



**Université François Rabelais de Tours**  
Ecole doctorale : Santé, Sciences, Technologies  
Année universitaire 2002-2003

THESE pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TOURS**  
Discipline : Sciences de la Terre      Spécialité : Géochimie

Présentée et soutenue publiquement

par **Christelle JAFFRÉ**

le 14 mars 2003

**Interactions solides-solutions  
dans une zone humide à tourbe :  
le Marais de Taligny (France)**

**Directeur de thèse : M. Daniel GRIMAUD**

***Membres du Jury***

P. BONIN	Chargée de recherche - Université de Marseille II
J.R. DISNAR	Directeur de recherche CNRS - Université d'Orléans
N. GASSAMA	Maître de conférences - Université de Tours
D. GRIMAUD	Professeur - Université de Tours
G. GRUAU	Directeur de recherche CNRS - Université de Rennes I



## **Avant propos**

*Arrivée au terme de ce travail, je veux remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, m'ont aidée dans la réalisation de ce projet.*

*Je remercie tout d'abord la région Centre pour avoir financé mes travaux de recherche.*

*Je remercie Monsieur Daniel Grimaud, Professeur au laboratoire de Géologie des Environnements Aquatiques Continentaux (GéEAC) à l'université de Tours. Il aura été mon directeur de thèse, disponible et patient. Son aide et son soutien, même dans les conditions les plus difficiles, m'ont été très précieux.*

*Je remercie Madame Nathalie Gassama, Maître de conférence au laboratoire GéEAC à l'université de Tours et co-directrice de ces travaux pour son aide, ses conseils et ses recommandations.*

*J'adresse également mes remerciements à Monsieur Jean-Jacques Macaire, Directeur du laboratoire GéEAC pour m'avoir accueillie dans le laboratoire.*

*Mes remerciements vont aussi à Monsieur Dubois et à Madame Prigent du laboratoire de Chimie Analytique à l'UFR de Sciences Pharmaceutiques (Tours) pour la mise à disposition du spectrophotomètre.*

*Je remercie Monsieur Gruau, Directeur de recherche du laboratoire Géosciences de Rennes I pour son accueil chaleureux dans son laboratoire où j'ai pu réaliser les analyses en éléments traces et pour avoir accepté d'être le rapporteur de ce travail. Je n'oublie pas Madame Bouhnik-Le Coz, ingénieur à Géosciences pour son aide, sa disponibilité et sa gentillesse.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur Jean-Robert Disnar, Directeur de recherche pour avoir accepté d'être le rapporteur de ce travail et Madame Fatima Laggoun-Défarage du laboratoire de Géochimie organique (ISTO) d'Orléans pour les analyses de matière organique ainsi que pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements à Madame Bonin, Chargée de recherche au laboratoire d'Océanologie et de Biogéochimie à Marseille pour avoir accepté de juger cette thèse, pour son accueil, sa disponibilité et sa patience. Son aide m'a permis de réaliser gracieusement des expériences dans le but de connaître les produits de disparition du nitrate.*

*Je remercie également l'ADESVV qui nous a prêté du matériel de mesure sur le terrain ainsi que Philippe Jugé pour son aide technique à la réalisation des relevés topographiques.*

*Je n'oublie pas Monsieur Hénon pour sa participation active dans l'acquisition des données de hauteurs d'eau ainsi que Monsieur Meese pour nous avoir permis d'installer des piézomètres dans sa peupleraie.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement Florentina Moatar, maître de conférences au GÉEAC pour les discussions sur le domaine de l'hydrologie ainsi que son intérêt pour ce travail de recherche.*

*Je remercie Christine Roussel et Jacques Pironneau, les secrétaires qui ont aidé au bon déroulement de ma thèse.*

*Je ne saurais oublier les membres du Laboratoire de Géologie des Environnements Aquatiques Continentaux pour leur aide, les informations et les encouragements qu'ils m'ont apportés pendant le déroulement de ce travail.*

*Je tiens à remercier Jean-Paul Bakyono et Isabel Pen-Galland pour leur aide précieuse lors des prélèvements, leur bonne humeur, les moments de détente aux pauses café.*

*Je remercie chaleureusement tous les (ex)étudiants Saïda, Amélie, Mohamed et... Stéphane, Agathe et Noémi pour les bons moments que j'ai passés avec eux, le réconfort qu'ils m'ont apporté tout au long de cette thèse, et plus particulièrement Agathe qui m'a hébergée lorsque je revenais à Tours durant les six derniers mois ainsi que pour les bonnes soirées...*

*Tous mes amis m'ont constamment été d'un immense soutien tout au long de cette thèse et j'adresse une pensée particulière à Nicolas, Valérie, Guy, Christian ainsi qu'aux "bleidi Kamorh".*

*Je suis enfin reconnaissante envers tous les membres de ma famille qui m'ont soutenue tout au long de ces études. Je ne manquerai pas de remercier la famille Danet pour leur soutien. Je ne saurais oublier Jean-Luc qui a toujours été présent pendant ces trois années et demi. Je le remercie pour sa participation aux campagnes de terrains, pour sa présence et ses encouragements perpétuels.*

## Sommaire

<b>Sommaire.....</b>	<b>1</b>
<b>Liste des figures.....</b>	<b>5</b>
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>11</b>
<b>Liste des annexes.....</b>	<b>13</b>
<b>Résumé &amp; Abstract.....</b>	<b>15</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>17</b>
<b>Chapitre I. Le marais de Taligny .....</b>	<b>23</b>
<b>I.1. Caractéristiques du bassin versant.....</b>	<b>23</b>
I.1.1. Situation géographique.....	23
I.1.2. Contexte géologique.....	23
I.1.2.1.Lithologie.....	23
I.1.2.2.Géomorphologie .....	28
I.1.2.3.Pédologie.....	29
I.1.3. Caractéristiques climatiques.....	29
I.1.4. Hydrogéologie .....	30
I.1.5. Hydrologie.....	33
I.1.5.1.Caractéristiques hydrographiques.....	33
I.1.5.2.Caractéristiques chimiques .....	34
I.1.5.3.Régime hydrologique.....	35
I.1.5.4.Bilan hydrologique de l'année 2000 .....	39
I.1.6. Activités anthropiques .....	44
<b>I.2. Présentation du marais de Taligny.....</b>	<b>44</b>
I.2.1. Contexte géologique.....	47
I.2.2. Aménagements hydrauliques.....	49
I.2.3. Végétation.....	49
I.2.3.1.Peupleraie.....	49
I.2.3.2.Roselières .....	50
<b>I.3. Conclusions .....</b>	<b>50</b>
<b>Chapitre II. Méthodologie .....</b>	<b>53</b>
<b>II.1. Stratégie d'échantillonnage.....</b>	<b>53</b>
II.1.1. Forages .....	53
II.1.2. Prélèvements et conservation des échantillons.....	55
II.1.2.1.Eaux de rivière.....	55
II.1.2.2.Eaux du marais .....	56

II.1.2.3. Conditionnement .....	56
<b>II.2. Mesures de terrain .....</b>	<b>57</b>
<b>II.3. Méthodes analytiques .....</b>	<b>58</b>
II.3.1. Cations majeurs .....	59
II.3.2. Anions majeurs .....	59
II.3.2.1. Alcalinité .....	59
II.3.2.2. Ions chlorure, nitrate et sulfate .....	60
II.3.3. Silice, orthophosphate et ammonium .....	60
II.3.4. Carbone organique dissous .....	61
II.3.5. Eléments traces .....	61
II.3.5.1. Principe de l'ICP-MS .....	61
II.3.5.2. Les interférences en ICP-MS .....	63
II.3.5.3. Préparation des échantillons .....	64
II.3.5.4. Conditions instrumentales .....	64
II.3.5.5. Analyses .....	66
<b>II.4. Calculs de spéciation et des indices de saturation.....</b>	<b>67</b>
<b>Chapitre III. Caractéristiques des eaux.....</b>	<b>69</b>
<b>III.1. Eaux de rivière.....</b>	<b>69</b>
III.1.1. Présentation des résultats .....	69
III.1.1.1. Eléments majeurs .....	71
III.1.1.2. Nutriments .....	76
III.1.1.3. Carbone organique dissous .....	81
III.1.1.4. Cations mineurs (Fe, Mn) .....	81
III.1.1.5. Indice de saturation et spéciation .....	82
III.1.2. Evaluation de l'influence de la zone de rétention .....	83
III.1.2.1. Comparaison amont-aval des flux .....	83
III.1.2.2. Comparaison amont-aval des rapports $[X]/[Cl]$ .....	85
III.1.3. Discussion .....	87
III.1.3.1. Caractéristiques des eaux de rivière .....	87
III.1.3.2. Impact de la zone humide .....	89
<b>III.2. Eaux du marais.....</b>	<b>90</b>
III.2.1. Présentation des résultats .....	90
III.2.1.1. Niveaux piézométriques .....	91
III.2.1.2. Conductivité .....	94
III.2.1.3. Température .....	97
III.2.1.4. Eléments majeurs .....	97
III.2.1.5. Nutriments .....	108
III.2.1.6. Carbone organique dissous .....	118
III.2.1.7. Cations mineurs (Fe, Mn) .....	121
III.2.1.8. Indice de saturation et spéciation .....	127
III.2.2. Discussion .....	127
III.2.2.1. Alimentation du marais .....	127

III.2.2.2.Comportement des nutriments .....	132
III.2.2.3.Dynamique spatiale et temporelle des conditions d'oxydoréduction.....	134
III.2.3. Conclusions sur les eaux du marais.....	138
<b>Chapitre IV. Comportement des éléments traces.....</b>	<b>141</b>
<b>IV.1. Etat des connaissances .....</b>	<b>141</b>
IV.1.1. Origine des éléments traces .....	141
IV.1.2. Comportement des métaux traces.....	143
IV.1.2.1.Complexation .....	143
IV.1.2.2.Interactions solide-soluté .....	144
IV.1.2.3.Influence des conditions d'oxydoréduction .....	144
<b>IV.2. Résultats .....</b>	<b>145</b>
IV.2.1. Eaux de rivière.....	145
IV.2.1.1.Evolutions spatiales.....	146
IV.2.1.2.Evolutions temporelles.....	147
IV.2.1.3.Conclusions sur les eaux de rivière.....	148
IV.2.2. Eaux du marais .....	149
IV.2.2.1.Alcalins et alcalino-terreux (Li, Rb, Sr, Ba) .....	149
IV.2.2.2.Eléments de transition (Co, Ni, Cu, Zn) .....	159
IV.2.2.3.Uranium .....	168
IV.2.2.4.Chrome et cadmium .....	171
IV.2.2.5.Plomb .....	175
<b>IV.3. Discussion.....</b>	<b>176</b>
IV.3.1. Alcalins et alcalino-terreux.....	176
IV.3.1.1.Caractéristiques de la nappe latérale .....	176
IV.3.1.2.Caractéristiques de la nappe alluviale.....	177
IV.3.2. Baryum et cobalt.....	177
IV.3.3. Nickel .....	179
IV.3.4. Zinc.....	179
IV.3.5. Uranium et cuivre .....	180
IV.3.6. Chrome, cadmium et plomb .....	181
<b>IV.4. Conclusions .....</b>	<b>183</b>
<b>Chapitre V. Processus d'élimination du nitrate dans le marais .....</b>	<b>185</b>
<b>V.1. Les différents processus.....</b>	<b>185</b>
V.1.1. Dénitrification.....	185
V.1.1.1.Dénitrification biologique .....	186
V.1.1.2.Dénitrification chimique.....	187
V.1.2. Réduction dissimilative en ions ammonium.....	188
V.1.3. Nitrite.....	188
V.1.4. Adsorption .....	188

V.1.5. Assimilation.....	189
<b>V.2. Stratégie expérimentale .....</b>	<b>189</b>
V.2.1. Principe.....	189
V.2.2. Prélèvements des sédiments .....	189
V.2.3. Stérilisation des sédiments .....	190
V.2.3.1. Les différentes méthodes.....	190
V.2.3.2. Les méthodes utilisées.....	191
V.2.4. Méthode expérimentale .....	192
V.2.4.1. Détermination de la teneur en eau.....	192
V.2.4.2. Expériences .....	193
V.2.5. Principe et techniques d'identification des produits de réaction.....	194
<b>V.3. Expériences .....</b>	<b>195</b>
V.3.1. Sédiments frais .....	195
V.3.1.1. Evolution de la teneur en nitrate.....	195
V.3.1.2. Evolution de la teneur en ammonium.....	197
V.3.2. Sédiments stérilisés par rayonnement ultra-violet.....	199
V.3.2.1. Evolution de la teneur en nitrate.....	199
V.3.2.2. Evolution de la teneur en ammonium.....	201
V.3.3. Sédiments stérilisés au formol à 0,5%.....	202
V.3.3.1. Evolution de la teneur en nitrate.....	202
V.3.3.2. Evolution de la teneur en ammonium.....	203
V.3.4. Identification des produits de réaction .....	204
V.3.5. Adsorption du nitrate sur les sédiments.....	206
<b>V.4. Discussion.....</b>	<b>207</b>
V.4.1. Comportement des formes azotées au temps $t_0$ .....	207
V.4.2. Comparaison entre les essais avec les sédiments frais .....	208
V.4.3. Influence de la stérilisation.....	211
V.4.4. Importance des différents mécanismes participant à l'élimination du nitrate... 214	
V.4.4.1. Processus chimique et bio-induit.....	214
V.4.4.2. Processus de réduction dissimilative en ammonium.....	215
<b>V.5. Conclusions .....</b>	<b>216</b>
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>219</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>223</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>231</b>

## Liste des figures

Figure I-1: Situation géographique (Bellemlih 1999). A- Bassin versant du Négron dans le bassin de la Loire ; B- Limites du bassin versant du Négron et localisation du marais de Taligny.....	24
Figure I-2: Log stratigraphique du bassin du Négron (Bellemlih 1999).....	25
Figure I-3 : Carte géologique simplifiée du bassin versant du Négron (Bellemlih 1999). .....	26
Figure I-4 : Carte hydrographique du bassin versant du Négron (Macaire <i>et al.</i> 2002) .....	32
Figure I-5 : Répartition des types lithologiques (km <sup>2</sup> ) dans les sous-bassins du Négron (d'après Macaire <i>et al.</i> 2002). .....	33
Figure I-6 : Superposition des hydrogrammes des années 1994, 1995, 1996, 2000 et 2001 du Négron au niveau du Marais de Taligny .....	37
Figure I-7 : Hydrogramme. Débits journaliers du Négron calculés à la sortie du marais, du 01/11/99 au 01/03/02.....	38
Figure I-8: Evolution des paramètres du bilan hydrologique pour l'année 2000.....	41
Figure I-9 : Limites topographiques du marais de Taligny (d'après carte topographique IGN 1/25 000 Richelieu n°1724E).....	45
Figure I-10: Coupes transversales à travers le marais de Taligny (Macaire <i>et al.</i> 2002).....	46
Figure I-11 : Profils topographiques à l'amont et au milieu du marais (CPIE Val de Vienne–ADESVV 1999).....	46
Figure I-12 : Répartition de la végétation occupant le marais de Taligny (d'après une étude ONF <i>in</i> CPIE Val de Vienne–ADESVV 1999).....	48
Figure II-1: Emplacement des piézomètres dans le marais de Taligny et profondeur des prélèvements d'eau au niveau de chaque piézomètre (profondeur mesurée par rapport au niveau du sol).....	54
Figure II-2 : Comparaison des teneurs en oxygène dissous et en fer dissous mesurées dans les eaux du marais (P5-3) et dans les eaux de rivière (aval).....	58
Figure II-3: Principe de l'ICP-MS (tiré de Agilent Technologies). .....	62
Figure II-4 : Séquences redox, c'est-à-dire suite de réductions, actives dans un lac pour un pH de 7 (Sigg <i>et al.</i> 1992). .....	68
Figure III-1 : Evolution de la conductivité en $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ dans les eaux du Négron entre décembre 1999 et janvier 2001. ....	72
Figure III-2 : Evolution de la concentration en calcium en mM dans les eaux du Négron entre décembre 1999 et janvier 2001. ....	72

Figure III-3 : Evolution de la concentration en ions hydrogénocarbonate en mM dans les eaux du Négron entre décembre 1999 et janvier 2001.....	72
Figure III-4 : Evolution de la concentration en magnésium en mM dans les eaux du Négron entre décembre 1999 et janvier 2001.....	74
Figure III-5 : Evolution de la concentration en sulfate en mM dans les eaux du Négron entre décembre 1999 et janvier 2001.....	74
Figure III-6 : Evolution de la concentration en sodium en mM dans les eaux du Négron entre décembre 1999 et janvier 2001.....	74
Figure III-7 : Evolution de la concentration en chlorure en mM dans les eaux du Négron entre décembre 1999 et janvier 2001.....	74
Figure III-8 : Evolution du pH mesuré dans les eaux du Négron entre décembre 1999 et janvier 2001.....	77
Figure III-9 : Evolution de la concentration en nitrate en mM dans les eaux du Négron entre décembre 1999 et janvier 2001.....	77
Figure III-10 : Evolution de la concentration en potassium en $\mu\text{M}$ dans les eaux du Négron entre décembre 1999 et janvier 2001.....	78
Figure III-11 : Evolution de la concentration en ions orthophosphate dissous en $\mu\text{M}$ dans les eaux du Négron entre décembre 1999 et janvier 2001.....	78
Figure III-12 : Evolution de la concentration en ions orthophosphate particulaire en $\mu\text{M}$ dans les eaux du Négron entre décembre 1999 et janvier 2001.....	78
Figure III-13 : Evolution de la concentration en silice dissoute en mM dans les eaux du Négron entre décembre 1999 et janvier 2001.....	80
Figure III-14 : Evolution de la concentration en silice particulaire en mM dans les eaux du Négron entre décembre 1999 et janvier 2001.....	80
Figure III-15 : Evolution de la concentration carbone organique dissous en $\text{mg.L}^{-1}$ C dans les eaux du Négron pendant l'année 2000.....	80
Figure III-16 : Evolution de la concentration en fer dissous en $\mu\text{M}$ dans les eaux du Négron pendant l'année 2000.....	82
Figure III-17 : Evolution de la concentration en manganèse dissous en $\mu\text{M}$ dans les eaux du Négron pendant l'année 2000.....	82
Figure III-18: Bilans amont-inter et amont-aval dans le marais de Taligny en périodes de hautes eaux (HE) et basses eaux (BE).....	89
Figure III-19 : Variations des niveaux piézométriques dans le marais de Taligny. <b>Erreur ! Signet non défini.</b>	
Figure III-20 : Evolution de la conductivité en $\mu\text{S.cm}^{-1}$ dans les eaux du marais entre décembre 1999 et janvier 2001.....	95
Figure III-21: Evolution de la teneur en calcium en mM dans les eaux du marais entre décembre 1999 et janvier 2001.....	99
Figure III-22 : Evolution de la concentration en magnésium en mM dans les eaux du marais entre décembre 1999 et janvier 2001.....	100

Figure III-23 : Evolution de la concentration en sulfate en mM dans les eaux du marais entre janvier 2000 et janvier 2001.....	101
Figure III-24 : Evolution de la concentration en bicarbonate en mM dans les eaux du marais entre décembre 1999 et janvier 2001.....	104
Figure III-25 : Evolution de la concentration en sodium en mM dans les eaux du marais entre décembre 1999 et janvier 2001. ....	106
Figure III-26 : Evolution de la concentration en chlorure en mM dans les eaux du marais entre janvier 2000 et janvier 2001.....	107
Figure III-27 : Evolution de la concentration en nitrate en mM dans les eaux du marais entre janvier 2000 et janvier 2001.....	110
Figure III-28 : Evolution du pH dans les eaux du marais entre décembre 1999 et janvier 2001.....	111
Figure III-29 : Evolution de la concentration en potassium en $\mu\text{M}$ dans les eaux du marais entre janvier 2000 et janvier 2001. ....	113
Figure III-30 : Evolution de la concentration en orthophosphate dissous en $\mu\text{M}$ dans les eaux du marais entre janvier 2000 et janvier 2001.....	114
Figure III-31 : Evolution de la concentration en orthophosphate particulaire en $\mu\text{M}$ dans les eaux du marais entre janvier 2000 et janvier 2001.....	115
Figure III-32 : Evolution de la concentration en silice dissoute en mM dans les eaux du marais entre janvier 2000 et janvier 2001. ....	117
Figure III-33 : Evolution de la concentration en carbone organique dissous en $\text{mg.L}^{-1}$ C dans les eaux du marais pendant l'année 2000. ....	120
Figure III-34 : Evolution de la concentration en fer dissous en mM dans les eaux du marais entre décembre 1999 et janvier 2001.....	123
Figure III-35 : Evolution de la concentration en fer particulaire en mM dans les eaux du marais entre décembre 1999 et janvier 2001.....	124
Figure III-36 : Evolution de la concentration en manganèse dissous en $\mu\text{M}$ dans les eaux du marais entre décembre 1999 et janvier 2001.....	125
Figure III-37 : Schéma récapitulatif les apports, les écoulements et les échanges entre masses d'eau dans le marais de Taligny.....	128
Figure III-38 : Masses d'eau alimentant le marais.....	129
Figure III-39 : Processus régulant pour les nutriments dans les eaux du marais de Taligny. ....	134
Figure IV-1 : Evolutions temporelles des concentrations en éléments traces dissous en nM dans les eaux de rivière.....	147
Figure IV-2 : Evolution de la concentration en strontium en $\mu\text{M}$ dans les eaux du marais pendant l'année 2000. ....	150

Figure IV-3 : Evolution de la concentration en lithium en $\mu\text{M}$ dans les eaux du marais pendant l'année 2000. ....	151
Figure IV-4 : Relation entre les concentrations en lithium et sodium dans les eaux du marais. ....	152
Figure IV-5 : Relation entre les teneurs en strontium et les ions magnésium, calcium dans les eaux du marais. ....	152
Figure IV-6 : Evolution de la concentration en baryum en nM dans les eaux du marais pendant l'année 2000. ....	154
Figure IV-7 : Relation entre les teneurs en baryum et en manganèse, en fer et en COD. ....	155
Figure IV-8 : Evolution de la concentration en rubidium en nM dans les eaux du marais pendant l'année 2000. ....	158
Figure IV-9 : Relation entre les teneurs en rubidium et en potassium. ....	159
Figure IV-10 : Evolution de la concentration en cobalt en nM dans les eaux du marais pendant l'année 2000. ....	160
Figure IV-11 : Relation entre les teneurs en cobalt et celles en manganèse et fer en solution. ....	161
Figure IV-12: Evolution de la concentration en nickel en nM dans les eaux du marais pendant l'année 2000. ....	162
Figure IV-13 : Evolution de la concentration en cuivre en nM dans les eaux du marais pendant l'année 2000. ....	165
Figure IV-14 : Evolution de la concentration en zinc en nM dans les eaux du marais pendant l'année 2000. ....	167
Figure IV-15 : Relation entre les teneurs en zinc et en fer en solution dans les eaux du marais. ....	168
Figure IV-16 : Evolution de la concentration en uranium en nM dans les eaux du marais pendant l'année 2000. ....	169
Figure IV-17: Relation entre les teneurs en uranium et en fer dans les eaux du marais. ....	170
Figure IV-18 : Evolution de la concentration en chrome en nM dans les eaux du marais pendant l'année 2000. ....	172
Figure IV-19 : Evolution de la concentration en cadmium en nM dans les eaux du marais pendant l'année 2000. ....	173
Figure IV-20 : Evolution de la concentration en plomb en nM dans les eaux du marais pendant l'année 2000. ....	174
Figure IV-21 : Relation entre les teneurs en cuivre et en uranium dans les eaux du marais. ....	181
Figure IV-22 : Récapitulatif des processus participant à la distribution des éléments traces dans le marais de Taligny. ....	182

