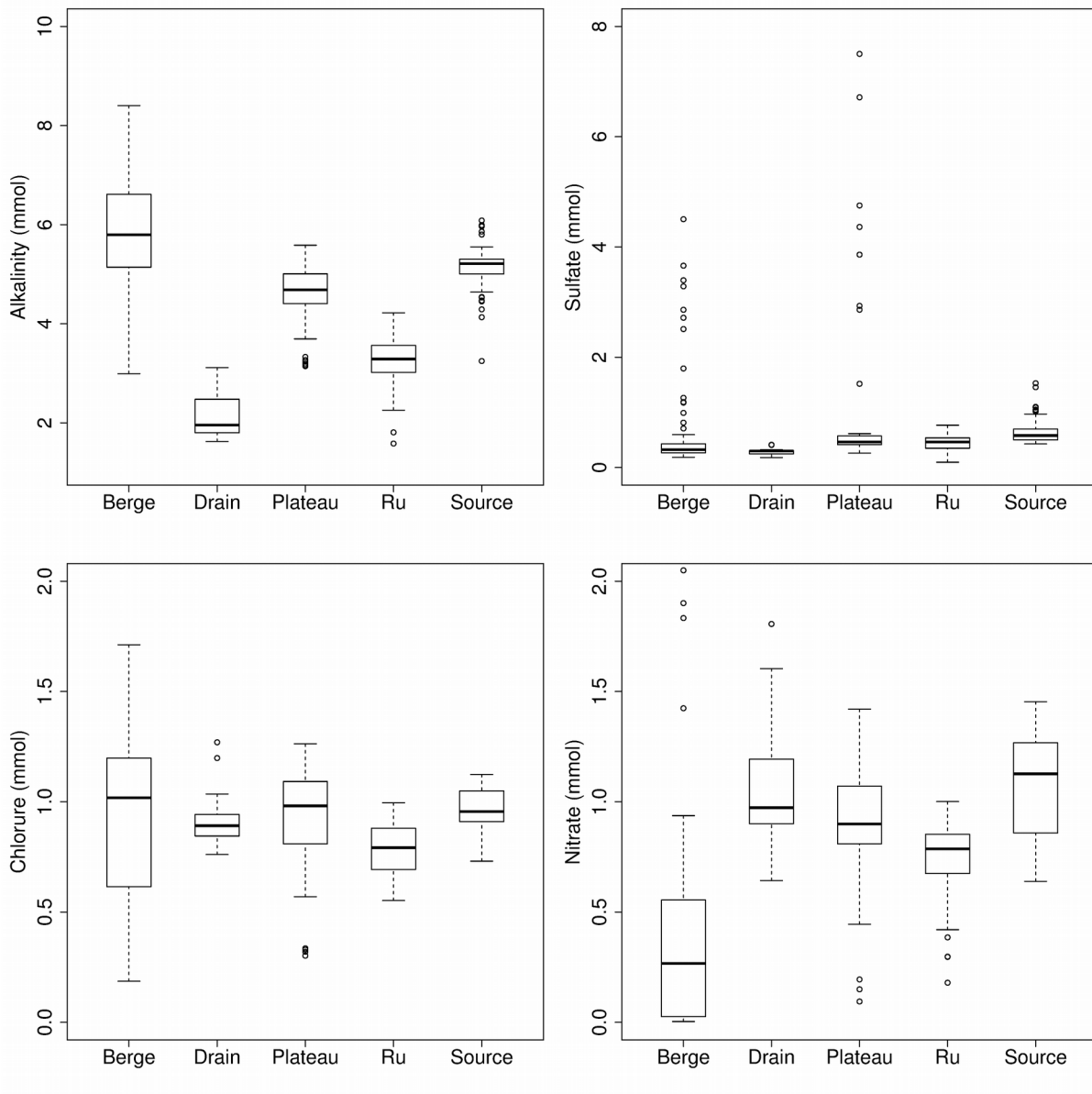
La relation entre chlorure et nitrate sera mise à profit pour identifier les apports à la zone riparienne ainsi que la production d'alcalinité qui pourrait être un intéressant indicateur de la dénitrification, et relier par là même les cycles du carbone et de l'azote.