Figure V-1 : Cycle simplifié de l'azote dans les zones humides d'eaux douces (d'après Bowden 1987). .....	186
Figure V-2 : Evolution du pH en fonction de la teneur en formol d'une solution en contact avec de la tourbe prélevée dans le marais de Taligny. ....	192
Figure V-3 : Schéma descriptif des expériences portant sur les processus de dénitratisation.....	194
Figure V-4 : Evolution des teneurs en ions nitrate (mM) au contact des sédiments frais prélevés le 10/09/01. ....	196
Figure V-5 : Evolution des teneurs en ions nitrate (mM) au contact des sédiments frais prélevés le 16/04/02. ....	196
Figure V-6 : Evolution des teneurs en ions ammonium (mM) au contact des sédiments frais prélevés le 10/09/01. ....	198
Figure V-7 : Evolution des teneurs en ions ammonium (mM) au contact des sédiments frais prélevés le 16/04/02. ....	198
Figure V-8 : Evolution des teneurs en ions nitrate (mM) au contact des sédiments stérilisés aux rayons ultra-violets, prélevés le 10/09/01.....	200
Figure V-9 : Evolution des teneurs en ions ammonium (mM) au contact des sédiments stérilisés aux rayons ultra-violets, prélevés le 10/09/01.....	201
Figure V-10 : Evolution des teneurs en ions nitrate (mM) au contact des sédiments stérilisés au formol à 0,5 %, prélevés le 16/04/02.....	202
Figure V-11 : Evolution des teneurs en ions ammonium (mM) au contact des sédiments stérilisés formol 0,5 %, prélevés le 16/04/02. ....	203
Figure V-12 : Comparaison du pourcentage d'ions nitrate disparu par rapport à $t_0$ sur les 48 heures pour P2-2 (SG), P4-2, P4-3, P6-2, P6-3, suivant la date de prélèvement et le traitement des sédiments.....	212



## Liste des tableaux

Tableau I-1: Composition pétrologique et répartition des surfaces d'affleurements à l'intérieur des limites du bassin versant du Négron (d'après Macaire <i>et al.</i> 2002).....	25
Tableau I-2: Moyennes mensuelles et somme des précipitations (P), de la température de l'air (T), de l'évapotranspiration potentielle (ETP), et de la durée d'insolation (I) pour l'année 2000.....	30
Tableau I-3 : Principales caractéristiques géomorphologiques du réseau hydrographique du Négron (d'après Bellemlih 1999).....	33
Tableau I-4: Données mensuelles des débits moyens du Négron ( $L.s^{-1}$ ) au niveau du marais de Taligny au cours des années 1994, 1995, 1996, 2000 et 2001. ....	36
Tableau I-5 : Evapotranspiration réelle mensuelle (ETR) dans le bassin du Négron au cours de l'année 2000.....	40
Tableau I-6 : Débits classés du Négron à l'exutoire (1809 mesures) en $L.s^{-1}$ .....	41
Tableau I-7 : Comparaison des précipitations, de l'ETM, l'infiltration et l'ETR obtenues par Lebideau (1996) au cours de la période 1975-1995 avec celles de 2000.....	43
Tableau II-1: Position des piézomètres en coordonnées Lambert II étendu (m) et leur cote NGF (m). ....	55
Tableau II-2: Récapitulatif des différentes méthodes utilisées, leurs limites de détection et leurs incertitudes.....	58
Tableau II-3: Conditions opératoires (Bouhnik-Le Coz <i>et al.</i> 2001).....	65
Tableau II-4 : Comparaison des concentrations mesurées au cours des analyses effectuées dans cette étude en ppm (45 mesures) aux valeurs certifiées du standard SLRS-4.....	65
Tableau II-5 : Limite de détection (LD) et de quantification (LQ) pour l'ICP-MS HP 4500 en opération à Rennes (Bouhnik-Le-Coz <i>et al.</i> 2001).....	66
Tableau III-1: Comparaison des concentrations mesurées dans le Négron dans cette étude avec celles mesurées par Oubelkasse (1998) pendant la période 1994-1996 et les concentrations moyennes naturelles des eaux drainant des terrains carbonatés, non-pollués et corrigées des apports anthropiques (Meybeck 1986). ....	70
Tableau III-2 : Concentrations moyennes (minimales ; maximales) mesurées dans les eaux du Négron aux points amont, inter et aval, entre décembre 1999 et janvier 2001.....	70
Tableau III-3: Comparaison des flux spécifiques ( $t.an^{-1}.km^{-2}$ ) des éléments majeurs, nutritifs et du COD dans le Négron entre l'entrée et la sortie du marais de Taligny.....	84
Tableau III-4: Comparaison amont-drain et amont-aval des rapports molaires moyens $[X]/[Cl^-]$ en période de hautes eaux des éléments majeurs et nutritifs.....	86

Tableau III-5 : Comparaison amont-drain et amont-aval des rapports molaires moyens [X]/[Cl <sup>-</sup> ] en période de basses eaux des éléments majeurs et nutritifs.....	86
Tableau III-6 : Moyennes des paramètres physico-chimiques, des teneurs en éléments majeurs et nutritifs mesurés dans les eaux du marais de Taligny entre décembre 1999 et janvier 2001.....	93
Tableau III-7 : Caractéristiques de la nappe venant du coteau turonien.....	131
Tableau IV-1 : Moyennes pour l'année 2000 aux points amont, inter et aval, pour la période 94-96 des teneurs en éléments traces (nM) dans le Négron et les écarts-types amont-inter et amont-aval.....	146
Tableau IV-2 : Caractéristiques de la nappe venant du coteau turonien et des eaux arrivant en P3-3 le 29/05/00.....	176
Tableau V-1 : Teneur en eau des sédiments prélevés dans le marais de Taligny.....	193
Tableau V-2: Pourcentage de nitrate adsorbé sur les sédiments du marais.....	207
Tableau V-3-a : Comparaison des activités potentielles de dénitrification de différentes études (avec ajout de nitrate mais pas de carbone) en $\mu\text{mol N-N}_2\text{O.L}^{-1} \text{ séd.frais.j}^{-1}$ .....	210
Tableau V-3-b: Comparaison des activités potentielles de dénitrification de différentes études (avec ajout de nitrate mais pas de carbone) en $\mu\text{g N-N}_2\text{O.g}^{-1} \text{ séd.sec.j}^{-1}$ .....	211
Tableau V-4: Comparaison des taux d'ions nitrate éliminés (%) en 48 heures par rapport à la teneur en nitrate présent à $t_0$ suivant la date de prélèvement et le traitement des sédiments.....	212
Tableau V-5 : Quantification de la part de nitrate éliminé (%) chimiquement et par les micro-organismes sur 48 heures pour les sédiments frais prélevés le 16/04/02.....	214
Tableau V-6 : Comparaison de quelques études sur les processus participants à la disparition du nitrate au contact de sédiments.....	215

---

## Liste des annexes

Annexe 1 : Composition chimique des substrats, sols, colluvions et alluvions du bassin du Négron.....	233
Annexe 2 : Principales caractéristiques des eaux souterraines du bassin .....	235
Annexe 3 : Courbe de tarage et débits journaliers du Négron. ....	237
Annexe 4 : Description des couches sédimentaires des forages. ....	239
Annexe 5 : Exemple d'un calcul de spéciation et d'indices de saturation obtenu avec PHREEQCI pour l'une de nos solutions. ....	243
Annexe 6 : Campagnes de prélèvements. Paramètres physico-chimiques et teneurs en éléments majeurs et mineurs. ....	249
Annexe 7 : Analyses de la matière organique obtenues par la méthode de pyrolyse ROCK-EVAL des sédiments prélevés dans le marais. ....	275
Annexe 8 : Teneurs en éléments traces. Analyses effectuées par ICP-MS.....	277
Annexe 9 : Détermination du potentiel de dénitrification (selon Nielsen 1992). ....	285
Annexe 10 : Processus d'élimination du nitrate. Evolutions temporelles des teneurs en ions nitrate, ammonium, chlorure et sulfate. ....	287



## Résumé

L'étude de la composition chimique des eaux traversant le marais de Taligny nous a permis d'établir un bilan de transport des éléments majeurs, nutritifs et mineurs. Les évolutions spatiales et temporelles des paramètres physico-chimiques et des éléments majeurs ont mis en évidence le fonctionnement hydrologique de la zone humide. Nous avons évalué l'impact de la zone humide sur les nutriments ainsi que les mécanismes régissant leur distribution. Nous avons estimé les variations spatio-temporelles des conditions d'oxydoréduction à partir des évolutions du fer et du manganèse en solution. Nous avons aussi étudié l'influence de la minéralisation de la matière organique, des conditions d'oxydoréduction sur les processus contrôlant la distribution des éléments traces dans le marais. Enfin, des expériences au laboratoire ont mis en évidence les mécanismes régissant la disparition du nitrate.

Mots clés : géochimie - bassin versant - zone humide – tourbe – eaux - éléments majeurs – nutriments - éléments traces - bilan azote.

## Abstract

The study of the chemical composition of water crossing the marsh of Taligny has enabled us to make a global assessment of the transport of the major, nutritive and minor elements. The spatial and temporal evolutions of physico-chemical parameters and major element concentrations have underlined the hydrological wetland working. We evaluated the impact of the wetland on the nutrients as well as the mechanisms governing their distribution. We considered the space-time variations of the oxydoreduction conditions starting from the evolutions of iron and manganese in solution. We have also studied the influence of the mineralisation of the organic matter, of the conditions of oxydoreduction on the processes controlling the distribution of trace elements in the marsh. Lastly, experiments at the laboratory made us able to describe the mechanisms which govern the disappearance of nitrate.

Key words: geochemistry - catchment area - wetland - peat - water - major elements - nutrients – traces elements - nitrogen balance.



## Introduction

Les zones humides sont des espaces de transition entre les milieux terrestres et aquatiques qui constituent des espaces naturels vulnérables (**Mitsch & Gosselink 1993**). La délimitation en fonction d'un taux d'humidité et/ou d'une présence d'eau superficielle se heurte cependant à la complexité et à la diversité des systèmes écologiques dominés par le caractère humide.

Ces zones sont des territoires dans lesquels l'eau :

- s'accumule en plus ou moins grande quantité,
- est stagnante ou courante,
- est douce, salée ou saumâtre,
- est présente en permanence ou temporairement, que ce soit à l'état libre, à la surface du sol ou non.

Ces différents états peuvent se trouver combinés dans des unités géographiques complexes. Il en résulte des définitions assez générales. La définition adoptée en France dans la loi sur l'eau du 3 janvier 1992 est la suivante :

« On entend par zone humide des terrains exploités ou non, habituellement inondés ou gorgés d'eau douce, salée ou saumâtre de façon permanente ou temporaire ; la végétation quand elle existe, y est dominée par des plantes hygrophiles pendant au moins une partie de l'année. »

La saturation en eau du sol est le facteur déterminant le développement de la nature du sol, du type de plantes et de la faune (**Jonhston 1991**).

Les zones humides couvrent environ 6 % de la surface de la Terre. Elles se caractérisent par la présence d'eau en surface ou dans la zone racinaire, par une grande diversité floristique et faunistique. Elles sont des éléments déterminants pour la gestion de l'eau ; en effet, elles retardent la propagation des eaux et donc contribuent à la régulation du débit des rivières. En permettant la dégradation des excès de nutriments, de matière organique, les zones humides épurent les eaux qui les traversent.

Leurs sols se différencient au niveau de la texture et de la teneur en matière organique. Les sols de type organique contiennent entre 12 et 18 % de carbone organique selon la teneur en argile et les sols de type minéral en contiennent moins (**Jonhston 1991**).

Une autre caractéristique des zones humides est la présence d'une rhizosphère oxydée qui résulte de la capacité de certains végétaux hygrophiles à transporter l'oxygène de la tige à

la racine. L'excès d'oxygène, au-delà des besoins de la plante, diffuse des racines vers le sol environnant (**Brix 1994**).

Les zones humides présentent un intérêt tant au niveau de l'hydrologie des bassins versants qu'au niveau de la chimie des eaux de surface. Les circulations hydrauliques présentent généralement une grande complexité et une grande hétérogénéité latéralement et verticalement. Elles ont des fonctions qui sont désormais reconnues (**Misch & Gossenlick 1993, Heatwaite et al. 1996, Hunt & Krabbenhoft 1996**).

Les eaux des zones humides sont en relation avec un bassin versant ou des eaux marines. Elles s'y accumulent en raison de particularités topographiques (dépression, platitude) et pédologique (imperméabilité du sol). Elles se déversent dans le milieu extérieur lorsque les capacités de stockage de la zone humide sont dépassées. Cette disponibilité en eau peut assurer, selon le type de zone humide, des fonctions hydrauliques essentielles : réapprovisionnement des nappes, écrêtage des crues ou au contraire soutien des débits d'étiage.

En fonction du type de la zone humide, des conditions hydrologiques et du temps de séjour, elles fonctionnent comme des puits, des sources ou des réacteurs chimiques.

- Une zone humide est considérée comme un **puits** si une nette rétention de l'élément considéré est observée.
- Si les exportations d'un élément ou matériau sont observées à la sortie ou dans l'écosystème adjacent, la zone de rétention est considérée comme une **source**.
- Si la zone humide transforme un élément par exemple du dissous en particulaire mais sans modifier la quantité entre l'entrée et la sortie, la zone de rétention est considérée comme un « **réacteur chimique** ».

Les caractéristiques de puits, sources ou de réacteurs chimiques évoluent au cours du temps en fonction des saisons et des conditions de circulations hydrauliques notamment le temps de séjour de l'eau (**Haag & Kaupenjohann 2001**).

Ces zones ont la capacité de réduire la turbidité des eaux en piégeant les matières en suspension et des polluants associés tels que le phosphore et les métaux, limitent les phénomènes d'eutrophisation en permettant la dégradation de la matière organique, en incorporant dans leur biomasse les éléments nutritifs et en induisant des processus de dénitrification (**Dorioz & Fehri 1994, Fustec et al. 1998**).

La faible diffusion de l'oxygène de l'atmosphère au travers du sol et la présence de matière organique facilement dégradable contribuent à générer un milieu déficitaire en

oxygène à l'origine des conditions réductrices qui affectent la réactivité et la mobilité de certains éléments. Ceci se traduit par une redistribution différentielle de ces éléments dans le sol ou entre le sol et l'eau. Les conditions d'anaérobiose provoquent également une modification de l'activité biologique des sols et un ralentissement de la décomposition de la matière organique (**Alard et al. 2002**).

Cette étude porte sur les interactions eau-sédiment dans le marais de Taligny. Celui-ci est localisé dans la partie aval du bassin versant du Négron situé sur les départements d'Indre-et-Loire au nord et de la Vienne au sud.

Le bassin versant du Négron a fait l'objet de plusieurs études qui ont montré entre autre que le marais de Taligny était le lieu de changements de la qualité physico-chimique des eaux de rivière (**Oubelkasse 1998, Bellemlh 1999**).

D'après les études de **Bellemlh (1999)**, l'analyse des matières en suspension dans les eaux du Négron a montré qu'il existait une différence de concentrations particulières entre l'entrée et la sortie du marais de Taligny. Le bilan des apports et des sorties des flux de matières en suspension par rapport à la zone de rétention a permis de déduire qu'environ 50% des particules sont piégées dans le marais.

Le travail d'**Oubelkasse (1998)** a montré que le marais de Taligny jouait un rôle important dans la modification de la composition chimique du cours d'eau. Il est notamment responsable de l'enrichissement en carbone organique dissous (COD), en ions sulfate, baryum et uranium ainsi que de la rétention du phosphore. Les données d'**Oubelkasse (1998)** serviront de base à la présentation et à la discussion de la physico-chimie des eaux du Négron.

Les objectifs de ce travail sont de caractériser et de quantifier le rôle que joue cette zone de rétention dans le transfert des éléments majeurs, mineurs, des nutriments et des micro-polluants métalliques d'origine essentiellement agricole.

Afin d'évaluer l'impact de la zone humide, la composition des eaux de rivière a été étudiée à l'entrée, à la sortie du marais et dans le drain principal au centre du marais. La comparaison des concentrations et des flux amont-aval, amont-drain a été réalisée.

Pour l'étude des processus d'immobilisation, de relargage des éléments majeurs, nutritifs et traces, nous avons étudié les eaux du marais à l'aide de sept piézomètres (six situés dans le marais et un à l'extérieur).

En effet, le transfert d'amont en aval de ces éléments se fait plus ou moins rapidement selon la capacité de rétention du milieu, la vitesse d'écoulement des eaux, en relation directe avec la morphologie du terrain.

De plus, la stagnation des eaux contribue à des variations des conditions redox au cours du temps entraînant une immobilisation ou une libération en solution de certains éléments.

La présence de teneurs importantes en minéraux argileux, à forte capacité d'échange, et de matière organique, au fort pouvoir complexant, contribue au rôle que jouent les zones de rétention sur le stockage provisoire et le transfert des nutriments et des micro-polluants métalliques. Nous avons cherché aussi à déterminer si la présence d'une couche de tourbe pouvait influencer leur stockage et leur transfert au sein du marais.

La connaissance de la spéciation des métaux traces est nécessaire pour la compréhension de leur réactivité, leur mobilité et leur bio-disponibilité.

Les prélèvements des eaux de rivière et du marais ont été effectués pendant une année hydrologique de décembre 1999 à janvier 2001 à un pas temps bimensuel ou mensuel.

Cette stratégie d'échantillonnage nous a permis de :

- quantifier les stocks et les flux des différents composés au niveau du marais,
- comprendre les mécanismes d'interactions solution-sédiment,
- évaluer la dynamique spatio-temporelle des conditions d'oxydoréduction,
- préciser la nature des processus contrôlant la distribution des nutriments, des éléments majeurs, mineurs et traces.

La première partie de ce travail est consacrée à la description des caractéristiques géologiques, climatiques et hydrologiques du bassin versant du Négron, puis celles du marais de Taligny.

La deuxième partie présente la stratégie d'échantillonnage et d'analyse.

Le chapitre III est consacré à l'étude de la composition chimique des eaux du Négron, des eaux du marais et à la présentation des variations spatiales et temporelles des éléments majeurs, mineurs et nutritifs. Ensuite, nous avons évalué l'impact de la zone humide sur les eaux de rivière. Puis l'étude des éléments majeurs contenus dans les eaux du marais nous a permis d'identifier les masses d'eau alimentant le marais, les écoulements et les mélanges. Ensuite, à partir des données acquises sur le fer et le manganèse, nous avons évalué les périodes oxydantes et réductrices ainsi que leur influence sur le cycle des nutriments.

Le chapitre IV présente le travail réalisé sur les éléments traces. Nous avons étudié les variations spatiales et temporelles des concentrations dans les eaux du marais afin d'évaluer les processus régissant ces éléments dans le marais.

Le chapitre V présente les expériences réalisées au laboratoire sur les processus participant à la disparition du nitrate dans eaux du marais de Taligny.

Les résultats bruts de la composition chimique des eaux de rivière et des eaux du marais sont présentés en annexe, après la conclusion générale et les perspectives.



## Chapitre I. Le marais de Taligny

Avant d'aborder les caractéristiques géochimiques des eaux de rivières et des eaux du marais, il est indispensable de faire le point sur les caractéristiques physiques qui conditionnent le fonctionnement hydrologique de la zone étudiée.

Nous présenterons tout d'abord les caractéristiques géologiques, climatiques, hydrologiques et humaines du bassin versant du Négron. Suivra une présentation du site d'étude, le marais de Taligny, qui en occupe la partie aval.

### I.1. Caractéristiques du bassin versant

#### I.1.1. Situation géographique

Le Négron a une longueur d'environ 20 km. Il est le dernier affluent de rive gauche de la Vienne, en aval de Chinon, à une quinzaine de kilomètres avant sa confluence avec la Loire, figure I-1. La rivière s'écoule suivant une direction approximative SSW-NNE sur les départements de la Vienne en amont et de l'Indre-et-Loire en aval, entre Loudun et Chinon (cartes topographiques IGN 1/50 000 de Loudun (n°1724) et Lencloître (n°1725)).

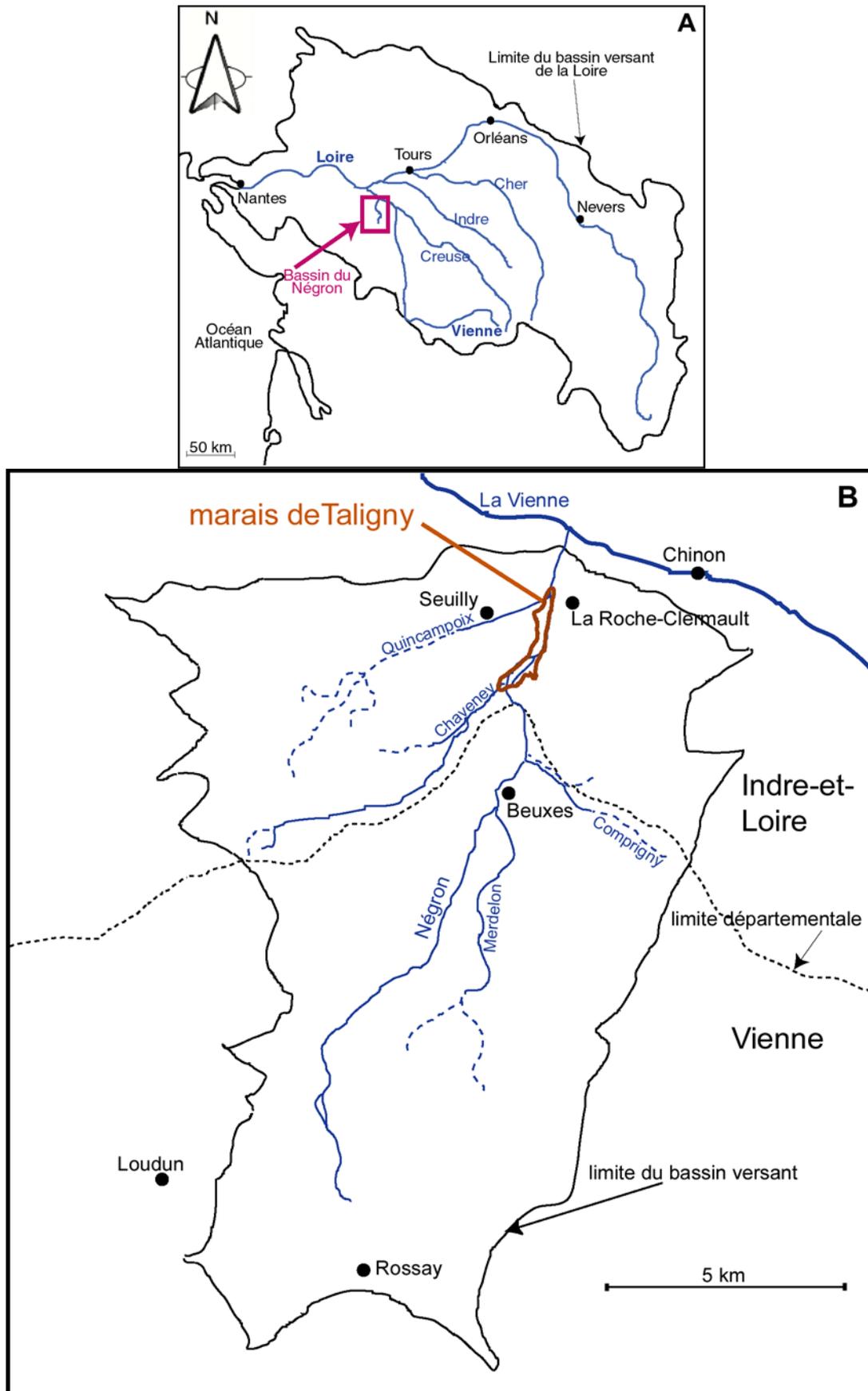
Le bassin versant est caractéristique des bassins sédimentaires du Bassin Parisien, de taille moyenne (162 km<sup>2</sup>), sous influence agricole.

#### I.1.2. Contexte géologique

##### I.1.2.1. Lithologie

Le bassin du Négron s'étend sur une couverture sédimentaire constituée de terrains géologiques mésozoïques déposés au cours des transgressions marines du Jurassique et du Crétacé supérieur. Son histoire géologique s'inscrit dans celle du sud-ouest du Bassin Parisien. Il couvre les cartes géologiques au 1/50 000 de Loudun (**Alcaydé et al. 1987, 1989**) et Lencloître (**Alcaydé et al. 1989**). Les analyses chimiques des principaux types de substrats et sols du bassin sont présentés en annexe 1 (**Oubelkasse 1998**).

Les principales caractéristiques des formations géologiques des affleurements dans le bassin du Négron sont présentées dans le tableau I-1.



**Figure I-1:** Situation géographique (Bellemlih 1999). A- Bassin versant du Négron dans le bassin de la Loire ; B- Limites du bassin versant du Négron et localisation du marais de Taligny.

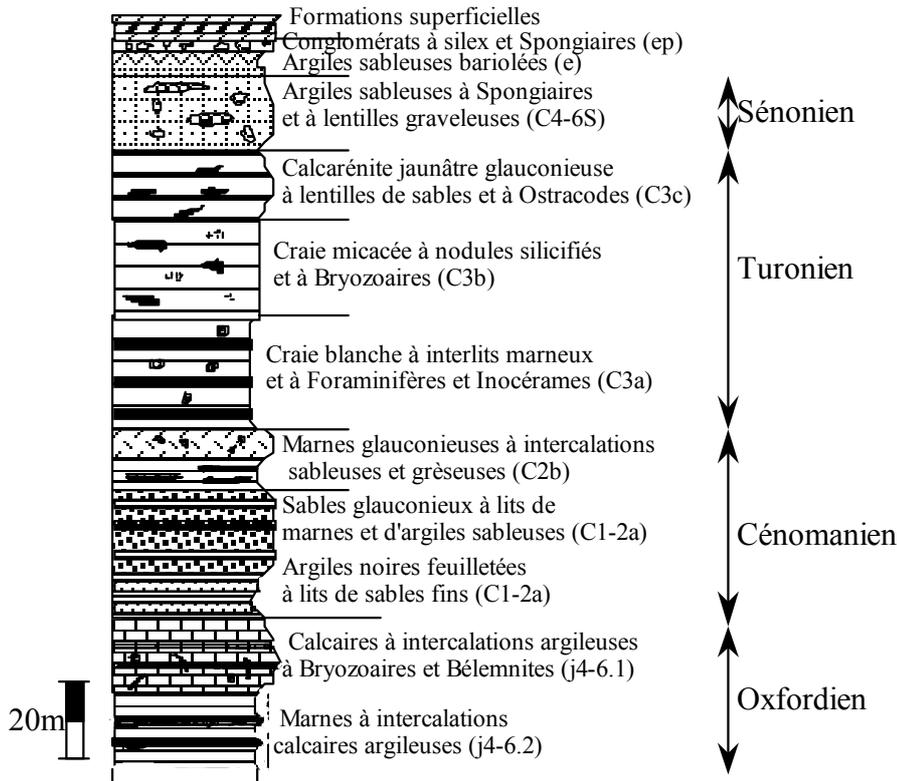


Figure I-2: Log stratigraphique du bassin du Négron (Bellemlih 1999).

Lithologie	Age	Composition pétrologique		Taille des grains			Surface affleurements	
		CaCO <sub>3</sub>	silicates	gravier <sup>(1)</sup>	sable <sup>(2)</sup>	argile + silt <sup>(3)</sup>	km <sup>2</sup>	%
e	Eocène	0	100	très variable			2	1,2
C4-6S	Sénonien	0	100	très variable			4	2,5
C3c	Turonien	48	52	0	35	65	5	3,1
C3b		67	33	0	24	76	12	7,5
C3a		53	47	0	45	55	20	12,3
C2b	Cénomanién	48	52	0	8	92	12	7,5
C1-2a		18	82	0	70	30	32	19,7
j4-6.1	Oxfordien	94	6	0	17	83	44,4	27,3
j4-6.2		34	66	0	11	89	4	2,5

Tableau I-1: Composition pétrologique et répartition des surfaces d’affleurements à l’intérieur des limites du bassin versant du Négron (d’après Macaire *et al.* 2002).

(1) fraction > 2 mm ; (2) fraction 2 mm-50 µm ; (3) fraction 50 - < 2 µm

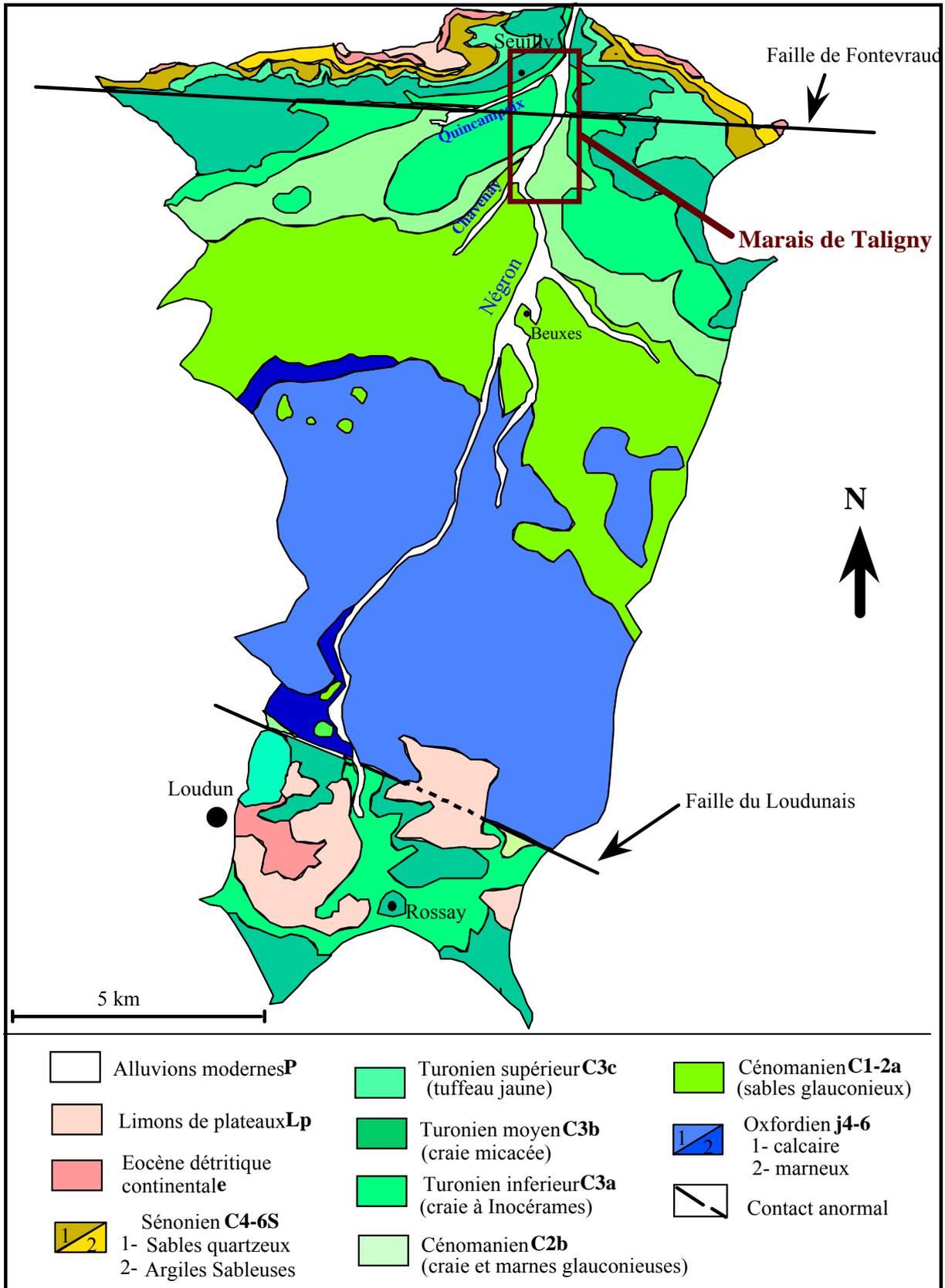


Figure I-3 : Carte géologique simplifiée du bassin versant du Négron (Bellemlih 1999).

### **I.1.2.1.1. Le substrat**

La description des affleurements est tirée pour l'essentiel de la note explicative de la carte géologique de Loudun (**Alcaydé et al. 1989**).

Le log stratigraphique de la figure I-2 montre la superposition des couches présentes dans le bassin. Elles sont présentées sur la carte géologique simplifiée, figure I-3. Le substrat affleure sur 83,6% de la surface du bassin versant.

#### **a-Oxfordien (j4-6)**

Il affleure sur 29,8% de la surface du bassin versant avec deux faciès principaux : un faciès marneux tendre (**j4-6.2**) et un faciès calcaire (**j4-6.1**) qui surmonte la série marneuse.

#### **b-Cénomaniens (C1-2)**

Il repose en discordance sur les calcaires oxfordiens et affleure sur 27,2% de la surface du bassin.

Les sables glauconieux du Cénomaniens inférieur (**C1-2a**) présentent des faciès variés : un niveau argileux ou argilo-sableux, un niveau de sables glauconieux verts ou roux, plus ou moins argileux. Ces faciès contiennent en plus ou moins grande abondance de la glauconie, des micas, des cristaux de pyrite.

La craie glauconieuse du Cénomaniens supérieur (**C2b**) est formée de deux faciès principaux : des marnes glauconieuses gris-vert plus ou moins sableuses, des craies et marnes glauconieuses blanches ou vertes à huîtres. Ce dernier faciès s'enrichit rapidement en carbonates de la base au sommet (40 à 60%). On observe la présence en faible quantité de cristaux de pyrite pour ces deux faciès.

#### **c-Turonien (C3)**

Il occupe 20,9% de la surface du bassin et comprend de la base au sommet trois parties distinctes.

Le Turonien inférieur (**C3a**) est représentée par une craie à Inocérames, blanche plus ou moins tendre, disposée en bancs séparés par de minces interlits marneux. Cette formation contient des nodules de limonite, des cristaux de pyrite.

Le Turonien moyen (**C3b**) est constitué de craies micacées ou « tuffeau blanc ».

Le Turonien supérieur (**C3c**) comprend deux faciès principaux : le « tuffeau jaune de Touraine » (la glauconie est présente en quantité abondante), des sables glauconieux et argileux.

### **d-Sénonien (C4-6S)**

Cet affleurement représente 2,5% du bassin versant. Par suite de l'augmentation des apports détritiques, les faciès calcaires et argileux de la Touraine centrale passent ici par des dépôts sableux et argileux-sableux.

### **e-Eocène détritique continental (e)**

L'Eocène détritique continental s'est formé à partir du matériel issu du remaniement des formations crétacées locales et de matériaux allochtones provenant des massifs bordant le Bassin Parisien. Il couvre 1,2% du bassin versant.

#### **I.1.2.1.2. Les formations superficielles**

Le substrat est localement recouvert par un manteau de formations superficielles : les « limons des plateaux », des colluvions en bas de versant et des alluvions fluviales en fond de vallées.

Les formations superficielles sont présentes sur 16,4% de la surface du bassin versant (**Macaire *et al.* 2002**).

Les limons des plateaux (Lp) sont des dépôts meubles limono-argileux, bruns, à teneurs en sables et graviers variables. Ces dépôts reposent sur les formations oxfordiennes et turoniennes dans les parties méridionales du bassin et sur les formations sénoniennes et éocènes dans la partie septentrionale.

Les colluvions sont peu représentées dans le bassin du Négron. Par contre, les alluvions fluviales sont plus abondantes et sont localisées au fond de la vallée du Négron et de ses affluents. Elles sont composées de limons argileux parfois carbonatés avec des lits enrichis en sables et graviers, et de tourbe dans le marais de Taligny. La description des alluvions constituant le marais de Taligny sera détaillée ultérieurement.

#### **I.1.2.2. Géomorphologie**

Quatre unités morpho-structurales sont distinguées dans le bassin versant du Négron, du nord au sud.

\* **une série de collines turoniennes** formant des reliefs dont l'altitude varie entre 60 et 115 m, délimitée au sud par la cuesta turonienne

\* **une dépression** creusée dans les formations meubles du Cénomaniens, ondulante faiblement entre 40 et 60 m d'altitude et où les pentes sont faibles.

Cette dépression est née sous l'action de l'érosion sur un compartiment tectonique légèrement ondulé et soulevé par le jeu de la faille du Loudunais située plus au sud. Cette érosion a enlevé les couches crayeuses turoniennes pour faire apparaître les formations cénomaniennes sous-jacentes. Les caractéristiques géomorphologiques de la dépression sont la quasi-planéité du relief et de légères ondulations dues à des bancs de grès inter-stratifiés dans les sables cénomaniens. Au niveau de cette zone, on distingue la présence d'eau souterraine à faible profondeur, mal drainée. Les forêts, les ripisylves et les peupleraies occupent une grande surface de la dépression.

\* **un vaste plateau** légèrement plus élevé que la dépression cénomanienne et légèrement incliné vers le nord, délimité au sud par la ligne de faille du Loudunais.

\* **une série de collines turoniennes** dont l'altitude s'élève jusqu'à plus de 120 m.

### **I.1.2.3. Pédologie**

La nature de la couverture pédologique du bassin versant du Négron est détaillée dans la note explicative de la carte pédologique du département de la Vienne et de la région Centre, Loudun 1/50 000 (**Boutin et al. 1990**).

Ce sont principalement des sols calcimagnésiques, caractéristiques des substrats riches en carbonate de calcium.

Les sols de types calcimagnésiques humifères (rendzines) correspondant à des textures argilo-sableuses sont localisés sur les calcaires oxfordiens. Les sols calcimagnésiques bruns ont des textures plutôt sableuses et sont rencontrés sur les substrats du Cénomaniens, du Sénonien et de l'Eocène (**Lebideau 1996**).

Le marais de Taligny, les vallées du Négron et de ses affluents contiennent des sols hydromorphes argileux, limoneux et tourbeux.

### **I.1.3. Caractéristiques climatiques**

Le bassin versant du Négron est soumis à un climat tempéré à caractère océanique dégradé marqué par des températures douces, 12,0°C en moyenne pour la période 1979-1995, et des précipitations moyennes de 676 mm pour la période 1979-1995 (**Lebideau 1996**). Les variations saisonnières de températures et de précipitations y sont modérées pendant cette période. L'année la plus humide est 1979 (799 mm de précipitations) et l'année la plus sèche est 1990 (457 mm de précipitations).

Les données météorologiques proviennent des services de Météo-France de Loudun et Poitiers. La station de Loudun localisée à la limite sud-ouest du bassin du Négron enregistre

les données journalières de précipitations, températures et évapotranspiration potentielle (ETP) calculée par la méthode de Penman-Monteith. La station de Poitiers-Biard située à côté de Poitiers (aucun poste plus rapproché n'est présent) enregistre la durée d'insolation journalière.

Le tableau I-2 présente les caractéristiques climatiques de la période étudiée (année 2000).

	<b>J</b>	<b>F</b>	<b>M</b>	<b>A</b>	<b>M</b>	<b>J</b>	<b>J</b>	<b>A</b>	<b>S</b>	<b>O</b>	<b>N</b>	<b>D</b>	<b>2000</b>
P(mm)	23	73	32	88	43	39	89	55	32	119	106	81	<b>779</b>
T(°C)	4,6	7,8	8,1	10,4	15,8	18,5	17,7	20,0	17,3	12,4	9,3	8,6	
ETP <sub>mm</sub>	9	21	35	75	107	105	93	118	76	33	17	17	<b>706</b>
I (h)	54	88	205	137	173	234	202	241	193	103	63	77	<b>1769</b>

**Tableau I-2:** Moyennes mensuelles et somme des précipitations (P), de la température de l'air (T), de l'évapotranspiration potentielle (ETP), et de la durée d'insolation (I) pour l'année 2000.

La température moyenne pendant l'année 2000 est de 12,5°C ; les mois les plus chauds sont juin, juillet et août, et les mois les plus froids, janvier et février.

L'année 2000 est une année assez pluvieuse avec des précipitations totales de 779 mm. Les mois les plus secs sont janvier, mars, mai, juin et septembre, et les mois les plus humides se situent en automne. De faibles précipitations sont enregistrées au début de l'année 2000.

L'évapotranspiration potentielle (ETP) totale en 2000 est de 706 mm. Les plus fortes valeurs d'ETP sont enregistrées de mai à août et les plus faibles en hiver. Cette valeur est proche du module annuel pour la période 1979-1995 qui est de 713 mm calculée par la formule de Turc pour la zone d'étude (**Lebideau 1996**). Ce calcul évalué à un pas de temps décadaire ou mensuel est moins précis mais peu de données disponibles sont accessibles pour cette région.

La durée d'insolation annuelle est de 1769 h pour l'année 2000 et le module annuel est de 1838 h pour la période 1979-1995 enregistrée par la station météo de Poitiers-Biard. L'année 2000 est une année moins ensoleillée que la normale. Les mois les plus ensoleillés sont juin, juillet et août, et les mois les moins ensoleillés novembre, décembre et janvier.

#### **I.1.4. Hydrogéologie**

De bas en haut, les formations géologiques du bassin versant du Négron comportent cinq aquifères (**Alcaydé et al. 1989**). Leurs compositions chimiques sont présentées en annexe 2.

**L'aquifère des calcaires du Dogger** correspond à une nappe captive profonde (>80 m), situé sous les marnes de l'Oxfordien inférieur. Ce réservoir a été atteint par certains forages d'irrigation au sud du bassin versant (**Alcaydé et al. 1989**).

**L'aquifère de l'Oxfordien supérieur** occupe les calcaires fissurés, parfois karstifiés de l'Oxfordien et dans les sables fins du Cénomaniens inférieur. Il est utilisé par de nombreux captages d'adduction d'eau potable (AEP) et pour l'irrigation.

Les eaux de la nappe sont essentiellement bicarbonatées calciques. Les parties libres et captives de la nappe oxfordienne ont des caractéristiques chimiques différentes. Une diminution très importante des teneurs en nitrate (198 à 0,2 mg.L<sup>-1</sup>) et de la teneur en O<sub>2</sub> dissous (8,9 à 1,1 mg.L<sup>-1</sup>) dans la partie captive est attribuée à un phénomène de dénitrification associé à la captivité de la nappe. Les concentrations en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup> et la conductivité sont plus élevées dans la partie confinée de l'aquifère (**Lebideau 1996**).

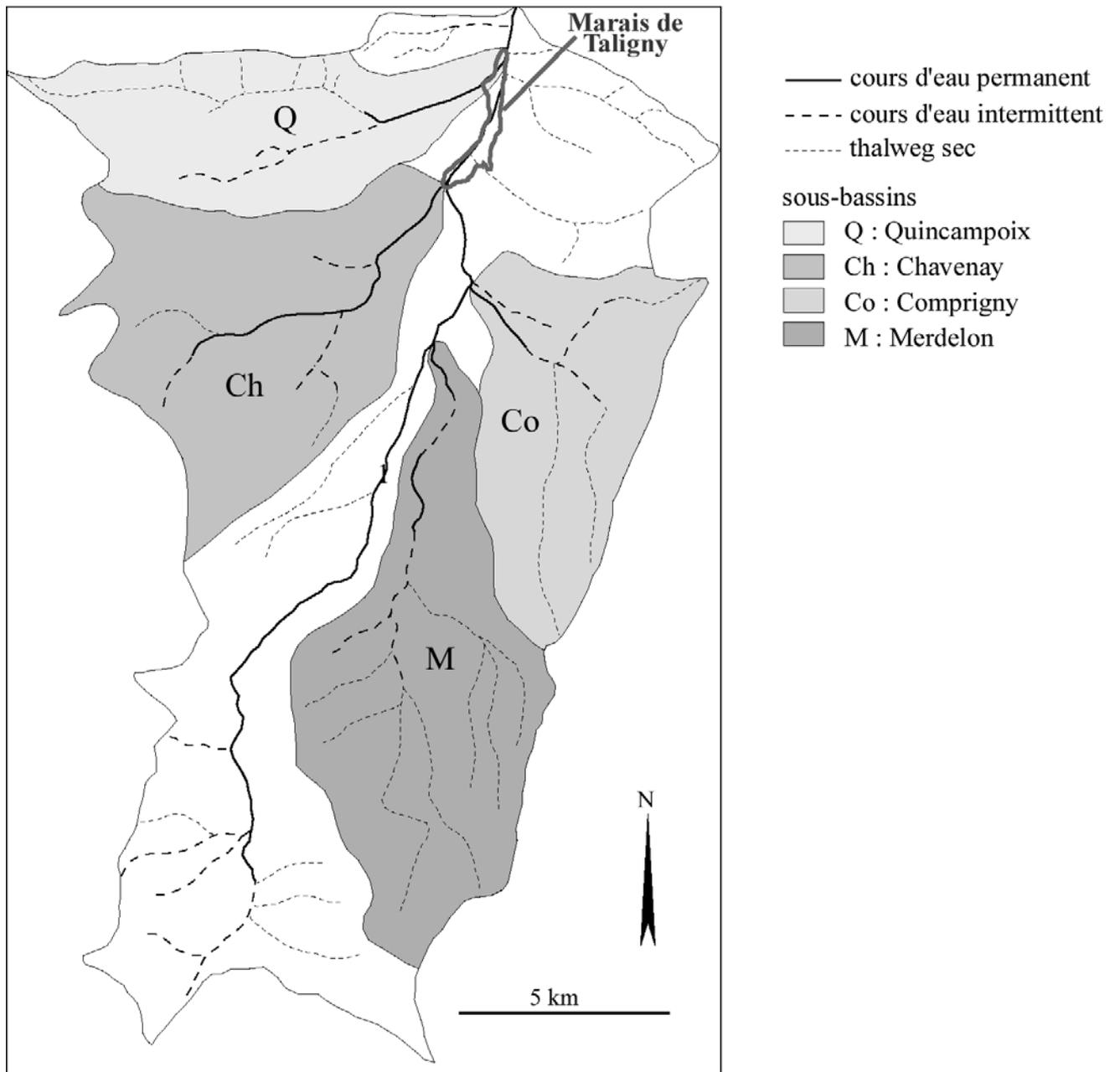
**L'aquifère du Cénomaniens inférieur** est séparé du réservoir oxfordien par une couche d'argiles à lignite (argiles de Milleron). Le nombre de forages exploités pour l'AEP est restreint et cet aquifère est peu sollicité pour l'irrigation.