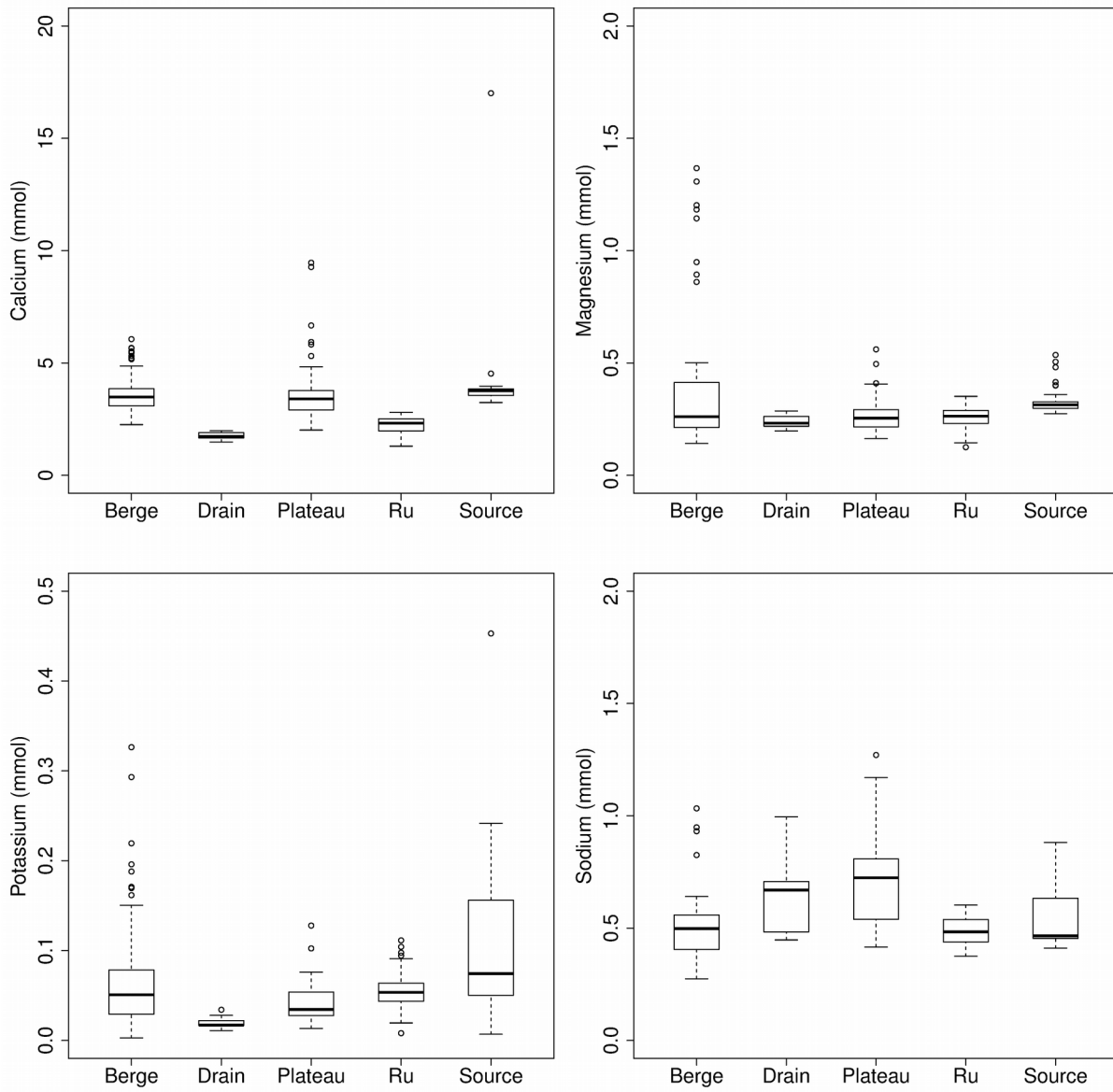
10. Bibliographie

- Berner RA (1997) The Rise of Plants and Their Effect on Weathering and Atmospheric CO₂. *Science* 276:544–546.
- Chery L, Barbier J, Maget P, Vernoux JF (2000) Règles de l'art pour les prélèvements d'eau souterraine à des fins d'analyses de nitrates.