Les eaux de la nappe sont généralement bicarbonatées calciques, chlorurées sodiques, magnésiennes, avec des teneurs en fer presque toujours supérieures aux normes de potabilité, et de bonne qualité bactériologique. La nappe du Cénomaniens présente une minéralisation totale plus forte que la nappe de l'Oxfordien. Elle est protégée contre les pollutions par la couche des marnes à huîtres dans les zones où la nappe est captive. Elle est peu vulnérable en position libre en raison de son cloisonnement par des niveaux argileux.

Les nappes de l'Oxfordien et du Cénomaniens sont en connexion hydrauliques (**Lebideau 1996**). En période de hautes à moyenne eaux, la nappe oxfordienne est drainée verticalement vers le haut par la nappe du Cénomaniens, en basses eaux, le contraire se produit.

**L'aquifère du Turonien** est situé au dessus des marnes à huîtres du Cénomaniens. L'aquifère de type libre, présente une perméabilité de fissures et ne constitue pas une ressource importante.

Les eaux sont bicarbonatées calciques, parfois ferrugineuses ; les teneurs en nitrate dépassent souvent 50 mg.L<sup>-1</sup>. La nappe est vulnérable aux pollutions bactériologiques et chimiques.



**Figure I-4** : Carte hydrographique du bassin versant du Négron (Macaire *et al.* 2002)

La nappe alluviale accompagnant le cours d'eau est peu exploitée car elle est vulnérable aux pollutions et a un très faible débit.

### I.1.5. Hydrologie

#### I.1.5.1. Caractéristiques hydrographiques

Le Négron prend sa source entre Loudun et Rossay à 80 mètres d'altitude. Long d'une vingtaine de kilomètres, c'est une rivière pérenne de pente longitudinale moyenne de 0,23 %. Le Négron est un cours d'eau d'ordre 3 (selon l'ordination de Sthraler).

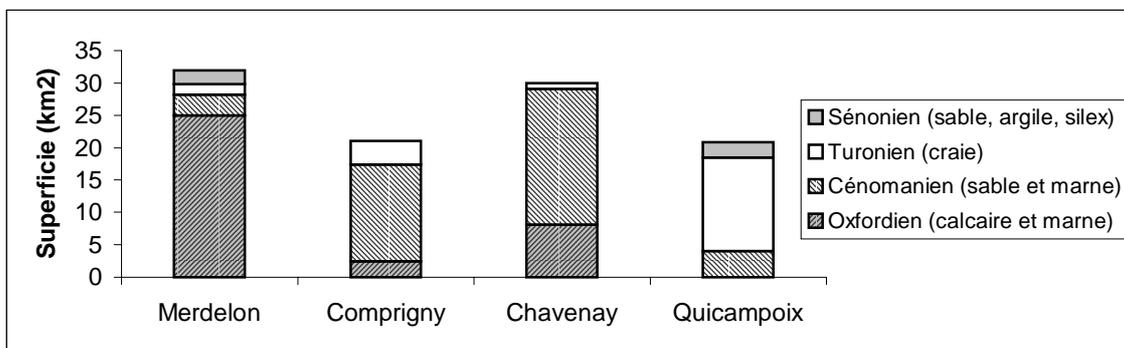
Il est alimenté par deux affluents intermittents en rive droite, le Merdelon et le Comprigny, et par deux affluents permanents en rive gauche, le Chavenay et le Quincampoix, (figure I-4).

Les principales caractéristiques du réseau hydrographique et les surfaces par lithologie des affleurements dans les différents sous-bassins sont présentées respectivement tableau I-3 et figure I-5.

	Longueur <sup>(1)</sup> maximale (km)	Pente moyenne (%)	Surface du bassin (km <sup>2</sup> )
<b>Merdelon</b>	8,3	0,5	32
<b>Comprigny</b>	6,9	0,6	21
<b>Chavenay</b>	9,8	0,4	30
<b>Quincampoix</b>	9,6	0,6	22
<b>Autres petits affluents</b>	-	-	57
<b>Négron total</b>	29,1	0,23	162

**Tableau I-3** : Principales caractéristiques géomorphologiques du réseau hydrographique du Négron (d'après **Bellemlih 1999**).

(1) : Cours d'eau permanents et intermittents



**Figure I-5** : Répartition des types lithologiques (km<sup>2</sup>) dans les sous-bassins du Négron (d'après **Macaire et al. 2002**).

La surface qui recueille les eaux de ruissellement aboutissant directement au Négron est de 57 km<sup>2</sup>.

Les affluents du Négron présentent les caractéristiques suivantes :

- Le Merdelon est un cours d'eau intermittent qui rejoint le Négron à l'amont de Beuxes. La surface de son bassin est de 32 km<sup>2</sup> et comprend principalement des calcaires oxfordiens (25 km<sup>2</sup>).
- Le Comprigny est un ruisseau intermittent qui rejoint le Négron à l'aval de Beuxes. Son bassin de 21 km<sup>2</sup> est essentiellement constitué de formations sableuses et marneuses du Cénomaniens (14,9 km<sup>2</sup>).
- Le Chavenay est un affluent permanent dont le bassin versant est de 30 km<sup>2</sup>. Il est situé principalement sur des craies et sables du Cénomaniens (21 km<sup>2</sup>). La confluence du Chavenay avec le Négron se situe à l'entrée du marais de Taligny.
- Le Quincampoix rejoint le Négron à la sortie du marais de Taligny, au niveau de La Roche-Clermault. Il draine un bassin de 22 km<sup>2</sup> qui est principalement constitué de craies turoniennes (14,5 km<sup>2</sup>).

Le Négron est en grande partie alimenté par les nappes de l'Oxfordien, du Cénomaniens et partiellement par celle du Turonien. L'alimentation du Négron se fait aussi par le ruissellement, surtout en période de fortes pluies.

Le Merdelon est alimenté essentiellement par la nappe libre de l'Oxfordien et probablement aussi par celle du Turonien.

Le Chavenay et le Comprigny sont alimentés par la nappe du Cénomaniens et n'ont pas de relation de drainage continu avec la nappe oxfordienne. Cependant, ils reçoivent périodiquement les eaux de nombreuses sources karstiques provenant de l'aquifère de l'Oxfordien.

Le Quincampoix draine essentiellement le réservoir Turonien, et probablement aussi celui du Cénomaniens.

#### **I.1.5.2. Caractéristiques chimiques**

Les eaux du bassin versant du Négron présentent des variations de composition chimique significatives qui reflètent les différences de lithologie, de pédologie des terrains drainés ainsi que les apports liés à l'agriculture (**Oubelkasse 1998**) :

- Le Négron amont (avant la confluence avec le Chavenay) présente des eaux relativement moins minéralisées, des teneurs élevées en Na<sup>+</sup>, Cd, Cu, Zn et des teneurs minimales en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

- Le Chavenay est caractérisé par des concentrations élevées en  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Mg}^{2+}$ .
- Le Quincampoix se différencie par des eaux légèrement plus alcalines, des concentrations élevées en  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  et en orthophosphates.

### I.1.5.3. Régime hydrologique

Les relevés de débits d'une rivière pendant une longue série d'années montrent des variations saisonnières systématiques (position des hautes eaux et basses eaux) en fonction des principaux facteurs influençant l'écoulement : le régime des précipitations, la nature du bassin versant, sa situation géographique, l'infiltration, *etc.* Le régime hydrologique d'un cours d'eau résume l'ensemble de ses caractéristiques hydrologiques et son mode de variation. Il se définit par les variations de son débit habituellement représentées par le graphique de l'écoulement mensuel moyen (calculé sur un certain nombre d'années).

Sur les données disponibles (cinq années), les chroniques des débits journaliers du Négron ont été comparées pour chaque année afin de déterminer les tendances du régime hydrologique du cours d'eau. Ensuite, nous avons étudié l'hydrogramme de l'année 2000, année des prélèvements des eaux de rivière et du marais.

#### I.1.5.3.1. Etude sur cinq années

La superposition des hydrogrammes obtenus pour les années 1994, 1995, 1996, 2000 et 2001 est présentée sur la figure I-6.

Les débits journaliers ont été déterminés à l'exutoire du bassin hydrographique pour les années 1994, 1995 et 1996 (**Oubelkasse 1998**).

Dans le cadre de cette étude, en 2000 et 2001, nous avons déterminé le débit journalier du Négron au niveau du marais de Taligny. La méthode de calcul et les débits journaliers sont présentés en annexe 3.

Afin de comparer les débits mesurés à l'exutoire du bassin versant et au niveau du marais de Taligny, nous avons supposé les débits spécifiques identiques (débits proportionnels aux surfaces drainées). Le débit mesuré au niveau du marais de Taligny correspond à une surface de  $140 \text{ km}^2$  ( $\text{BV}_{\text{Négron}} - \text{BV}_{\text{Quincampoix}}$ ) et à l'exutoire à un bassin de  $162 \text{ km}^2$ .

Le régime hydrologique du bassin versant du Négron est un régime pluvial océanique où les débits sont contrôlés par les pluies efficaces. A chaque pluie importante correspond une montée des eaux du Négron, même en période d'étiage avec une réponse rapide de l'ordre de quelques heures. Le débit moyen annuel, calculé à partir des valeurs des cinq années, est de

402 L.s<sup>-1</sup> et est fonction des précipitations tombées (tableau I-4). L'année la plus humide est l'année 2000 avec un débit moyen annuel important de 531 L.s<sup>-1</sup> et l'année 1996 est la plus sèche avec un débit moyen annuel de 286 L.s<sup>-1</sup>.

	Débits mensuels (L.s <sup>-1</sup> )												Module mensuel L.s <sup>-1</sup>	P <sub>tot</sub> mm
	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D		
<b>1994</b>	710	684	622	477	348	276	89	154	255	326	468	512	<b>408</b>	759
<b>1995</b>	729	742	706	589	504	323	217	88	155	154	216	327	<b>394</b>	715
<b>1996</b>	694	642	541	418	232	76	51	10	27	81	220	450	<b>286</b>	550
<b>2000</b>	986	893	786	641	601	353	262	131	142	211	576	745	<b>531</b>	779
<b>2001</b>	877	875	828	694	597	199	124	75	62	103	108	140	<b>397</b>	709
<b>Moy.</b>	<b>799</b>	<b>767</b>	<b>697</b>	<b>564</b>	<b>456</b>	<b>245</b>	<b>149</b>	<b>92</b>	<b>128</b>	<b>175</b>	<b>318</b>	<b>434</b>	<b>402</b>	<b>702</b>

**Tableau I-4:** Données mensuelles des débits moyens du Négron (L.s<sup>-1</sup>) au niveau du marais de Taligny au cours des années 1994, 1995, 1996, 2000 et 2001.

Les débits journaliers du Négron (au niveau du marais) sont compris entre 1320 L.s<sup>-1</sup> (04/05/01) et 2 L.s<sup>-1</sup> (début septembre 1996). Généralement, la chronique des débits montre les mêmes tendances pendant les cinq années étudiées. Les hautes eaux se situent en période hivernale (de novembre à avril de l'année suivante) et les basses eaux en été sauf fin 2001 où le débit reste faible jusqu'en décembre attribué à de faibles précipitations en automne 2001.

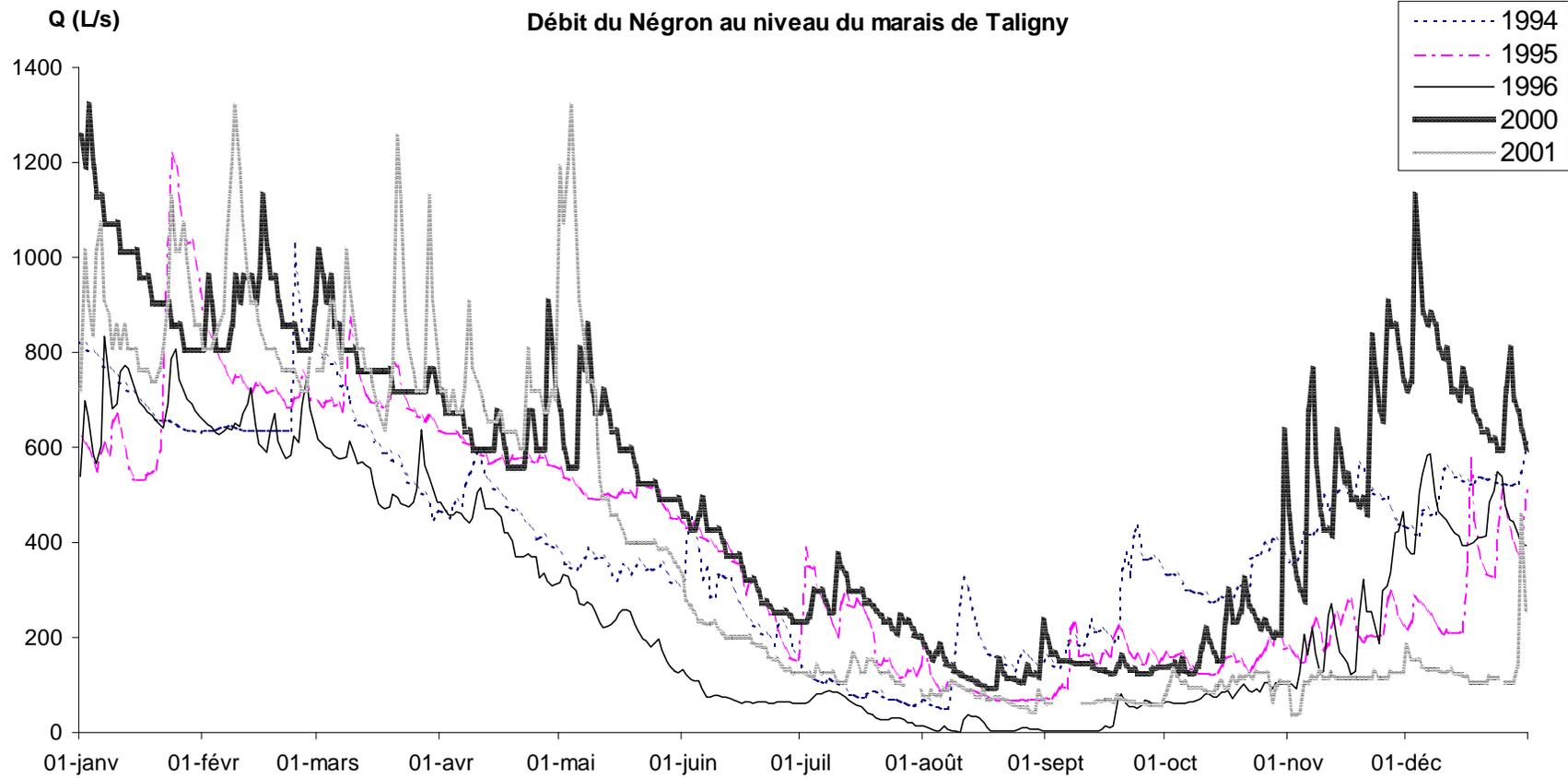
Les crues hivernales sont dues à une forte pluviométrie et à une faible évapotranspiration sur le bassin versant en raison de faibles températures. Des crues importantes ont eu lieu à l'automne 2000 et au printemps de l'année 2001 causées par de fortes précipitations pendant ces périodes. Généralement, après ces crues plus ou moins importantes, les débits diminuent à partir d'avril et atteignent les valeurs d'étiage en juillet. Les variations saisonnières sont très marquées.

Les faibles débits ont lieu en période estivale avec des minima observés en août-septembre. Ces faibles débits peuvent être expliqués par de faibles précipitations et une évapotranspiration importante sur le bassin versant. En 1996, le débit à l'étiage est très faible, de l'ordre de quelques litres par seconde attribué à des pompages d'eau importants directement dans la rivière et à un été sec.

En août et septembre, le débit est faible et inférieur à 200 L.s<sup>-1</sup> pour les cinq années indiquant qu'en période de basses eaux, le Négron est essentiellement alimenté par la nappe.

A partir des débits moyens mensuels (tableau I-4), deux périodes hydrologiques sont distinguées :

- Les périodes de hautes eaux (HE) : de décembre à mai lorsque les débits moyens mensuels sont généralement supérieurs au débit moyen annuel ;



**Figure I-6** : Superposition des hydrogrammes des années 1994, 1995, 1996, 2000 et 2001 du Négron au niveau du Marais de Taligny.

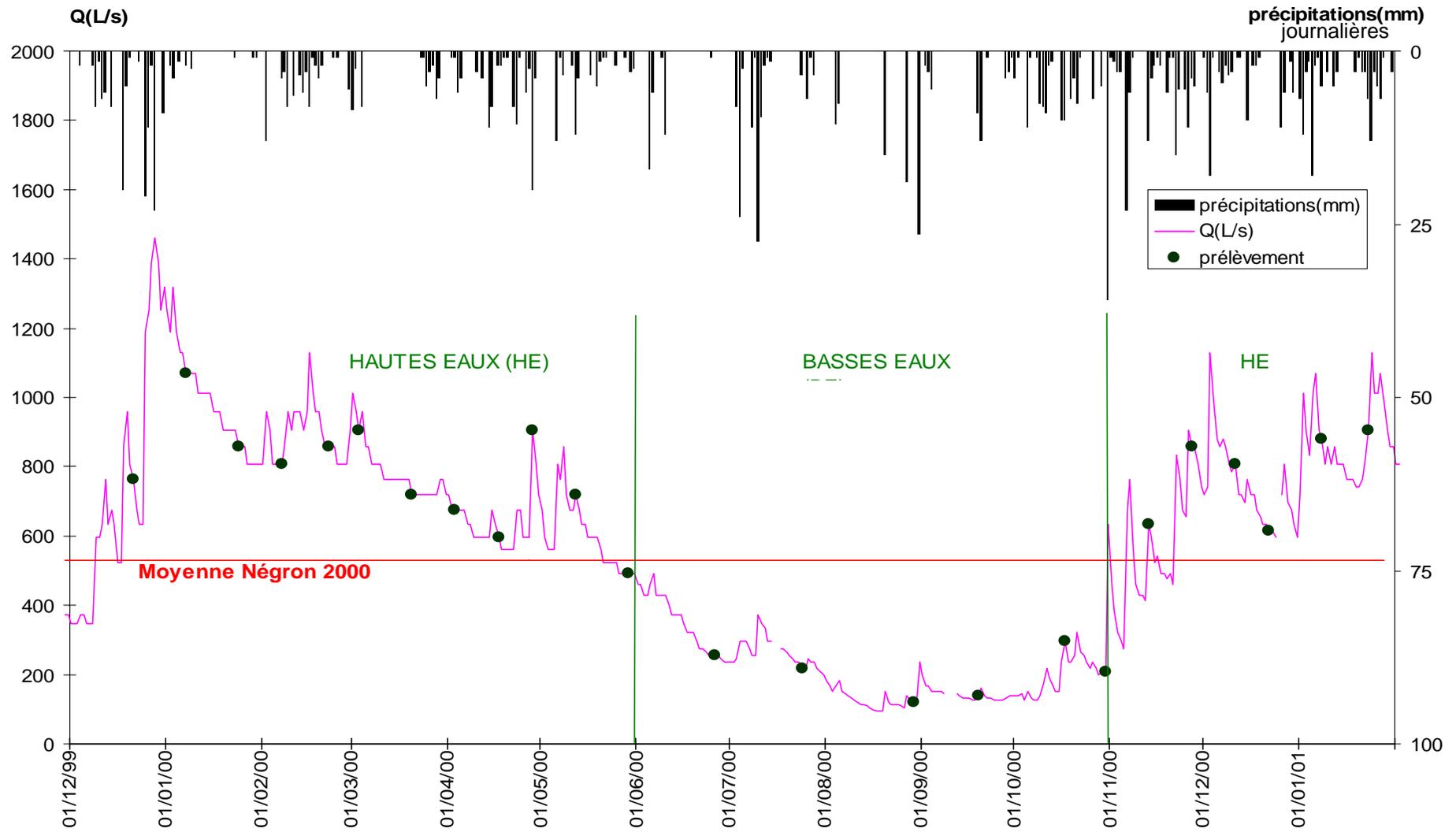


Figure I-7 : Hydrogramme. Dfébites journaliers du Négron calculés à la sortie du marais, du 01/11/99 au 01/03/02.

- Les périodes de basses eaux (BE) : de juin à novembre lorsque les débits moyens mensuels sont inférieurs au débit moyen annuel.

Pour les années 1994 et 1996, la période de basses eaux a débuté en mai. Pour les années 1994 et 2000, l'étiage s'achève en octobre ; il se termine en décembre pour 1995 et 2001.

#### **I.1.5.3.2. L'année 2000**

Sur la figure I-7 est présenté le débit journalier du Négron au niveau du marais de Taligny durant la période des prélèvements d'eau. Les campagnes de prélèvement ont débuté fin décembre 1999 en période de recharge des nappes et se sont achevées fin janvier 2001. Les débits échantillonnés représentant les jours de prélèvements sont indiqués sur l'hydrogramme.

Sur la période considérée, les hautes eaux du Négron se situent en hiver. Les pics de débits ont lieu fin décembre 1999 avec un débit journalier qui est monté jusqu'à  $1459 \text{ L.s}^{-1}$  (le 28/12/99) et en décembre 2000 atteignant les  $1129 \text{ L.s}^{-1}$  (le 03/12/00).

Les faibles débits ont lieu en période estivale avec des minima observés en août-septembre 2000. Les débits minimaux calculés à cette période sont de  $94 \text{ L.s}^{-1}$  (les 17, 18, 19 août 2000).

A partir de l'hydrogramme et du débit moyen mensuel, deux périodes hydrologiques sont distinguées :

- période de hautes eaux (HE) : entre janvier et mai, et de novembre 2000 à janvier 2001 ;
- période de basses eaux (BE) : de juin à octobre 2000.

#### **I.1.5.4. Bilan hydrologique de l'année 2000**

La connaissance du bilan hydrologique est nécessaire afin de distinguer les différentes composantes permettant le renouvellement des eaux souterraines en 2000, notre année d'étude. L'objectif de ce paragraphe est d'évaluer pour un volume de pluie apporté au système hydrologique, la fraction évapotranspirée, la fraction ruisselée et la fraction infiltrée.