- Dupré B, Dessert C, Oliva P, Goddérés Y, Viers J, François L, Millot R, Gaillardet J (2003) Rivers, chemical weathering and Earth's climate. *Comptes Rendus Geosci* 335:1141–1160. doi: 10.1016/j.crte.2003.09.015
- Flipo N, Labarthe B, Mouhri A, Rivière A, Saleh F, Weill P (2016) Caractérisation et Modélisation des interfaces nappe-rivière – État de l'art. In: PIREN-Seine – rapport de synthèse (2011 – 2015). Paris, pp 11–33
- Harned HS, Davis Jr R (1943) The ionization constant of carbonic acid in water and the solubility of carbon dioxide in water and aqueous salt solutions from 0 to 50. *J Am Chem Soc* 65:2030–2037.
- Harned HS, Scholes Jr SR (1941) The Ionization Constant of HCO₃⁻ from 0 to 50. *J Am Chem Soc* 63:1706–1709.
- Hill AR (1990a) Groundwater cation concentrations in the riparian zone of a forested headwater stream. *Hydrological Processes* 4:121–130.
- Hill AR (1990b) Ground water flow paths in relation to nitrogen chemistry in the near-stream zone. *Hydrobiologia* 206:39–52.
- Hill AR (2010) Buried organic-rich horizons: their role as nitrogen sources in stream riparian zones. *Biogeochemistry* 104:347–363. doi: 10.1007/s10533-010-9507-5
- Jacobson RL, Langmuir D (1974) Dissociation constants of calcite and CaHCO₃⁺ from 0°C to 50°C. *Geochim Cosmochim Acta* 38:301–318.
- Liu Z, Zhao J (2000) Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO₂ sink. *Environ Geol* 39:1053–1058.
- Lowrance RR, Todd RL, Asmussen LE (1983) Waterborne nutrient budgets for the riparian zone of an agricultural watershed. *Agriculture Ecosyst Environ* 10:371–384.
- Ludwig W, Amiotte-Suchet P, Probst J (1999) Enhanced chemical weathering of rocks during the last glacial maximum: a sink for atmospheric CO₂? *Chem Geol* 159:147–161.
- Marteau P (1993) Memento roches et minéraux industriels. Gypse et anhydrite. BRGM
- Mouhri A, Flipo N, Rejiba F, de Fouquet C, Bodet L, Kurtulus B, Tallec G, Durand V, Jost A, Ansart P, Goblet P (2013a) Designing a multi-scale sampling system of stream-aquifer interfaces in a sedimentary basin. *J Hydrol* 504:194–206. doi: 10.1016/j.jhydrol.2013.09.036
- Mouhri A, Flipo N, Vitale Q, Bodet L, Tallec G, Ansart P, Rejiba F (2013b) Influence du contexte hydrogéologique sur la connectivité nappe-rivière. In: Loumagne C, Tallec G (eds) L'observation long terme de l'environnement, exemple du bassin versant de l'Orgeval, Quae. pp 89–98
- Tallec G, Ansart P, Guérin A, Delaigue O, Blanchouin A (2015) Observatoire Oracle. Irtsea

- Vinson DS, Block SE, Crossey LJ, Dahm CN (2007) Biogeochemistry at the zone of intermittent saturation: Field-based study of the shallow alluvial aquifer, Rio Grande, New Mexico. *Geosphere* 3:366. doi: 10.1130/GES00073.1
- Wright MR, Patterson IL, Harris KD (1998) Non-ideality and ion association in aqueous electrolyte solutions: Overview and a simple experimental approach. *J Chem Educ* 75:352.