Dans un bassin versant, la lame d'eau précipitée est partiellement perdue par l'évaporation directe à partir du sol et par transpiration des végétaux, c'est l'évapotranspiration réelle (ETR). L'estimation de l'ETR permet de calculer la lame d'eau efficace (ou pluie efficace) qui représente l'entrée du système hydrologique. Contrairement aux précipitations, l'ETR ne peut être mesurée en routine dans les stations météorologiques et doit donc être évaluée de manière indirecte. L'ETR est obtenue, dans notre cas, par la méthode du bilan hydrologique (à l'échelle mensuelle).

Le bilan hydrologique se résume pour un intervalle de temps donné, généralement une année, par l'équation :

$$P = Q + ETR \pm \Delta R$$

P : lame d'eau précipitée sur le bassin versant,

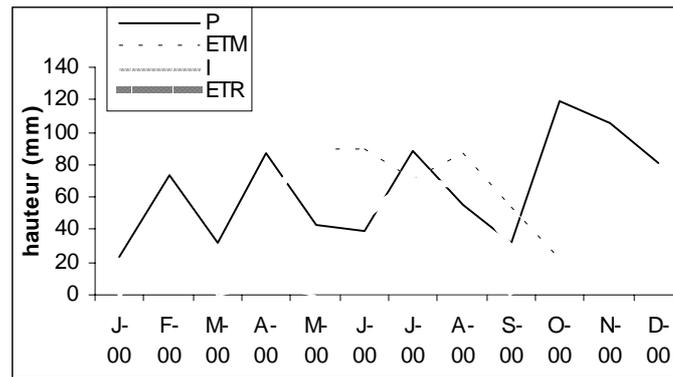
Q : lame d'eau écoulée par le réseau hydrographique,

$\Delta R$  : variation des réserves en eau.

Aussi, pour déterminer la part des eaux de pluie qui participent à la ré-alimentation des eaux souterraines au cours du temps, il est nécessaire d'effectuer un bilan entre les précipitations, l'évapotranspiration et la réserve en eau du sol ou réserve facilement utilisable (RFU). Cette méthode permet d'effectuer des bilans globaux et de distinguer les pluies efficaces de l'évapotranspiration.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	<b>P</b> <b>mm</b>	<b>Q</b> <b>mm</b>	<b>Q<sub>R</sub></b> <b>mm</b>	<b>ETP</b> <b>mm</b>	<b>K<sub>c</sub></b>	<b>ETM</b> <b>mm</b>	<b>RFU</b> <b>mm</b>	<b>I</b> <b>mm</b>	<b>ETR</b> <b>mm</b>
O-99	72	3	2	34	0,69	24	46	0	24
N-99	83	6	5	12	0,70	8	<b>70</b>	47	8
D-99	155	14	13	10	0,70	7	<b>70</b>	135	7
J-00	23	19	18	9	0,70	6	69	0	6
F-00	73	15	14	21	0,70	14	<b>70</b>	43	14
M-00	32	15	14	35	0,81	28	60	0	28
A-00	88	12	11	75	0,79	59	<b>70</b>	8	59
M-00	43	11	10	107	0,83	89	13	0	89
J-00	39	7	6	105	0,86	90	0	0	47
J-00	89	5	4	93	0,76	71	14	0	71
A-00	55	3	1	118	0,74	88	0	0	68
S-00	32	3	2	76	0,71	54	0	0	31
O-00	119	4	3	33	0,69	23	<b>70</b>	23	23
N-00	106	11	10	17	0,70	12	<b>70</b>	84	12
D-00	81	14	13	17	0,70	12	<b>70</b>	56	12
<b>Total 2000</b>	<b>779</b>	<b>118</b>	<b>106</b>	<b>706</b>		<b>546</b>		<b>214</b>	<b>459</b>

**Tableau I-5** : Evapotranspiration réelle mensuelle (ETR) dans le bassin du Négron au cours de l'année 2000.



**Figure I-8:** Evolution des paramètres du bilan hydrologique pour l'année 2000.

Les résultats du bilan hydrologique sont reportés tableau I-5 et figure I-8. Chaque paramètre nécessaire à ce bilan est décrit ci-dessous :

- Apport des pluies (colonne 1)

Les précipitations (P) sont mesurées par la station de Loudun.

- Ecoulement mensuel à l'exutoire (colonne 2)

Le débit est exprimé en lame d'eau écoulee (Q) en tenant compte de la surface du bassin versant. En octobre et novembre 1999, le débit mensuel pris en compte est le module mensuel évalué pour les cinq années (de 1994 à 1996 et 2000, 2001) car il n'avait pas été mesuré à cette période.

- Ecoulement ruisselé (colonne 3)

Le débit du Négron provient du ruissellement ( $Q_R$ ) et de la nappe ( $Q_b$ : débit de base) tel que  $Q = Q_R + Q_b$ .

Q (L/s)	Min.	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%	Max.
	1	51	110	157	231	345	482	605	724	835	1059	1509

**Tableau I-6 :** Débits classés du Négron à l'exutoire (1809 mesures) en  $L.s^{-1}$ .

Considérant que le débit du cours d'eau est assuré entièrement pendant les périodes sèches par le drainage de la nappe (soit 1,5 mois), à partir des débits classés (tableau I-6), nous prendrons en compte le débit non-dépassé 12% du temps (soit  $62 L.s^{-1}$ ) comme débit de base. Ce débit n'est pas constant dans l'année mais aucune autre approximation n'est possible avec les valeurs disponibles.

- L'évapotranspiration potentielle (colonne 4)

L'évapotranspiration potentielle (ETP) est évaluée seulement en fonction des paramètres climatiques et ne tient pas compte du couvert végétal. Elle est estimée par la station de Loudun.

- L'évapotranspiration maximale (colonne 6)

L'évapotranspiration est fortement dépendante du couvert végétal et donc de son stade de développement. On définit ainsi l'évapotranspiration maximale (ETM) qui est inférieure à l'ETP. On applique un coefficient minorateur ou coefficient cultural  $K_c$  (colonne 5) à la valeur de l'ETP tel que  $ETM = K_c * ETP$ . Les coefficients culturaux sont donnés dans la littérature pour différentes cultures. Ils ont été calculés par **Lebideau (1996)** pour le bassin versant du Négron à partir de l'étude du type d'occupation du sol issu du dernier Recensement Général Agricole de 1988 et du stade de développement des cultures.

- La réserve facilement utilisable (colonne 7) et l'infiltration (colonne 8)

La réserve facilement utilisable (RFU) est fixée à 70 mm sur des sols d'origine calcaire (**Lebideau 1996**). Nous avons commencé le bilan hydrologique à partir du mois d'octobre en considérant que la réserve en eau du sol est nulle en septembre.

Pour calculer la RFU et l'infiltration (I), nous comparons de la quantité de pluie disponible à la surface du sol ( $P-Q_R$ ) avec la fraction d'eau qui s'évapore dans l'atmosphère (ETM).

- Si la quantité de pluie disponible à la surface du sol est inférieure à l'ETM ( $P-Q_R < ETM$ ) alors la RFU diminue telle que  $RFU = RFU_{\text{mois précédent}} + (P-Q_R - ETM)$  et  $I = 0$ .
- Si la quantité de pluie disponible à la surface du sol est supérieure à l'ETM ( $P-Q_R > ETM$ ) alors la RFU augmente telle que  $RFU = RFU_{\text{mois précédent}} + (P-Q_R - ETM)$ . Lorsque la RFU est égale à 70, la pluie disponible s'infiltré et  $I = RFU_{\text{mois précédent}} + (P-Q_R - ETM) - 70$ .

- Evapotranspiration réelle (colonne 9)

- Lorsque la pluie disponible à la surface du sol est supérieure à celle évaporée ( $P-Q_R > ETM$ ) alors  $ETM = ETR$ .
- Lorsque la pluie disponible à la surface du sol est inférieure à celle évaporée ( $P-Q_R < ETM$ ) avec :
  - une quantité d'eau disponible suffisante dans la RFU pour l'ETM alors  $ETR = ETM$  ;
  - une quantité d'eau disponible insuffisante dans le RFU pour l'ETM alors  $ETR = P-Q_R + RFU_{\text{mois précédent}}$ .

La lame d'eau écoulée annuelle est de 118 mm sur le bassin versant du Négron. Cette valeur est faible par rapport à la lame d'eau annuelle précipitée sur le bassin (779 mm) pour cette même période soit 15%. L'écoulement pour l'année 2000 est supérieur à la moyenne de 84 mm/an (1994-1996) obtenue par **Oubelkasse 1998** (bassin versant du Négron) et à la moyenne de 100 mm/an (1951-1975) d'après **Joubert 1980 in Oubelkasse 1998**.

Le déficit d'écoulement calculé est de 661 mm ; il est très élevé et représente 85% des précipitations.

La quantité d'eau ruisselée est de 106 mm et représente 14 % des précipitations. Elle est égale à la moyenne annuelle calculée par **Lebideau (1996)** pour la période 1979-1995 sur le bassin du Négron. Le ruissellement s'effectue essentiellement en période de hautes eaux (de décembre à mai). En janvier le débit de ruissellement est élevé alors que les précipitations sont faibles : les précipitations en décembre 1999 sont élevées et les nappes sont remplies. En janvier, les pluies tombées ruissellent directement et ne s'infiltrent pas.

Période	P (mm)	ETM (mm)	I (mm)	ETR (mm)
Moyenne 79-95	676	538	144	390
1979	799	535	253	398
1981	769	503	168	481
1984	782	559	214	423
1994	764	568	221	418
2000	779	546	214	459

**Tableau I-7** : Comparaison des précipitations, de l'ETM, l'infiltration et l'ETR obtenues par **Lebideau (1996)** au cours de la période 1975-1995 avec celles de 2000.

Les apports à la nappe alluviale du Négron par infiltration sont de 214 mm d'eau pour une RFU de 70 mm. L'infiltration moyenne annuelle est plus élevée que celle obtenue par **Lebideau (1996)** qui est de 144 mm pour la période 1979-1995 et est du même ordre de grandeur pour les années où les précipitations sont proches de celles de 2000 (tableau I-7). La recharge de la nappe par infiltration représente 27 % des précipitations et se produit d'octobre à avril. Les pluies d'automne contribuent en partie à reconstituer la réserve en eau du sol.

L'évapotranspiration réelle (ETR) est de 459 mm et est proche de celle obtenue par **Lebideau 1996** sur le bassin versant du Négron pour les années où les précipitations sont du même ordre de grandeur qu'en 2000 (tableau I-7).

Compte tenu de l'assèchement de la réserve en eau du sol (RFU) durant les mois estivaux, la valeur de l'ETR est très différente de la valeur de l'ETM.

La source unique d'alimentation du bassin hydrologique, supposé clos, est procurée par les précipitations efficaces. Elles représentent la quantité d'eau fournie par les précipitations qui restent disponibles à la surface du sol, après soustraction des pertes par évaporation réelle.

En août et septembre, la lame d'eau ruisselée est faible et la pluie efficace est nulle ce qui confirme notre hypothèse c'est-à-dire que l'écoulement provient majoritairement de la nappe pendant cette période (nappes de l'Oxfordien, du Cénomaniens et/ou partiellement par celle du Turonien).

#### **I.1.5.4.1. Conclusions**

Le régime hydrologique est un régime simple, caractérisé par un seul maximum et un seul minimum annuel du coefficient mensuel des débits. Il traduit dans le cas du Négron, la prépondérance d'un seul mode d'alimentation, celui des précipitations (régime pluvial ou océanique). Les hautes eaux se situent en hiver et les basses eaux en été. Les pluies de décembre 1999 et d'octobre 2000 alimentent la nappe et reconstituent la réserve en eau du sol. Ensuite, la recharge des nappes s'effectue par infiltration. En période de basses eaux (août et septembre), le Négron est alimenté par les eaux souterraines.

#### **I.1.6. Activités anthropiques**

Le bassin versant se situe en zone rurale. L'agriculture constitue l'activité essentielle de la région et les terres cultivées occupent plus des deux tiers de la surface du bassin.

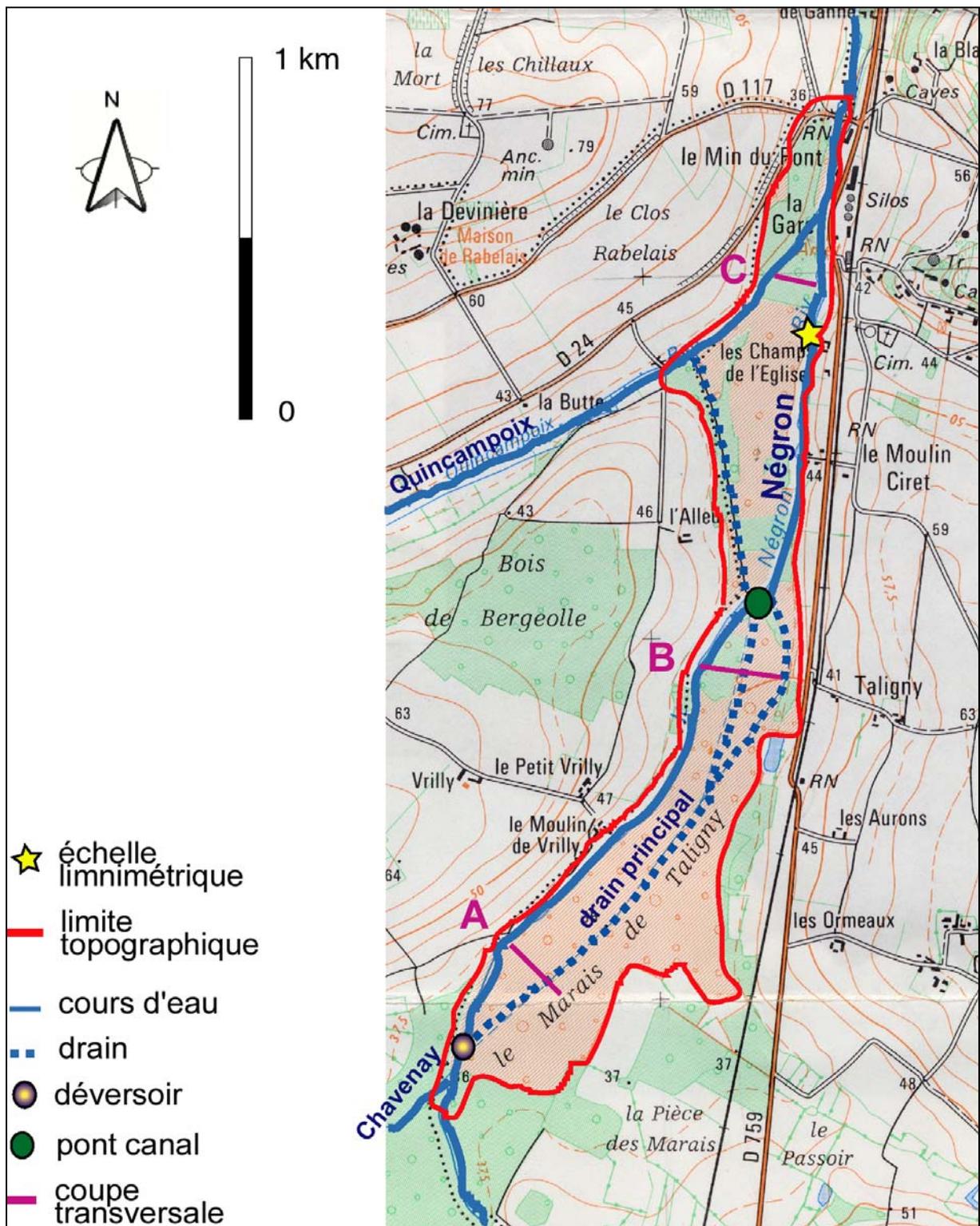
La céréaliculture (blé, orge, maïs) constitue l'activité agricole dominante ; elle occupe environ 60% de la SAU (Surface Agricole Utile). Les principales cultures se développent au printemps et en été. La majorité des sols est à nu l'hiver favorisant leur lessivage. L'intensification de l'agriculture est liée à l'utilisation des produits fertilisants et phytosanitaires (herbicides, fongicides, insecticides). Les fertilisants sont utilisés au moment des semis c'est-à-dire en automne pour les cultures d'hiver et au printemps pour les cultures d'été. A cette céréaliculture, s'est associée la populiculture le long du Négron.

L'élevage intensif est faiblement développé dans le bassin sauf pour les communes de Marçay (élevage de porcs) et Basses (élevage de volailles).

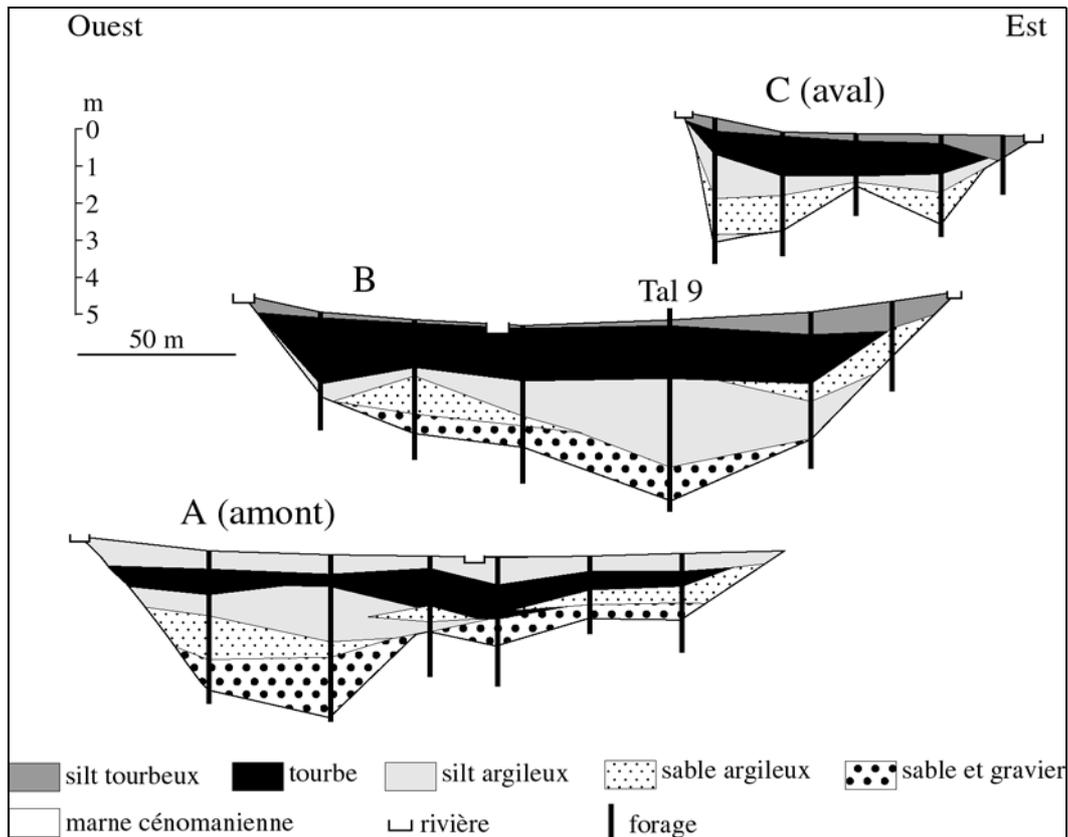
L'industrie est peu développée. Une usine de traitements de solvants industriels est implantée sur la commune de La Roche-Clermault au lieu-dit « La pièce des marais » ; elle est soumise à l'autorisation de la loi du 19 juillet 1979 relative aux installations classées pour la protection de l'environnement. Une usine de salaison et une usine de compostage du fumier sont installées à Sammarçolles.

### **I.2. Présentation du marais de Taligny**

Le marais de Taligny, d'une superficie de 46 ha pour la propriété communale est une zone de rétention de type marais-tourbière. Il se situe à l'aval du bassin versant du Négron, entre les deux affluents de rive gauche, le Chavenay et le Quincampoix, sur la commune de La Roche-Clermault (Indre-et-Loire).

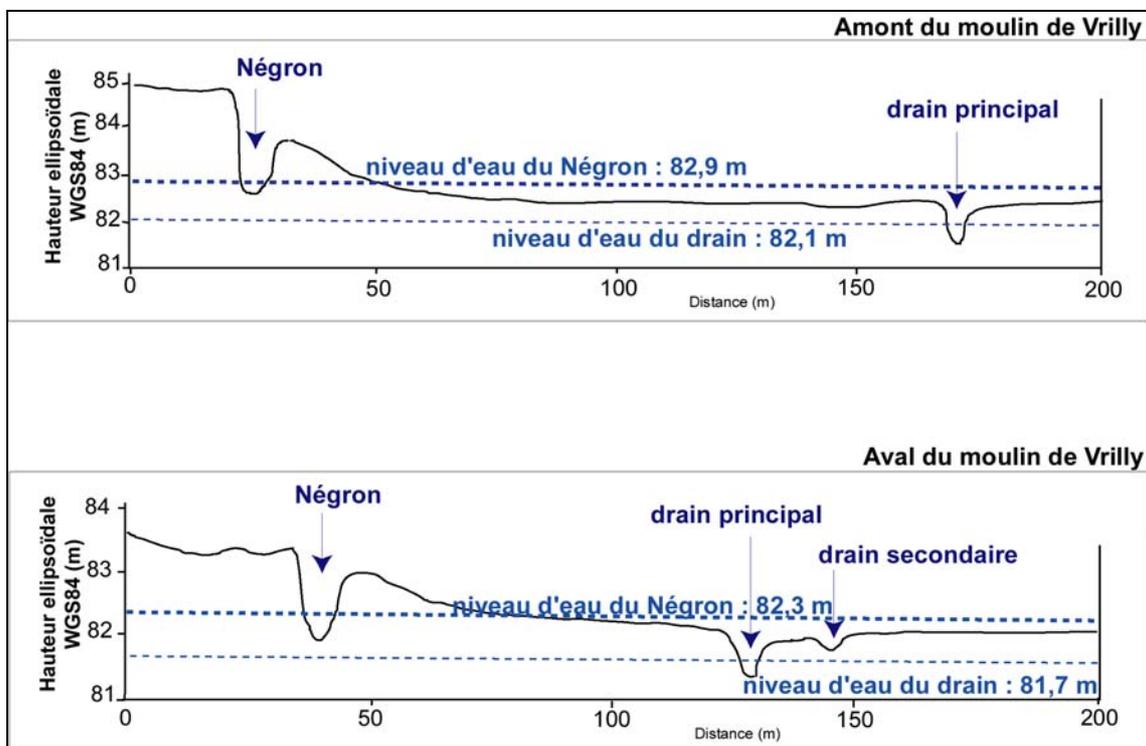


**Figure I-9** : Limites topographiques du marais de Taligny (d'après carte topographique IGN 1/25 000 Richelieu n°1724E)



**Figure I-10:** Coupes transversales à travers le marais de Taligny (Macaire *et al.* 2002).

Voir figure I-9 pour la localisation des coupes A, B, C.



**Figure I-11 :** Profils topographiques à l'amont et au milieu du marais (CPIE Val de Vienne-ADESVV 1999).

La surface piézométrique des eaux de sub-surface est proche de la surface topographique. Les limites de la zone de rétention ont été déterminées à partir des caractéristiques topographiques et de la couverture végétale (figure I-9). Nous avons considéré que le marais constitue la surface dont l'altitude est inférieure à 37,5 m avec végétation de type hygrophile ce qui représente une surface totale d'environ 85 ha.

### I.2.1. Contexte géologique

Le marais de Taligny est localisé sur une dépression creusée dans les craies et marnes du Cénomaniens (impermeables), bordé de chaque côté par des plateaux crayeux (80 m d'altitude en moyenne). Les pentes de ces plateaux sont mises en culture et le faible nombre de haies favorise le ruissellement rapide des eaux météoriques vers le fond de la vallée.

La zone de rétention est la principale zone de stockage des alluvions dans le bassin versant du Négron (**Bellemlih 1999**). Afin d'étudier les sédiments du marais, 17 forages ont été effectués sur trois transects, à l'amont (A), au milieu (B) et à la sortie du marais (C) (figure I-10). La plaine alluviale y est élargie et les épaisseurs d'alluvions sont plus fortes (jusqu'à 4 mètres). Le marais de Taligny stocke  $4,7 \cdot 10^6$  t d'alluvions c'est-à-dire le tiers des dépôts alluviaux du bassin versant du Négron (**Macaire et al. 2002**).

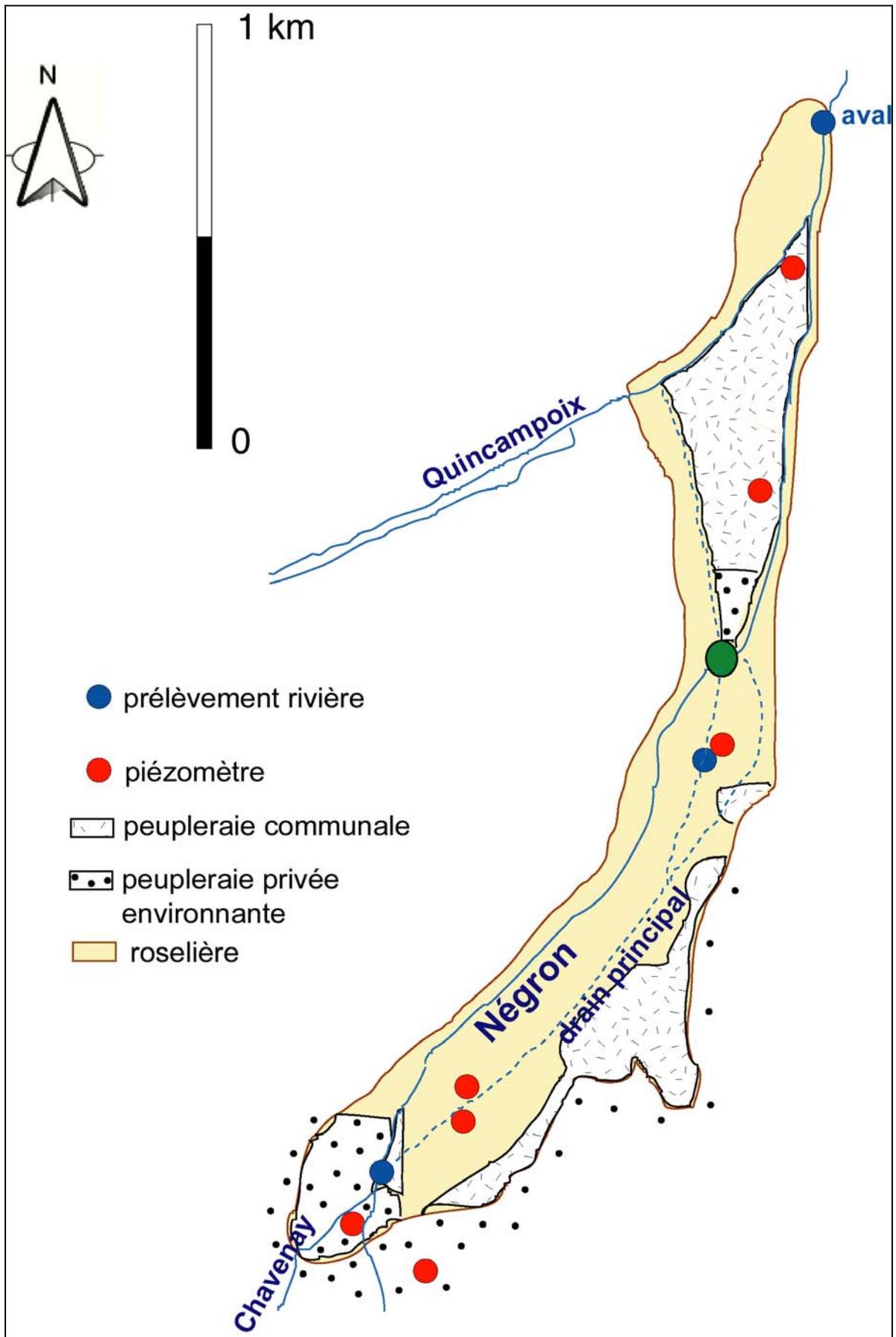
Le remplissage du marais de Taligny est constitué de sables et graviers, sables argileux, argiles silteuses, tourbe et argiles tourbeuses. Le stock alluvial évolue d'amont en aval :

- l'épaisseur décroît de 4 m à 2,9 m ;
- les graviers sont de moins en moins grossiers vers l'aval ;
- les faciès fins s'enrichissent en faciès organiques vers l'aval.

Cette zone humide contient une couche de tourbe dont l'épaisseur peut atteindre 2,50 m et représente  $0,6 \cdot 10^6$  t (**Macaire et al. 2002**).

Les tourbes sont brunes à noirâtres, fibreuses et riches en matières végétales (phragmites, fragments de bois). Elles contiennent environ 64% de matière organique associée avec une fraction silto-argileuse silicatée. La fraction carbonatée (7% environ) correspond à des fragments de coquilles de Gastéropodes (**Macaire et al. 2002**). Les tourbes deviennent plus argileuses ou silteuses et perdent leur caractère fibreux vers la surface du sol.

Elles reposent sur les dépôts argileux et silteux de crue et témoignent d'un engorgement en eau sub-permanent du fond de vallée, à caractère palustre. Ces tourbes sont généralement recouvertes d'une couche agilo-silteuse épaisse de 40 à 50 cm, témoignant de la disparition récente du régime palustre et d'un retour à la sédimentation détritique avec un régime de crues temporaires.



**Figure I-12 :** Répartition de la végétation occupant le marais de Taligny (d'après une étude ONF in CPIE Val de Vienne–ADESVV 1999).

Les alluvions du marais de Taligny ont fait l'objet d'analyses palynologiques et de datation en  $^{14}\text{C}$ , au niveau du forage TAL9, transect B (Macaire *et al.* 2002). Ces analyses ont mis en évidence que la tourbe s'est accumulée entre environ  $3000 \pm 60$  ans calibrées BP (échantillon identifié par le numéro de référence international : A9376) (époque gallo-romaine) et  $670 \pm 50$  ans calibrées BP (Réf. A11140). Cette période est caractérisée par la disparition de l'aulnaie qui s'était développée en fond de vallée, laissant place au carex. Après  $670 \pm 50$  ans calibrées BP, la sédimentation devient à dominante détritique (silt-argileux organiques). Cette évolution récente traduit une évolution du régime hydrologique du marais, sans doute liée à son drainage par creusement d'un bras latéral.

### **I.2.2. Aménagements hydrauliques**

En 1974, d'importants travaux d'aménagements hydrauliques présentés figure I-9 sur le cours du Négron ont entraîné des modifications dans le marais de Taligny. La construction de deux drains partant de la confluence du Négron avec le Chavenay et rejoignant le Quincampoix, appelés par la suite drain principal et drain secondaire. La figure I-11 présente deux profils réalisés sur le site les 04 et 05/08/99. Ils mettent en évidence les différences d'altitude entre la ligne d'eau du Négron et celle des deux drains qui ont une cote inférieure à celle du Négron. Sur le terrain, nous avons observé des arrivées d'eau dans le drain provenant des écoulements latéraux du Négron vers le drain principal.

Le drain principal est alimenté, par des buses, en permanence par les eaux du Négron à quelques mètres en amont du déversoir amont. De plus, les eaux du Négron franchissent celui-ci pour alimenter le drain principal uniquement en période de crue.

Au niveau de la ferme d'Alleu, le Négron passe par dessus le drain principal grâce à un pont canal.

Le cours d'eau lui-même a subi quelques modifications lors de curage. En effet, dans certaines parties, le lit est élargi (notamment après le pont canal).

### **I.2.3. Végétation**

Le marais est essentiellement occupé par des peupleraies et des roselières (figure I-12).

#### **I.2.3.1. Peupleraie**

Les peupleraies (constituées de peupliers hybrides) sont essentiellement localisées à l'amont du marais avant la confluence du Chavenay avec le Négron et à la sortie du marais au niveau de la parcelle appelée « Les champs de l'église ». La surface occupée par les peupleraies représente environ le tiers de la surface totale du marais. Les hybridations

réalisées visent à obtenir des clones à croissance extrêmement rapide. Une fois par an, la strate herbacée est coupée et aucun amendement d'engrais n'a été pratiqué.

Les impacts hydrologiques des peupleraies cultivées concernent :

- les écoulements des crues en zones inondables (embâcles, déchaussement de berges, ...),
- la consommation en eau et le niveau des nappes phréatiques,
- la qualité des eaux, à travers les phénomènes de décomposition des litières dans l'eau ainsi que leurs capacités de filtration et d'épuration des eaux de surface.

Les cultivars de peupliers ont des capacités de stockage en azote, phosphore et potassium très importantes. Ce grand pouvoir absorbant racinaire est estimé à  $76 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$  en N,  $8 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$  en P et  $35 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$  en K (**Lodhiyal & Singh 1994 in Corneloup 2002**).

Les peupliers hybrides se caractérisent par une chute précoce de leurs feuilles qui commence généralement pendant les premiers jours de juillet et s'étale jusqu'au mois de novembre. Ils produisent une grande quantité de litière facilement dégradable produisant des composés phénoliques. La biodégradation extrêmement rapide de la litière de peuplier induit une forte consommation en oxygène au niveau des horizons superficiels du sol.

#### **I.2.3.2. Roselières**

Les roselières occupent la majorité des sols de la zone humide (les deux tiers de la surface du marais) sur lesquels on trouve une végétation hydrophile (souvent appelée macrophyte) : présence de phragmites, carex, joncs, de nombreuses graminées et d'orties. Le couvert végétal est dense.

Les macrophytes sont des plantes adaptées aux sols saturés en eaux (en conditions anaérobies). Ils prennent l'oxygène de l'air par leurs organes aériens pour les transporter dans la plante. Cette végétation a la capacité d'apporter le dioxygène de la tige à la racine ce qui occasionne la présence d'une rhizosphère oxydée (**Brix 1994**).

De plus, elles assimilent les nutriments avec leurs systèmes racinaires. Comme elles sont très productives, une grande quantité de nutriments peut être assimilée entre 1000 et 2000  $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$  en N et entre 50 et 150  $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$  en P (**Brix 1994**).

### **I.3. Conclusions**

Le bassin du Négron, de taille moyenne ( $162 \text{ km}^2$ ), est situé dans un bassin sédimentaire sous influence agricole. Le régime hydrologique du bassin est un régime pluvial océanique.

Le Négron est principalement alimenté par les précipitations en périodes de hautes eaux et par les eaux souterraines en août et septembre.

Le marais de Taligny est localisé à l'aval du bassin sur une dépression creusée sur les craies et limité par des marnes imperméables du Cénomaniens. Dans les remplissages sédimentaires du marais, la présence d'un horizon de tourbe est observée dont l'épaisseur varie de 25 à 250 cm. La nature alluvionnaire des dépôts récents atteste que cette tourbière a cessé de fonctionner depuis le Moyen-Age.



## Chapitre II. Méthodologie

Afin d'estimer l'impact de la zone humide sur les eaux de rivière, la composition chimique des eaux de surface a été étudiée à l'entrée, à la sortie du marais et dans le drain principal au centre du marais, pendant une année.

Pour comprendre le fonctionnement hydraulique et biogéochimique de la zone de rétention, six piézomètres ont été installés dans le marais sur la ligne d'écoulement majeur et un en dehors du marais servant de témoin. Pour étudier l'influence de la couche de tourbe, omniprésente bien que d'épaisseur variable, des prélèvements d'eau à trois profondeurs ont été effectués dans chaque piézomètre au dessus, au niveau et en dessous de cette couche.

Dans ce chapitre, nous présenterons la stratégie d'échantillonnage mise en place et les différentes méthodes de mesures et d'analyses appliquées afin de déterminer la composition chimique des eaux étudiées.

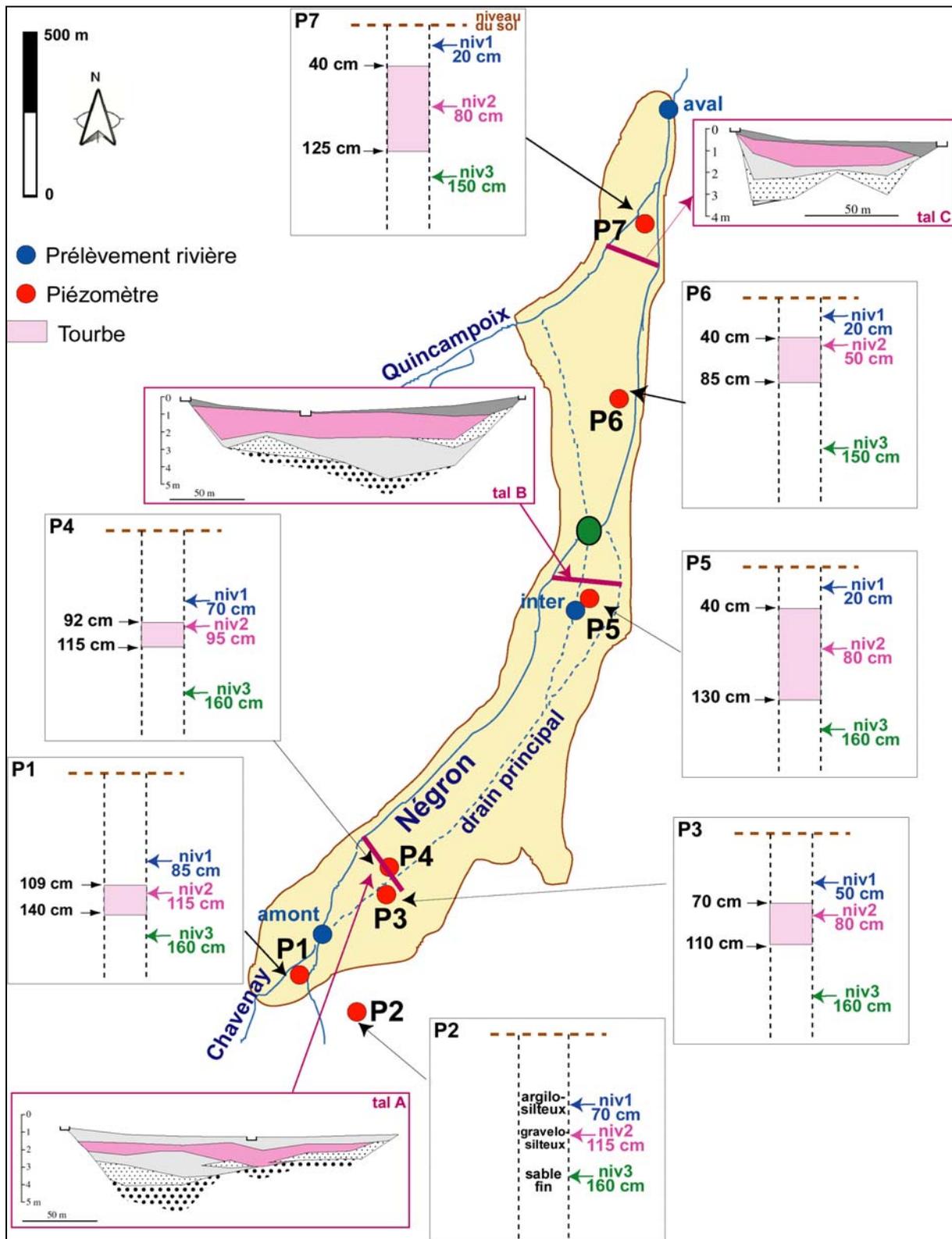
### II.1. Stratégie d'échantillonnage

#### II.1.1. Forages

Nous avons effectué une série de sept forages de 6 cm de diamètre sur 2 m de profondeur. Nous y avons introduit des piézomètres crépinés entourés d'une membrane en Nylon qui prévient le colmatage. Les sept piézomètres, numérotés de P1 à P7, ont été placés suivant les écoulements longitudinaux et transversaux de la zone humide. De l'amont vers l'aval, on distingue (figure II-1) :

- P1 en rive gauche du Négron, à l'entrée du marais au niveau de la confluence avec le Chavenay, dans une peupleraie ;
- P3 en rive droite du Négron et à environ 3 m de la rive droite du drain principal, dans une zone où poussent des herbes et des orties ;
- P4 entre le Négron et le drain principal, au sein d'une roselière ;
- P5, en rive droite du Négron, entre le drain principal et le drain secondaire, au centre du marais, dans une roselière ;
- P6, en rive gauche du Négron dans une roselière ;
- P7 en rive gauche du Négron, à la sortie du marais, avant la confluence du Quincampoix, dans une peupleraie.

Le piézomètre P2, situé dans une peupleraie en dehors du marais mais en limite de celui-ci, ne possède pas de couche de tourbe. Il va nous servir de témoin.



**Figure II-1:** Emplacement des piézomètres dans le marais de Taligny et profondeur des prélèvements d'eau au niveau de chaque piézomètre (profondeur mesurée par rapport au niveau du sol).

Pour les légendes de Tal A, B et C, voir figure I-10 page 46.

Les positions géographiques des piézomètres sont indiqués dans le tableau II-1.

	<b>P1</b>	<b>P2</b>	<b>P3</b>	<b>P4</b>	<b>P5</b>	<b>P6</b>	<b>P7</b>
<b>X</b>	436 382,8	436 469,3	436 634,7	436 649,4	437 271,5	437 334,2	437 439,3
<b>Y</b>	237 784,7	237 568,0	238 022,3	238 070,5	238 973,2	239 549,4	240 093,1
<b>Z</b>	37,47	37,01	36,41	36,21	35,72	34,99	35,10

**Tableau II-1:** Position des piézomètres en coordonnées Lambert II étendu (m) et leur cote NGF (m).

Les carottes obtenues lors des forages, échantillonnées sur place, ont permis de décrire les différentes formations superficielles. Pour chaque forage, la description détaillée des couches sédimentaires est présentée en annexe 4. Afin d'étudier l'influence de la tourbe sur les interactions eau-sédiment, trois parties sont distinguées dans chaque profil (figure II-1).

- des couches sédimentaires se situant au-dessus de la couche de tourbe (**niveau 1**),
- une couche de tourbe (**niveau 2**),
- des couches sédimentaires se situant au-dessous de la couche de tourbe (**niveau 3**).

Les niveaux 1 et 3 sont des couches sédimentaires contenant de la matière organique, des silts et des argiles en quantités variables.

### II.1.2. Prélèvements et conservation des échantillons

Les compositions chimiques des eaux de rivière et des nappes superficielles ont été suivies pendant une année hydrologique, de fin décembre 1999 à janvier 2001.

Un suivi mensuel en période de basses eaux et bi-mensuel en période de hautes eaux des variations de la hauteur de la nappe, des paramètres physico-chimiques, des éléments nutritifs, majeurs, mineurs et traces a été effectué. Les jours d'échantillonnage sont repérés sur l'hydrogramme de la figure I-7 page 38.

#### II.1.2.1. Eaux de rivière

Les eaux de surface ont été prélevées à trois endroits différents appelés **amont**, **inter** et **aval**, situés respectivement à l'entrée, dans le drain et à la sortie du marais de Taligny. Leurs localisations sont indiquées sur la figure II-1.

Les prélèvements ont été effectués à l'aide d'une canne télescopique depuis la berge (amont, inter) et du haut d'un pont (aval) le plus près du milieu du cours d'eau dans la mesure du possible. Le préleveur, récipient en polypropylène situé à l'extrémité de la canne télescopique, préalablement lavé, est rincé 2 à 3 fois avec l'eau à prélever avant chaque échantillonnage.

### II.1.2.2. Eaux du marais

L'échantillonnage dans les piézomètres a commencé une quinzaine de jours après les forages ce qui a permis une « équilibration du système ». Les piézomètres sont bouchés et ne sont ouverts que pendant la durée des prélèvements, soit environ vingt minutes.

Des prélèvements d'eau au niveau de chaque piézomètre ont été effectués à trois profondeurs différentes appelés **niveau 1**, **niveau 2** et **niveau 3**. Pour P2, malgré l'absence d'une couche de tourbe les prélèvements ont été effectués à trois profondeurs. Les profondeurs des prélèvements pour chaque piézomètre sont présentées sur la figure II-1.

Les prélèvements d'eau dans les piézomètres ont été réalisés à l'aide d'un tube en polypropylène positionné manuellement à la profondeur voulue en prenant garde à ne pas perturber la colonne d'eau. Les prélèvements commencent par le niveau supérieur et ensuite les niveaux inférieurs afin de préserver la stratification chimique des eaux. L'échantillon est récolté dans un flacon en polypropylène relié à une pompe à vide manuelle. Le tube et le flacon sont rincés avec l'eau à prélever avant tout prélèvement. Chaque échantillon prélevé est identifié par le nom du piézomètre suivi du niveau du prélèvement et la date ; par exemple, pour le prélèvement effectué le 24/01/00 en P5 au niveau tourbeux, il sera nommé P5-2, 24/01/00.

### II.1.2.3. Conditionnement

Les prélèvements des eaux de rivière et du marais sont effectués dans la même journée. Les échantillons sont filtrés sur le terrain dès leur prélèvement à l'aide d'une unité de filtration Sartorius (volume 250 mL) grâce à une pompe à vide manuelle. Les filtres utilisés sont en acétate de cellulose, de porosité 0,45  $\mu\text{m}$ . L'unité de filtration et les filtres sont préalablement rincés avec l'eau à échantillonner.

Les flacons de stockage ont été préalablement lavés successivement à l'eau ultra-pure (environ 18 M $\Omega$ ), à l'acide nitrique (environ 10<sup>-2</sup>N), rincés à l'eau ultra-pure, puis séchés. Chaque stade du lavage dure au minimum 48 heures.

Des échantillonnages d'eau brute et d'eau filtrée (solution) ont été réalisés afin d'étudier les phases particulaires et les solutés. La concentration en élément associé à la phase particulaire est égale à la différence entre les concentrations mesurées dans l'eau brute et la solution filtrée.

Les eaux prélevées sont stockées dans des flacons en polypropylène (30, 60 mL). Les échantillons sont conservés au frais dans une glacière jusqu'au retour au laboratoire où ils sont stockés à 4°C, à l'abri de la lumière.