Annexe





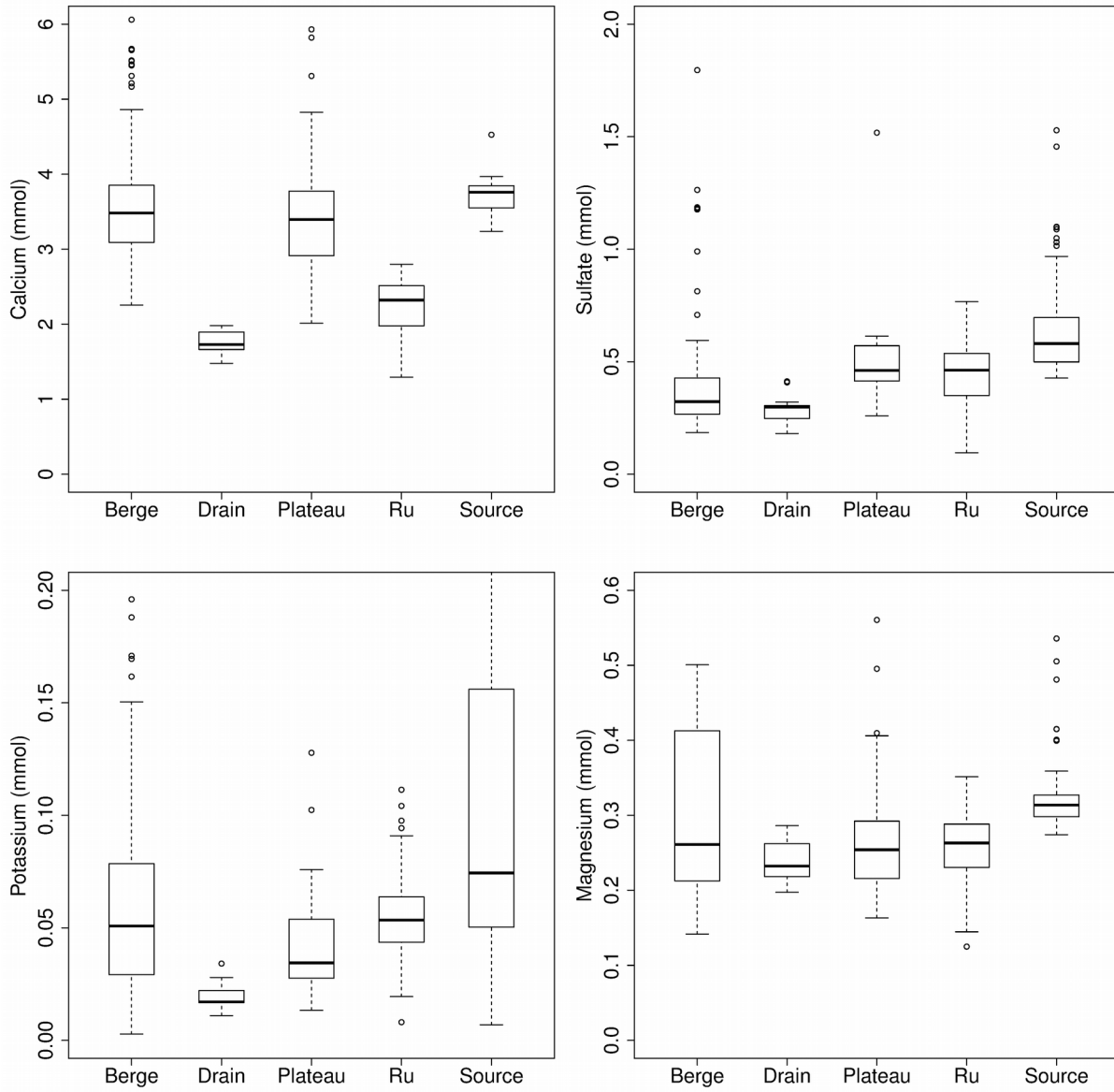


Tableau des concentrations moyennes et des écarts-type mesurés sur chaque site

	Ca	Mg	K	Na
Sources				
Croupet_Source	3.51 ± 0.09 (n= 5)	0.32 ± 0.02 (n= 6)	0.07 ± 0.04 (n= 5)	0.47 ± 0.03 (n= 6)
Eg_St_Germain	3.77 ± 0.1 (n= 7)	0.3 ± 0.02 (n= 7)	0.07 ± 0.02 (n= 7)	0.49 ± 0.04 (n= 7)
Source_Derrier	3.31 ± 0.08 (n= 2)	0.26 ± 0.02 (n= 3)	0.03 ± 0.02 (n= 2)	0.84 ± 0.05 (n= 3)
Speuse	3.78 ± 0.15 (n= 7)	0.43 ± 0.07 (n= 8)	0.14 ± 0.06 (n= 7)	0.65 ± 0.04 (n= 8)
St_Come	3.44 ± 0.13 (n= 7)	0.31 ± 0.01 (n= 8)	0.03 ± 0.01 (n= 7)	0.44 ± 0.02 (n= 8)
St_Germain	3,81± 0,06 (n= 6)	0.31 ± 0.02 (n= 8)	0.07 ± 0.02 (n= 7)	0.48 ± 0.03 (n= 8)
Montberneux	3.92 ± 0.28 (n= 7)	0.3 ± 0.02 (n= 8)	0.21 ± 0.13 (n= 7)	0.81 ± 0.15 (n= 8)
Malemboust	3.94 ± 0.19 (n= 6)	0.54 ± 0.03 (n= 7)	0.14 ± 0.06 (n= 6)	0.56 ± 0.04 (n= 7)
Piezomètres nappe de Brie				
PZ_1	3.63 ± 0.17 (n= 7)	0.21 ± 0.04 (n= 8)	0.05 ± 0.03 (n= 7)	0.74 ± 0.03 (n= 8)
PZ_4	3.31 ± 0.26 (n= 7)	0.26 ± 0.04 (n= 8)	0.03 ± 0.01 (n= 7)	0.53 ± 0.08 (n= 8)
PZ_6	6.76 ± 1.87 (n= 7)	0.4 ± 0.09 (n= 8)	0.06 ± 0.03 (n= 7)	0.62 ± 0.15 (n= 8)
PZ_Haut	2.27 ± 0.18 (n= 6)	0.26 ± 0.02 (n= 7)	0.03 ± 0.01 (n= 6)	0.83 ± 0.08 (n= 7)
PZ_mi_Pente	2.98 ± 0.08 (n= 6)	0.23 ± 0.03 (n= 7)	0.04 ± 0.02 (n= 6)	1.19 ± 0.06 (n= 6)
Rus				
ru_Avav	2.53 ± 0.21 (n= 7)	0.31 ± 0.03 (n= 8)	0.07 ± 0.03 (n= 7)	0.54 ± 0.08 (n= 8)
ru_Bergeresse	1.96 ± 0.26 (n= 7)	0.17 ± 0.03 (n= 8)	0.03 ± 0.01 (n= 7)	0.54 ± 0.09 (n= 8)
ru_Bertin	2.43 ± 0.17 (n= 7)	0.27 ± 0.03 (n= 8)	0.06 ± 0.01 (n= 7)	0.54 ± 0.07 (n= 8)