Plusieurs fractions sont prélevées :

- 30 mL de solution filtrée, non acidifiée pour les analyses des anions majeurs (alcalinité,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) ;
- 60 mL de solution filtrée, acidifiée pour les analyses en cations majeurs ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), mineurs ( $\text{Fe}_{\text{dis.}}$ ,  $\text{Mn}_{\text{dis.}}$ ), phosphore ( $\Sigma\text{PO}_4_{\text{dis.}}$ ) et silicium ( $\text{H}_4\text{SiO}_4_{\text{dis.}}$ ) ;
- 30 mL d'eau brute, acidifiée pour les analyses en éléments mineurs ( $\text{Fe}_{\text{tot.}}$ ,  $\text{Mn}_{\text{tot.}}$ ), phosphore ( $\Sigma\text{PO}_4_{\text{tot.}}$ ) et silicium ( $\text{H}_4\text{SiO}_4_{\text{tot.}}$ ) ;
- 14 mL de solution filtrée, acidifiée pour les analyses en COD et en éléments traces.

L'acidification est faite à l'aide d' $\text{HNO}_3$  de qualité Suprapur<sup>®</sup> (Merck) sur le terrain à raison d'une goutte pour 10 mL ( $\text{pH} \approx 2$ ). Elle assure la conservation de l'échantillon, évite les précipitations et les adsorptions sur les parois.

## II.2. Mesures de terrain

Afin d'étudier les variations du niveau de la nappe, pour chaque piézomètre, le niveau piézométrique est mesuré par rapport au niveau du sol à l'aide d'un mètre ( $\pm 1$  cm).

Pour chaque échantillon prélevé, des mesures *in-situ* effectuées sur l'eau brute ont été réalisées pour les paramètres non-conservatifs : température, pH, conductivité et oxygène dissous. Les étalonnages des appareils de mesures sont effectués au laboratoire avant chaque départ sur le terrain.

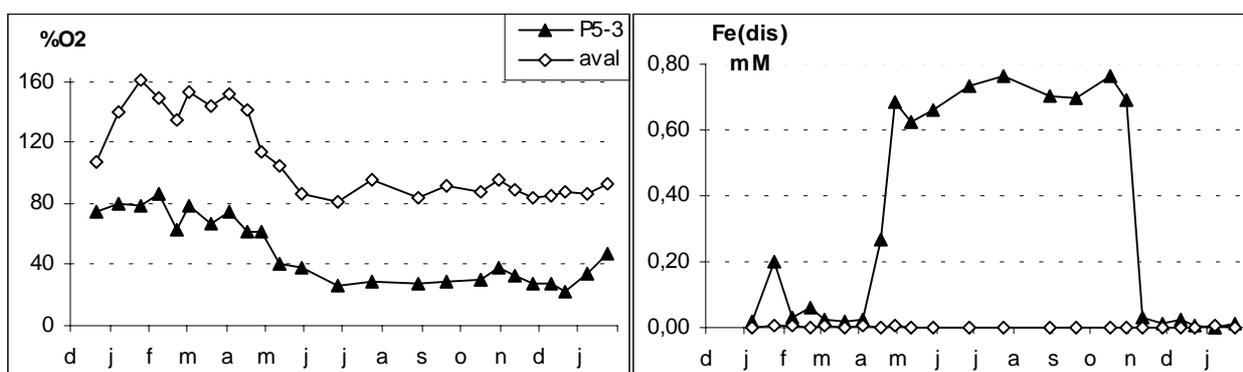
La température et le pH sont mesurés à l'aide d'un pH-mètre de terrain WTW pH 196T<sup>®</sup> relié à une électrode combinée de pH à sonde de température intégrée SenTix 97/T<sup>®</sup>.

La conductivité est mesurée avec un conductimètre de terrain WTW TF 196<sup>®</sup> couplée à une sonde WTW TétraCon<sup>®</sup> 325. Comme la conductivité dépend de la température, une compensation est faite automatiquement par l'appareil pour ramener toutes les valeurs à une température standard de 20°C.

Les teneurs en oxygène dissous ont été mesurées avec un oxymètre de terrain WTW OXI 196<sup>®</sup> couplée à une électrode à oxygène dissous Cellox 325<sup>®</sup>. La présence de composés interférents tels que les substances humiques ou les tensio-actifs est susceptible de gêner la mesure.

Les résultats des évolutions en oxygène dissous ne seront pas présentés dans ce mémoire car des données peu compatibles ont été observées. En effet, nous avons comparé les évolutions saisonnières des teneurs en oxygène dissous et en fer dissous (figure II-2). Le fer est un élément pouvant se trouver sous deux degrés d'oxydation dans les eaux naturelles : en conditions oxydantes, il est sous forme d'oxyhydroxydes de Fe(III), immobile et en conditions réductrices (absence  $\text{O}_2$  dissous), il est sous forme réduite Fe(II), soluble. Nous

constatons qu'en présence de fer en solution à des teneurs élevées, l'oxygène dissous est détecté en grande quantité dans les eaux du marais. Les évolutions temporelles montrent que les teneurs en oxygène dissous diminuent pendant l'année d'étude. Ces variations au cours du temps et les teneurs élevées en oxygène dissous en présence de Fe en solution nous indiquent que ces mesures ne sont pas exploitables pour des interprétations. Les résultats en oxygène dissous pourraient être reliés à des interférences entre des composés organiques présents dans la solution et la membrane de l'électrode.



**Figure II-2** : Comparaison des teneurs en oxygène dissous et en fer dissous mesurées dans les eaux du marais (P5-3) et dans les eaux de rivière (aval).

### II.3. Méthodes analytiques

L'ensemble des méthodes analytiques utilisées pour les éléments majeurs et mineurs, accompagnées de leur limite de détection et de leur incertitude est présenté tableau II-2.

Elément	Méthode	Limite de détection (M)	Incertitude
Na <sup>+</sup>	AEF	2.10 <sup>-6</sup>	5 %
K <sup>+</sup>	AEF	2.10 <sup>-6</sup>	5 %
Ca <sup>2+</sup>	AAF	2.10 <sup>-6</sup>	4 %
Mg <sup>2+</sup>	AAF	1.10 <sup>-7</sup>	2 %
Fe	AAF	1.10 <sup>-5</sup>	4 %
Mn	AAF	1.10 <sup>-5</sup>	4 %
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Titration acido-basique	1.10 <sup>-5</sup>	1 %
Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Chromatographie ionique	1.10 <sup>-5</sup>	2 %
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	Colorimétrie automatisée	1.10 <sup>-5</sup>	2 %
ΣPO <sub>4</sub>	Colorimétrie automatisée	1.10 <sup>-7</sup>	2 %
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Colorimétrie automatisée	1.10 <sup>-6</sup>	2 %
COD	Analyseur COT	0,31 mg .L <sup>-1</sup>	5 %

**Tableau II-2:** Récapitulatif des différentes méthodes utilisées, leurs limites de détection et leurs incertitudes.

AEF : Spectrométrie atomique d'émission en flamme ; AAF : Spectrométrie atomique d'absorption en flamme

### II.3.1. Cations majeurs

Les concentrations en cations majeurs et mineurs dissous et contenus dans l'eau brute sont déterminées par spectrométrie atomique en flamme avec un spectrophotomètre Varian AA-10 au laboratoire de Chimie analytique à l'UFR de Sciences Pharmaceutiques à Tours. Les teneurs en  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  sont déterminées par émission (AEF), et  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{dis.}}$ ,  $\text{Mn}_{\text{dis.}}$ ,  $\text{Fe}_{\text{tot.}}$  et  $\text{Mn}_{\text{tot.}}$  par absorption (AAF).

### II.3.2. Anions majeurs

#### II.3.2.1. Alcalinité

Le dosage de l'alcalinité d'une solution est effectué par une titration acido-basique par un acide fort, HCl. Il s'arrête après le point d'équivalence correspondant à la neutralisation de  $\text{HCO}_3^-$  à  $\text{pH} = 4$ . A ce pH, toutes les espèces basiques de pK supérieurs à 4 ont été dosées. Les analyses sont effectuées le jour suivant le prélèvement.

Dans les eaux continentales superficielles, 4 bases de systèmes acido-basiques actifs déterminent l'alcalinité des eaux : carbonate, silice dissoute, phosphate et le couple ammonium/ammoniac. Le pH des eaux naturelles varient entre 4 et 10 (principalement). L'espèce  $\text{PO}_4^{3-}$  ne sera jamais présente.  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ne sera pas modifié puisque pour obtenir  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , il faut descendre à  $\text{pH} < 2,14$  (pK), mais  $\text{HPO}_4^{2-}$  sera neutralisé en  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et donc comptera une fois.  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  sera neutralisé en  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .

L'expression de l'alcalinité peut s'écrire :

$$\text{Alc} = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] - [\text{NH}_4^+]$$

Ces constituants ne sont pas présents à des concentrations équivalentes. De façon générale, on pourra simplifier cette expression en éliminant les espèces minoritaires ( $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{NH}_3$ ).

Aux pH rencontrés dans les eaux circulant en milieu calcaire (pH compris entre 6,5 et 8,5), l'espèce majoritaire est l'ion hydrogénocarbonate. Aussi, l'alcalinité est peu différente de la teneur en ions hydrogénocarbonate :  $\text{Alc} \approx [\text{HCO}_3^-]$ .

Le volume équivalent est déterminé par la méthode de Gran (**Gran 1952**). Des volumes  $v$  d'acide de titre connu  $N$  sont ajoutés à un volume  $V_0$  d'échantillon et le pH du mélange est mesuré. Au point d'équivalence, on a ajouté un volume  $V_e$  d'acide :

$$(V_0 * \text{Alc}) / (V_0 + V_e) = (V_e * N) / (V_0 + V_e) \quad \text{soit} \quad \text{Alc} = (V_e * N) / V_0.$$

Les points au-delà du point équivalent du dosage ( $v > V_e$ ) sont utilisés pour déterminer  $V_e$  et donc calculer l'alcalinité. A  $v > V_e$ , le pH mesuré correspond à l'excès de protons.

$$(v * N) / (V_0 + v) - (V_0 * \text{Alc}) / (V_0 + v) = (\text{H}^+)$$

$$v \cdot N - V_0 \cdot \text{Alc} = (V_0 + v) (H^+)$$

$$v \cdot N - V_e \cdot N = (V_0 + v) (H^+)$$

$$N(v - V_e) = (V_0 + v) \cdot 10^{-\text{pH}} = F$$

La fonction de Gran définie comme  $F = (V_0 + v) \cdot 10^{-\text{pH}}$  est une fonction linéaire du volume d'acide ajouté à  $\text{pH} < 4,5$ . On trace le graphique  $F = f(v)$  et on obtient une droite après le point équivalent. Son extrapolation à  $F = 0$  correspond à la valeur du volume équivalent.

### II.3.2.2. Ions chlorure, nitrate et sulfate

Les anions majeurs,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  ont été dosés à l'aide d'une chaîne de chromatographie ionique (Metrohm 714-1) constituée d'une pompe, d'une colonne de séparation, d'un détecteur conductimétrique et d'un module d'acquisition. La colonne utilisée est une colonne anionique PRP-X100. La phase mobile est composée d'un mélange d'acide phtalique (8mM) et d'acétonitrile (0,5%) dont le pH est ajusté à  $\text{pH} = 4$ .

Les analyses sont effectuées dans les meilleurs délais (moins d'une semaine).

### II.3.3. Silice, orthophosphate et ammonium

La silice dissoute ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ), les orthophosphates et les ions ammonium ont été dosés par colorimétrie automatisée à l'aide d'un spectrophotomètre (Shimadzu UV-1605) utilisé avec un préparateur d'échantillons muni d'un passeur automatique (Gilson Liquid Handler 222\*L). Les programmes ont été préparés par nos soins et les réactifs sont réalisés au laboratoire. Les méthodes utilisées sont des méthodes standards (**Greenberg *et al.* 1992**).

La silice dissoute ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) est dosée par colorimétrie après réduction du complexe silico-molybdique. A  $\text{pH} \approx 1,2$ , le molybdate d'ammonium réagit avec la silice et les ions phosphate pour former un hétéropolyacide. De l'acide oxalique est ajouté afin de détruire l'acide phosphomolybdique. L'acide silicomolybdique jaune obtenu est réduit par de l'acide aminonaphtolsulfonique en un hétéropolyacide bleu. La silice dissoute est dosée à la longueur d'onde  $\lambda = 815 \text{ nm}$ .

Les orthophosphates ( $\Sigma\text{PO}_4$ ) sont dosés par la méthode au bleu de phosphomolybdène. En milieu acide, le molybdate d'ammonium réagit avec les orthophosphates (en présence d'un catalyseur) pour former un hétéropolyacide; celui-ci se réduit en bleu de molybdène fortement coloré, en présence d'acide ascorbique. Les orthophosphates sont dosés à  $\lambda = 880 \text{ nm}$ .

Les ions ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) sont dosés par la méthode au bleu d'indophénol. Un composé bleu intense, l'indophénol est formé par la réduction de l'ammonium, l'hypochlorite et le phénol catalysé par un sel de manganèse; l'hypochlorite oxyde le phénol et réduit l'ammonium. Les ions  $\text{NH}_4^+$  sont dosés à  $\lambda = 630 \text{ nm}$ .

La présence d'ions interférents tels que les ions chlorure, le fer ou la matière organique est susceptible de gêner le dosage des ions ammonium par cette méthode. Aussi, les mesures des concentrations en ions  $\text{NH}_4^+$  ont été faites seulement pour des expériences réalisées au laboratoire dans le but d'expliquer les processus de disparition du nitrate.

### II.3.4. Carbone organique dissous

Le dosage du carbone organique dissous a été effectué au laboratoire de Géosciences Rennes par oxydation thermique sur la solution filtrée et acidifiée, avec un analyseur de Carbone (Shimadzu modèle TOC 5050A) utilisé avec un passeur automatique (ASI 5000A).

Le carbone total est oxydé dans un four à haute température ( $680^\circ\text{C}$ ) en présence d'un catalyseur constitué d'alumine recouverte de platine. Le  $\text{CO}_2$  formé est analysé par un détecteur infra-rouge.

### II.3.5. Eléments traces

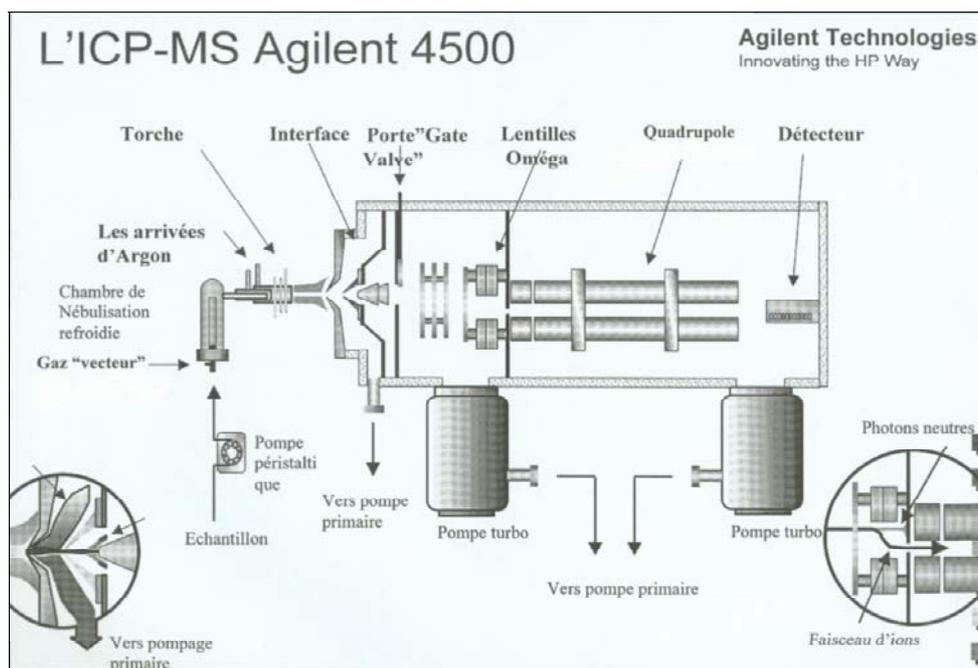
Si les analyses d'éléments majeurs sont plus faciles et moins sensibles à des pollutions ponctuelles, la détermination des concentrations en éléments traces en solution dans les milieux naturels est une opération délicate. Elle nécessite des conditions de prélèvements et d'analyses ultra-propres et des techniques d'analyses extrêmement sensibles.

L'ICP-MS (Inductively Coupled-Plasma Mass Spectrometry) est un outil analytique permettant l'analyse multi-élémentaire des éléments traces. Les éléments présents dans un échantillon sont premièrement ionisés dans un plasma (ICP) et les ions sont ensuite extraits, accélérés puis séparés par masse (MS) et mesurés. Les avantages d'une ICP-MS sont des limites de détection faibles (ppt), des analyses multi-élémentaires rapides. Ces analyses ont été effectuées au laboratoire de Géosciences Rennes.

Le principe, les caractéristiques de l'ICP-MS et les conditions instrumentales utilisées présentés ci-dessous sont tirés de **Bouhnik-Le Coz *et al.* 2001**.

#### II.3.5.1. Principe de l'ICP-MS

Schématiquement, une ICP-MS comprend quatre parties différentes (figure II-3) : a- un système d'introduction couplé à un générateur d'ions ; b- une interface et un système de focalisation des ions ; c- un séparateur de masse de type quadripôle ; d- un détecteur d'ions.



**Figure II-3:** Principe de l'ICP-MS (tiré de Agilent Technologies).

#### II.3.5.1.1. Le système d'introduction et la torche à plasma

L'échantillon liquide est amené dans le système par une aiguille de prélèvement automatique et entraîné par le biais d'une pompe péristaltique jusqu'au nébuliseur.

L'échantillon est introduit latéralement par un tube en platine, le gaz porteur arrive par un orifice perpendiculaire à l'arrivée de l'échantillon (nébuliseur de type cross-flow) ; l'échantillon est réduit en un aérosol formé de fines gouttelettes.

La chambre de nébulisation permet de sélectionner les fines gouttelettes pour les introduire dans le plasma ; les grosses gouttelettes sont éliminées par le drain.

Ensuite, l'échantillon est introduit dans le tube central de la torche à plasma entraîné par le gaz vecteur (argon). Le plasma d'argon sert à atomiser, exciter et ioniser les éléments contenus dans l'aérosol.

#### II.3.5.1.2. L'interface et le système de focalisation

Partie centrale de l'équipement, sa fonction est de transférer un échantillon représentatif du plasma d'ions vers une chambre sous vide où les ions sont ensuite focalisés. Le transfert des ions se fait par pompage depuis la torche sous pression atmosphérique vers le quadripôle et le détecteur opérant sous vide ( $10^{-1}$  à  $10^{-4}$  Pascals). L'interface est composée de deux cônes successifs, en Ni ou en Pt, munis d'un orifice central de diamètre décroissant au travers desquels les ions vont passer. Derrière le deuxième cône, une série de lentilles permettent de focaliser les ions sous forme de faisceau pour entrer dans le filtre de masse ; le système

élimine les neutrons et les photons par l'intermédiaire de lentilles. A l'entrée du filtre de masse, tous les ions sont ensemble.

### II.3.5.1.3. Le filtre de masse quadripolaire

Le système HP4500 est un système quadripolaire ; il permet de filtrer une masse en fonction de sa charge ( $m/z$ ). Pour une valeur déterminée des tensions, seuls les ions d'un rapport masse/charge donné sont envoyés par le quadripôle au détecteur.

### II.3.5.1.4. Le détecteur

Après séparation, les ions sont détectés et comptés par un multiplicateur d'électron. Le détecteur a deux modes de comptage, mode analogique (A) et mode comptage d'impulsions (P). Ces deux modes de comptage sont linéaires sur 8 ordres de grandeur.

Les résultats d'une mesure par ICP-MS sont exprimés en nombre de coups par seconde pour un rapport masse/charge donné.

## II.3.5.2. Les interférences en ICP-MS

Les interférences sont dues à la présence de composés ou éléments ionisés qui ont le même rapport masse/charge ( $m/z$ ) que l'analyte mesuré.

### 1- Les interférences spectroscopiques

Les interférences spectroscopiques sont les interférences résultant de l'incapacité du filtre de masse à séparer deux masses de mêmes masses nominales. Les différents types d'interférences sont :

- inter-éléments comme  $^{87}\text{Rb}^+$  sur  $^{87}\text{Sr}^+$  ;
- polyatomiques, association de deux éléments de type  $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$  sur  $^{63}\text{Cu}^+$  ;
- oxydes ou hydroxydes dus à l'association d'un élément avec l'oxygène comme  $^{40}\text{Ca}^{17}\text{O}^+$  ou  $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$  sur  $^{57}\text{Fe}^+$  ;
- doublement de charges, de type  $^{138}\text{Ba}^{++}$  sur  $^{69}\text{Ga}^+$ .

### 2- Les interférences non-spectroscopiques

- Effets de matrice : pour les solutions chargées, le signal peut dériver au cours du temps dû aux modifications de l'état des cônes ou polluer les lentilles en créant des fuites de courant.

- Effets de charge : ce sont des changements dans le processus d'ionisation au sein du plasma, défocalisation du faisceau d'ions. Pour tendre à corriger ce phénomène, on peut procéder à l'ajout d'un standard interne dans le but de mesurer des rapports d'éléments.

Les effets de dérive de l'instrument peuvent être corrigés par :

- **standardisation externe.** Cette standardisation consiste à intercaler entre les échantillons à analyser, à un pas de temps régulier, des solutions standards élémentaires de concentrations connues. Cette méthode a l'avantage de pouvoir corriger les effets de dérive survenant sur la totalité du spectre de masse. A l'inverse, elle a comme inconvénient de pouvoir introduire des biais dans les corrections, liés aux éventuelles différences de matrice entre les échantillons et les solutions standards.
- **standardisation interne.** Cette standardisation consiste à ajouter un élément de concentration connue et non présent dans les eaux naturelles, l'indium ( $^{115}\text{In}$ ) par exemple.

### II.3.5.3. Préparation des échantillons

Les préparations des échantillons préalables aux analyses ont été réalisées au laboratoire de Géosciences de Rennes, dans une salle blanche. Le matériel utilisé dans cette salle lui est exclusif et l'accès y est très limité.

L'addition d'indium ( $^{115}\text{In}$ ) à 100 ppb comme étalon interne dans chaque solution, permet de s'affranchir de la dérive instrumentale et des effets de matrice. La concentration en indium ajouté dans les échantillons au cours de leur préparation est connue avec précision pour chaque solution analysée. Toutes les concentrations sont recalculées par rapport à la concentration référence pendant l'acquisition.

Dans cette étude, aucun blanc n'a été effectué sur le terrain ; l'apport de contamination par le système de filtration, par les flacons Falcon utilisés pour le stockage des échantillons n'a pas été estimé. **Oubelkasse (1998)** a effectué des blancs de terrain réalisés avec de l'eau ultra-pure (environ 18 M $\Omega$ ), subissant les mêmes opérations avec les mêmes systèmes de prélèvements (unité de filtration, filtre, flacon Falcon) que dans cette étude. Les tests ont montré que les contaminations au cours du prélèvement et du stockage peuvent être comprises dans les pourcentages d'erreur de la mesure en éléments traces.