ru_Croupet	2.34 ± 0.15 (n= 7)	0.28 ± 0.01 (n= 8)	0.05 ± 0.01 (n= 7)	0.55 ± 0.09 (n= 8)
ru_Derrier	2.48 ± 0.16 (n= 7)	0.27 ± 0.02 (n= 8)	0.07 ± 0.02 (n= 7)	0.54 ± 0.07 (n= 8)
ru_Melarchez	1.69 ± 0.24 (n= 7)	0.23 ± 0.02 (n= 8)	0.06 ± 0.02 (n= 7)	0.63 ± 0.15 (n= 8)
Piezomètres de berge				
PZ_2	3.46 ± 0.19 (n= 7)	0.24 ± 0.02 (n= 8)	0.03 ± 0.02 (n= 7)	0.5 ± 0.04 (n= 8)
PZ_3	2.69 ± 0.42 (n= 7)	0.21 ± 0.02 (n= 8)	0.06 ± 0.03 (n= 7)	0.58 ± 0.05 (n= 8)
PZ_31	3.02 ± 0.08 (n= 7)	0.25 ± 0.02 (n= 8)	0.04 ± 0.03 (n= 7)	0.39 ± 0.03 (n= 8)
PZ_34	3.09 ± 0.07 (n= 7)	0.3 ± 0.01 (n= 8)	0.04 ± 0.02 (n= 7)	0.55 ± 0.03 (n= 8)
PZ_12	5.22 ± 0.35 (n= 7)	1.11 ± 0.19 (n= 8)	0.05 ± 0.01 (n= 7)	0.59 ± 0.07 (n= 8)
PZ_13	3.47 ± 0.11 (n= 7)	0.46 ± 0.02 (n= 8)	0.09 ± 0.04 (n= 6)	0.49 ± 0.06 (n= 8)
PZ_7	5.18 ± 0.77 (n= 7)	0.35 ± 0.07 (n= 8)	0.18 ± 0.03 (n= 7)	0.86 ± 0.14 (n= 8)
PZ_8	3.61 ± 0.3 (n= 7)	0.21 ± 0.03 (n= 8)	0.1 ± 0.1 (n= 7)	0.35 ± 0.05 (n= 8)
PZ_Bas	3.62 ± 0.14 (n= 6)	0.18 ± 0.02 (n= 7)	0.07 ± 0.11 (n= 6)	0.3 ± 0.03 (n= 7)
Drains				
Melarchez_Drain_1	1.88 ± 0.15 (n= 5)	0.22 ± 0.01 (n= 5)	0.02 ± 0 (n= 5)	0.71 ± 0.08 (n= 5)
Melarchez_Drain_2	1.77 ± 0.01 (n= 2)	0.27 ± 0 (n= 2)	0.02 ± 0 (n= 2)	0.47 ± 0.03 (n= 2)
Melarchez_Drain_3	1.66 ± 0 (n= 2)	0.28 ± 0.02 (n= 2)	0.02 ± 0.01 (n= 2)	0.72 ± 0.03 (n= 2)
Melarchez_Source	1.67 ± 0.14 (n= 6)	0.23 ± 0.02 (n= 7)	0.02 ± 0.01 (n= 6)	0.61 ± 0.18 (n= 7)
PZ_9_refilled	3.29 ± 1.55 (n= 6)	0.26 ± 0.11 (n= 7)	0.26 ± 0.06 (n= 6)	0.48 ± 0.15 (n= 7)
PZ_10_refilled	3.36 ± 0.13 (n= 2)	0.25 ± 0.03 (n= 2)	0.25 ± 0.01 (n= 2)	0.63 ± 0.06 (n= 2)
PZ_11_refilled	4.8 ± 0.65 (n= 6)	0.49 ± 0.08 (n= 7)	0.36 ± 0.04 (n= 6)	1.07 ± 0.23 (n= 7)

	SO4	NO3	Cl	alk
Sources				
Croupet_Source	0.57 ± 0.07 (n= 6)	0.98 ± 0.07 (n= 6)	0.76 ± 0.03 (n= 6)	4.92 ± 0.82 (n= 6)
Eg_St_Germain	0.55 ± 0.08 (n= 7)	1.22 ± 0.06 (n= 7)	0.95 ± 0.02 (n= 7)	5.17 ± 0.1 (n= 6)
Source_Derrier	0.45 ± 0.05 (n= 3)	0.88 ± 0.03 (n= 3)	0.87 ± 0.11 (n= 3)	4.84 ± 0.14 (n= 3)
Speuse	1.11 ± 0.18 (n= 8)	0.73 ± 0.04 (n= 8)	0.89 ± 0.04 (n= 8)	5.1 ± 0.45 (n= 7)
St_Come	0.45 ± 0.02 (n= 8)	1.29 ± 0.04 (n= 8)	1.09 ± 0.03 (n= 8)	4.51 ± 0.13 (n= 7)
St_Germain	0.55 ± 0.07 (n= 8)	1.2 ± 0.05 (n= 8)	0.94 ± 0.02 (n= 8)	5.16 ± 0.09 (n= 7)
Montberneux	0.76 ± 0.28 (n= 8)	0.85 ± 0.06 (n= 8)	1.04 ± 0.03 (n= 8)	5.86 ± 0.17 (n= 7)
Malemboust	1.14 ± 0.12 (n= 7)	0.14 ± 0.03 (n= 7)	0.7 ± 0.06 (n= 7)	6.45 ± 0.24 (n= 6)
Piezomètres nappe de Brie				
PZ_1	0.28 ± 0.02 (n= 8)	1.04 ± 0.18 (n= 8)	1.18 ± 0.04 (n= 8)	5.39 ± 0.09 (n= 7)
PZ_4	0.43 ± 0.02 (n= 8)	1.17 ± 0.14 (n= 8)	0.81 ± 0.1 (n= 8)	4.69 ± 0.22 (n= 7)
PZ_6	4.31 ± 2.01 (n= 8)	0.34 ± 0.24 (n= 8)	0.52 ± 0.25 (n= 8)	4.62 ± 0.6 (n= 7)
PZ_Haut	0.55 ± 0.05 (n= 7)	0.85 ± 0.09 (n= 7)	0.95 ± 0.11 (n= 7)	3.22 ± 0.07 (n= 6)
PZ_mi_Pente	0.47 ± 0.02 (n= 7)	0.88 ± 0.04 (n= 7)	1.06 ± 0.05 (n= 7)	4.67 ± 0.15 (n= 6)
Rus				
ru_Avav	0.57 ± 0.14 (n= 8)	0.77 ± 0.08 (n= 8)	0.8 ± 0.14 (n= 8)	3.61 ± 0.34 (n= 7)
ru_Bergeresse	0.17 ± 0.07 (n= 8)	0.36 ± 0.16 (n= 8)	0.72 ± 0.08 (n= 8)	3.23 ± 0.66 (n= 7)
ru_Bertin	0.5 ± 0.07 (n= 8)	0.8 ± 0.07 (n= 8)	0.82 ± 0.12 (n= 8)	3.51 ± 0.23 (n= 7)
ru_Croupet	0.53 ± 0.1 (n= 8)	0.83 ± 0.09 (n= 8)	0.81 ± 0.12 (n= 8)	3.25 ± 0.24 (n= 7)
ru_Derrier	0.48 ± 0.07 (n= 8)	0.79 ± 0.07 (n= 8)	0.8 ± 0.12 (n= 8)	3.5 ± 0.33 (n= 7)
ru_Melarchez	0.37 ± 0.09 (n= 8)	0.72 ± 0.05 (n= 8)	0.79 ± 0.14 (n= 8)	2.27 ± 0.44 (n= 7)
Piezomètres de berge				
PZ_2	0.25 ± 0.02 (n= 8)	0.51 ± 0.12 (n= 8)	1.23 ± 0.03 (n= 8)	5.38 ± 0.15 (n= 7)
PZ_3	0.34 ± 0.11 (n= 8)	0.05 ± 0.04 (n= 8)	1.12 ± 0.07 (n= 8)	4.62 ± 0.4 (n= 7)
PZ_31	0.22 ± 0.01 (n= 8)	0.07 ± 0.1 (n= 8)	1.08 ± 0.08 (n= 8)	4.97 ± 0.89 (n= 7)
PZ_34	0.32 ± 0.02 (n= 8)	0.54 ± 0.07 (n= 8)	1.22 ± 0.04 (n= 8)	4.79 ± 0.12 (n= 7)
PZ_12	3.09 ± 0.82 (n= 8)	0.17 ± 0.14 (n= 8)	0.65 ± 0.07 (n= 8)	6.01 ± 0.38 (n= 7)
PZ_13	0.39 ± 0.03 (n= 8)	0.1 ± 0.05 (n= 7)	0.67 ± 0.08 (n= 8)	6.84 ± 0.2 (n= 7)
PZ_7	1.06 ± 0.2 (n= 8)	1.1 ± 0.7 (n= 8)	1.38 ± 0.36 (n= 8)	6.99 ± 0.88 (n= 7)
PZ_8	0.33 ± 0.05 (n= 8)	0.03 ± 0.02 (n= 8)	0.38 ± 0.11 (n= 8)	6.97 ± 0.65 (n= 7)
PZ_Bas	0.28 ± 0.04 (n= 7)	0.79 ± 0.17 (n= 7)	0.3 ± 0.14 (n= 7)	6.05 ± 0.26 (n= 6)
Drains				
Melarchez_Drain_1	0.2 ± 0.02 (n= 4)	1.21 ± 0.34 (n= 4)	1.07 ± 0.23 (n= 4)	2.36 ± 0.42 (n= 5)
Melarchez_Drain_2	0.29 ± 0.01 (n= 2)	0.58 ± 0.07 (n= 2)	0.88 ± 0.07 (n= 2)	2.8 ± 0.44 (n= 2)
Melarchez_Drain_3	0.41 ± 0 (n= 2)	1.12 ± 0.01 (n= 2)	0.84 ± 0.05 (n= 2)	1.81 ± 0.12 (n= 2)
Melarchez_Source	0.3 ± 0.01 (n= 7)	1 ± 0.21 (n= 7)	0.89 ± 0.05 (n= 7)	1.85 ± 0.15 (n= 6)
PZ_9_refilled	0.56 ± 0.26 (n= 7)	4.33 ± 2.67 (n= 7)	0.25 ± 0.11 (n= 7)	5 ± 0.75 (n= 6)
PZ_10_refilled	0.5 ± 0.04 (n= 2)	0.26 ± 0.14 (n= 2)	0.42 ± 0.05 (n= 2)	6.23 ± 0.59 (n= 2)
PZ_11_refilled	1.96 ± 0.11 (n= 7)	2.14 ± 0.75 (n= 7)	1 ± 0.06 (n= 7)	5.25 ± 0.59 (n= 6)