### II.3.5.4. Conditions instrumentales

Les analyses sont réalisées sur un système ICP-MS quadripôle (Agilent-Techologies HP4500), muni d'un passeur d'échantillons (Cetax LSX500), et piloté par un logiciel d'exploitation Agilent-Technologies. L'ensemble des conditions opératoires est détaillé dans le tableau II-3.

Tubes utilisés pour les échantillons	En polypropylène, préalablement décontaminés par plusieurs cycles de lavage associant HNO <sub>3</sub> 4N distillé et eau milliQ
Vitesse de la pompe péristaltique	En mesure : 0,13 tour/min En lavage : 0,50 tour/min
Chambre de nébulisation et torche	En quartz, refroidissement de la chambre par effet Peltier à 2°C
Gaz vecteur-auxiliaire-plasma	Argon C – Centrale Gaz comprimé (Air Liquide) Débit gaz vecteur : 1,13 L/min Débit gaz plasma : 15 L/min
Puissance du générateur RF	27 Mhz : 1350W
Vide en mode analyse	Au niveau de l'interface : 3.10 <sup>2</sup> Pa Au niveau du quadripôle : 3.10 <sup>-4</sup> Pa
Détecteur	Electron-multiplificateur ; dual mode
Taux d'espèces doublement chargées	Ce <sup>++</sup> /Ce <sup>+</sup> # 0,9%
Taux de production d'oxydes	CeO <sup>+</sup> /Ce <sup>+</sup> # 0,5%
Bruit de fond	2 à 5 coups
Sensibilité*	<sup>7</sup> Li : 15 Mcps/s/ppm <sup>89</sup> Y : 25 Mcps/s/ppm <sup>205</sup> Tl : 15 Mcps/s/ppm

**Tableau II-3: Conditions opératoires (Bouhnik-Le Coz *et al.* 2001)**

 \* : Mcps/s/ppm = 10<sup>6</sup> coups par seconde et par ppm

Eléments	Teneurs certifiées µg/L	Teneurs moyennes mesurées µg/L	Ecart type Valeurs mesurées (%)	Ecart aux valeurs certifiées (%)
<b>Li</b>	0,54*	0,539	4,0	0,2
<b>Ba</b>	12,2	12,49	0,9	-2
<b>Cd</b>	0,012	0,015	8,4	-25
<b>Co</b>	0,033	0,045	11,8	-36
<b>Cr</b>	0,33	0,317	1,8	4
<b>Cs</b>	0,009*	0,012	34,0	-33
<b>Cu</b>	1,81	1,776	1,4	2
<b>Fe</b>	103	119,94	15,7	-16
<b>Mn</b>	3,37	3,337	1,3	1
<b>Ni</b>	0,67	0,689	2,6	-3
<b>Pb</b>	0,086	0,078	4,8	9
<b>Rb</b>	1,53*	1,508	1,0	1
<b>Sr</b>	26,3	27,89	0,5	-6
<b>Th</b>	0,018*	0,025	5,3	-39
<b>U</b>	0,05	0,046	4,1	8
<b>Zn</b>	0,93	1,040	2,7	-12

**Tableau II-4 :** Comparaison des concentrations mesurées au cours des analyses effectuées dans cette étude en ppm (45 mesures) aux valeurs certifiées du standard SLRS-4.

 \* : Source **Yeghicheyan *et al.* 2002**. Compilation des mesures effectuées dans six laboratoires.

L'écart aux concentrations certifiées du SLRS4 nous donne l'erreur faite sur les mesures. Quarante cinq mesures du SLRS4 ont été effectuées (tableau II-4). L'écart type des 45 mesures est généralement inférieur à 10 % ce qui représente une bonne reproductibilité au cours des semaines d'analyses sauf pour les analyses en Cs et Fe à cause de nombreux problèmes d'interférences.

L'écart des valeurs mesurées à celles certifiées est compris entre 0,2% pour Li et 39% pour Th. Plus les teneurs sont faibles, plus les écarts entre les valeurs certifiées et celles mesurées sont grands.

Les limites de détection et de quantification sont reportées tableau II-5.

Eléments	LD (HP) ppt	LD (AFNOR) ppt	LQ (HP) ppt	LQ (AFNOR) ppt
<b>Cr 53</b>	14,0	77	47	89
<b>Mn 55</b>	2,40	56	8,00	68
<b>Fe 57</b>	815	24670	2716	228940
<b>Cu 65</b>	5,20	13,9	17,3	18,1
<b>Zn 66</b>	5,70	24	19,0	29
<b>Rb 85</b>	4,40	9,25	14,7	11,1
<b>Sr 88</b>	0,90	0,98	3,00	1,29
<b>Cd 111</b>	2,30	7,66	7,67	9,51
<b>Ba 137</b>	0,60	5,65	2,00	7,35
<b>Th 232</b>	0,32	4,48	1,07	5,93
<b>U 238</b>	0,10	0,46	0,33	0,61

**Tableau II-5** : Limite de détection (LD) et de quantification (LQ) pour l'ICP-MS HP 4500 en opération à Rennes (**Bouhnik-Le-Coz et al. 2001**).

LD(AFNOR) ; LQ(AFNOR) : calculées avec la méthode AFNOR.

LD(HP) ; LQ(HP) : calculées avec la méthode Agilent-Technologies.

### II.3.5.5. Analyses

Parmi les éléments pouvant être analysés par ICP-MS, nous avons choisi 12 éléments traces en plus du fer et du manganèse en solution. En effet, par spectrométrie atomique d'absorption en flamme, les teneurs en Fe et Mn dans les eaux de rivière et quelques fois dans le marais sont inférieures à la limite de détection.

Un **suiti mensuel** des éléments mineurs et traces a été effectué durant l'année 2000 :

- à deux niveaux différents : **niv2** et **niv3** pour les piézomètres **P1, P3, P5, P6** et **P7** situés à des emplacements où les eaux stagnent ;
- à un niveau, **niv2**, pour deux piézomètres **P2** et **P4** en partie alimentés par les eaux de surface.

- Les éléments traces étudiés sont ceux qui :
- ont essentiellement une origine naturelle (Li, Rb, Sr, Ba) dans le contexte étudié,
  - sont connus pour être sensibles aux changements de conditions d'oxydoréduction (U, Cr) et /ou fortement complexés par la matière organique (Co, Ni, Cu, Zn, U),
  - ont essentiellement une origine anthropique (Cd, Pb, Zn, Cu).

## II.4. Calculs de spéciation et des indices de saturation

Les méthodes analytiques présentées ci-dessus permettent de déterminer la concentration totale des espèces présentes en solution mais ne fournissent pas d'informations précises sur les formes chimiques des éléments.

La spéciation chimique d'un élément dans la solution peut être calculée dans les conditions de l'équilibre thermodynamique. Par un calcul itératif, cette technique permet d'évaluer les concentrations des espèces dissoutes en fonction des équilibres thermodynamiques (constantes de stabilité) pour des conditions physico-chimiques données.

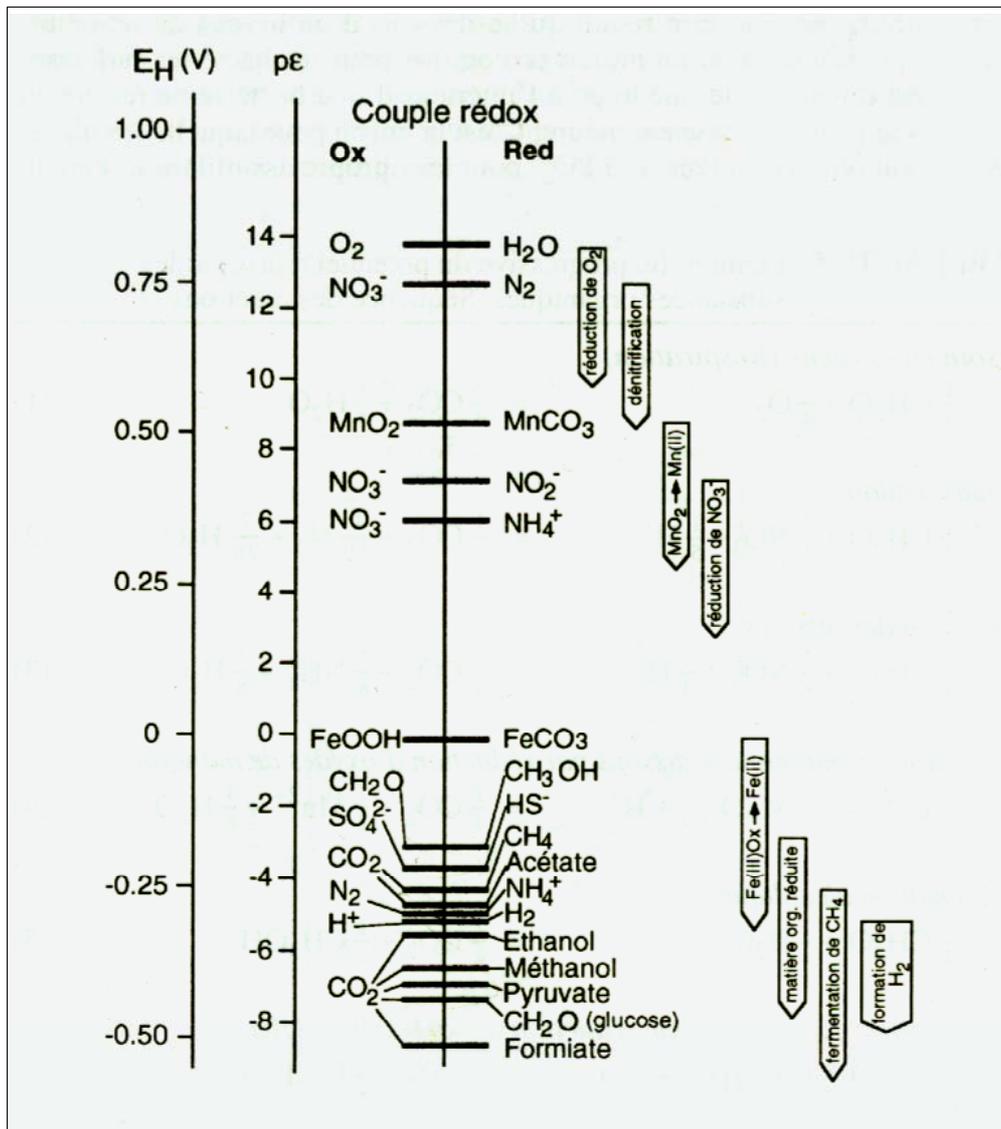
Afin de calculer les activités et la spéciation des éléments contenus dans les eaux étudiées, nous avons utilisé le logiciel PHREEQCI (**Parkhurst & Appelo 1999**). Ce programme permet de calculer la composition d'une solution à température, pH, pe donnés et connaissant les concentrations totales en éléments dissous. Dans cette étude, le potentiel d'oxydoréduction de la solution n'est pas mesuré mais il peut être estimé à partir de la composition de l'eau et des réactions d'oxydoréduction (figure II-4).

- Pour les eaux de rivière, les eaux sont oxydantes et le nitrate est présent en grande quantité. Aussi, pe est contrôlé par l'équilibre  $O_2/H_2O$ . Nous le fixerons à  $pe=12$  ;
- Pour les eaux du marais,
  - Lorsque la présence de nitrate est détectée mais en plus faible quantité que dans les eaux de rivière, nous avons considéré  $pe=4$ .
  - Lorsque la présence de fer en solution est détectée en quantité importante, en considérant que la réduction du sulfate est négligeable ou inexistante, pe est contrôlé par l'équilibre entre l'hydroxyde de fer amorphe et le fer ferreux tel que :
 
$$Fe^{2+} + 3 H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3 H^+ + e^- \quad (K_{\text{eq}} = 10^{-17,95}, 25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm.}, \text{Stumm \& Morgan 1996})$$

$$(e^-) = K_{\text{eq}} (Fe^{2+})/(H^+)^3 \text{ et } pe = - \log (e^-).$$

Les activités sont calculées en utilisant la formule de Davies.

La spéciation des éléments est effectuée en ne prenant compte que des composés inorganiques pour lesquels nous disposons des constantes thermodynamiques.



**Figure II-4** : Séquences redox, c'est-à-dire suite de réductions, actives dans un lac pour un pH de 7 (Sigg *et al.* 1992).

$[HCO_3^-] = 10^{-3} M$  ;  $[S]_{tot} = 10^{-3} M$  ;  $[NO_3^-] + [NO_2^-] + [NH_4^+] + [NH_3] = 10^{-3} M$  ;  $[N_2]_{aq} = 5 \cdot 10^{-4} M$ .

Les indices de saturation (IS) des eaux vis-à-vis de minéraux secondaires ont été estimés par calcul thermodynamique à la température de l'eau prélevée à l'aide du logiciel PHREEQCI.

$$IS = PAI / K_s$$

PAI correspond aux produits des activités de chaque ions et  $K_s$  à la constante de solubilité de la phase solide considérée.

La banque de données thermodynamiques utilisée « phreeqc.dat » ne contient pas d'informations sur Rb, U, Co, Ni, Cs et Pb. Un exemple de résultats d'une compilation obtenu à l'aide de PHREEQCI est donné en annexe 5.

## Chapitre III. Caractéristiques des eaux

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord l'étude de la composition chimique des eaux de rivière au niveau de la zone de rétention et ensuite celle des eaux du marais.

Dans un premier temps, nous décrirons les évolutions temporelles de la conductivité, des concentrations en éléments majeurs, nutritifs et mineurs dans les eaux de rivière. Puis, nous comparerons les concentrations, les flux et les rapports des concentrations entre un élément chimiquement actif et les ions chlorure amont-aval afin d'évaluer l'impact de la zone de rétention sur la qualité des eaux superficielles.

Ensuite, nous décrirons les eaux du marais, en réalisant un suivi temporel de la composition chimique des eaux pour chaque piézomètre à différentes profondeurs. Tout d'abord, nous avons étudié les évolutions des niveaux piézométriques puis celles de la conductivité, des concentrations en éléments majeurs, nutritifs, en carbone organique dissous (COD) et des teneurs en cations mineurs (fer et manganèse).

### III.1. Eaux de rivière

#### III.1.1. Présentation des résultats

Pour chaque paramètre étudié, nous avons décrit les évolutions temporelles de fin décembre 1999 à fin janvier 2001, puis nous avons comparé les évolutions entre l'entrée et la sortie du marais ainsi que dans le drain.

Sur chaque graphique, nous avons présenté les paramètres mesurés à l'amont, au centre et à l'aval de la zone de rétention et nous avons matérialisé les limites des périodes de hautes et basses eaux par un segment. De plus, une flèche représente le jour d'une crue importante lorsque les eaux de ruissellement atteignent rapidement le cours du Négron.

Les paramètres mesurés sont comparés à ceux détectés dans le Négron par **Oubelkasse (1998)** pendant la période 1994-1996 et aux moyennes naturelles des eaux drainant des terrains carbonatés, non-pollués et corrigées des apports anthropiques (**Meybeck 1986**), tableau III-1. Globalement, les paramètres mesurés dans cette étude sont comparables à ceux obtenus par **Oubelkasse (1998)** contrairement aux concentrations mesurées dans les eaux naturelles, non-polluées. Les eaux du Négron sont plus chargées, plus concentrées en  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  et en nutriments ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\Sigma\text{PO}_4$ ,  $\text{K}^+$ ) que les eaux naturelles drainant des terrains carbonatés.

	pH	Cond.	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	K <sup>+</sup>	ΣPO <sub>4</sub>	COD
Négron 2000*	7,61	810	3,73	0,28	0,70	5,30	0,56	1,22	0,97	0,29	90	1,37	5,48
Moyennes naturelles	6,5-8,5	450	1,40-2,50	0,50-1,00	0,04	3,50-5,50	0,01-0,10	0,06	0,01	0,02-0,40	7	0,19	1,2-10
Négron 94-96**	7,74	931	4,26	0,30	0,79	5,05	0,95	1,25	0,83	0,18	77	0,56	7,78

**Tableau III-1:** Comparaison des concentrations mesurées dans le Négron dans cette étude avec celles mesurées par **Oubelkase (1998)** pendant la période 1994-1996 et les concentrations moyennes naturelles des eaux drainant des terrains carbonatés, non-pollués et corrigées des apports anthropiques (**Meybeck 1986**).

\* : Moyennes des concentrations mesurées de fin décembre 1999 à janvier 2001 amont, inter et aval.

\*\* : Moyennes mesurées à l'exutoire du bassin du Négron.

Conductivité en  $\mu\text{S.cm}^{-1}$ ; Cations, anions majeurs et silice dissoute en mM; Potassium et orthophosphate en  $\mu\text{M}$ ; COD en  $\text{mg.L}^{-1}$ .

	T	Cond.	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
<b>amont</b>	12,3 (6,8 ; 19,4)	798 (676 ; 892)	3,64 (2,77 ; 4,06)	0,27 (0,23 ; 0,35)	0,70 (0,54 ; 0,87)	5,07 (4,15 ; 5,55)	0,51 (0,32 ; 0,77)	1,21 (0,97 ; 1,37)
<b>inter</b>	12,2 (7,0 ; 18,2)	825 (725 ; 927)	3,85 (3,11 ; 4,43)	0,28 (0,24 ; 0,37)	0,70 (0,57 ; 0,89)	5,48 (4,72 ; 6,13)	0,59 (0,36 ; 0,87)	1,22 (0,99 ; 1,53)
<b>aval</b>	11,8 (6,4 ; 19,4)	813 (718 ; 905)	3,71 (3,26 ; 4,13)	0,27 (0,23 ; 0,35)	0,70 (0,59 ; 0,83)	5,36 (4,80 ; 5,98)	0,55 (0,33 ; 0,77)	1,19 (0,98 ; 1,33)

	pH	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> dis.	K <sup>+</sup>	ΣPO <sub>4</sub> dis.
<b>amont</b>	7,81 (7,35 ; 8,20)	1,03 (0,71 ; 1,46)	0,27 (0,18 ; 0,35)	97 (70 ; 136)	1,68 (0,54 ; 3,31)
<b>inter</b>	7,49 (7,18 ; 7,83)	0,88 (0,66 ; 1,38)	0,30 (0,09 ; 0,39)	85 (63 ; 118)	1,14 (0,48 ; 2,92)
<b>aval</b>	7,53 (7,19 ; 8,11)	0,93 (0,67 ; 1,88)	0,33 (0,23 ; 0,39)	89 (64 ; 120)	1,35 (0,57 ; 2,72)

**Tableau III-2 :** Concentrations moyennes (minimales ; maximales) mesurées dans les eaux du Négron aux points amont, inter et aval, entre décembre 1999 et janvier 2001.

Température en °C ; Conductivité en  $\mu\text{S.cm}^{-1}$ ; Cations, anions majeurs et silice dissoute en mM; Potassium et orthophosphate en  $\mu\text{M}$ .

Les teneurs moyennes, minimales et maximales mesurées à l'entrée, dans le drain et à la sortie du marais sont reportées dans le tableau III-2.

La température moyenne des eaux superficielles est de 12,1°C avec pour minimum 6,4°C et maximum 19,4°C. Les températures des eaux du Négron sont dans la gamme de celles des zones climatiques tempérées : elles sont conditionnées par la température de l'air.

En période de hautes eaux, nous n'observons pas de variation significative entre les températures mesurées à l'amont, à l'aval et dans le drain. En basses eaux, la température à l'aval de la zone de rétention est légèrement plus faible qu'à l'amont. A la sortie du marais, les eaux sont prélevées de bonne heure dans la matinée comparées à l'entrée du marais. Comme la température des eaux de rivière est liée à celle de l'air, nous mesurons donc une légère différence de température entre ces deux points.

### III.1.1.1. Eléments majeurs

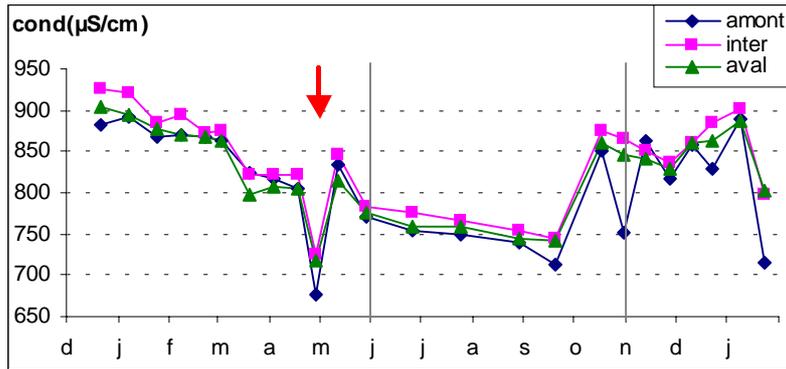
L'ordre d'abondance des cations majeurs exprimés en  $\text{m}\ddot{\text{e}}\text{q}.\text{L}^{-1}$  est :  $\text{Ca}^{2+} \gg \text{Na}^+ \approx \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$  ; celui des anions majeurs est :  $\text{HCO}_3^- \gg \text{Cl}^- \approx \text{SO}_4^{2-} \approx \text{NO}_3^-$ .

#### III.1.1.1.1. Conductivité, ions calcium et hydrogénocarbonate

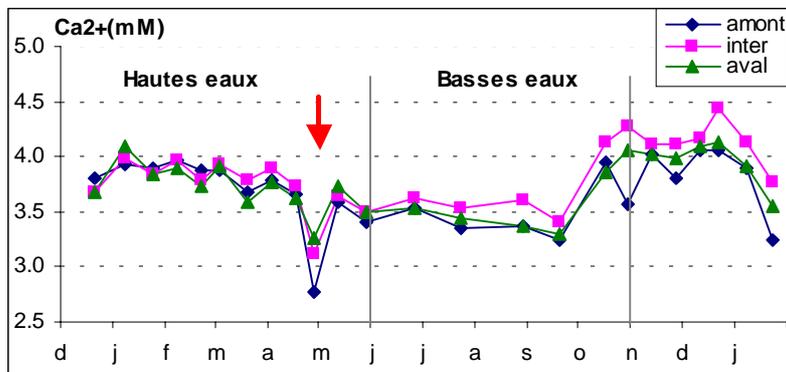
Dans les eaux du Négron, le cation majeur est le calcium, l'anion majeur est l'ion hydrogénocarbonate. Les eaux du Négron sont donc bicarbonatées calciques. Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{HCO}_3^-$  proviennent essentiellement de l'altération des substrats et des sols carbonatés. La dynamique temporelle des teneurs en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{HCO}_3^-$  suivent les mêmes évolutions que la conductivité dont la valeur est majoritairement fixée par ces éléments (figures III-1, III-2, III-3).

Les conductivités mesurées dans les eaux du Négron varient entre 676 et 927  $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ . Ces eaux sont fortement minéralisées comparées aux eaux naturelles drainant des terrains carbonatés. Les conductivités mesurées sont en moyenne légèrement plus faibles que celles observées dans les eaux souterraines présentées en annexe 2 (**Oubelkasse 1998**). Ce qui indique que le Négron est alimenté par les nappes et les eaux de ruissellement moins chargées.

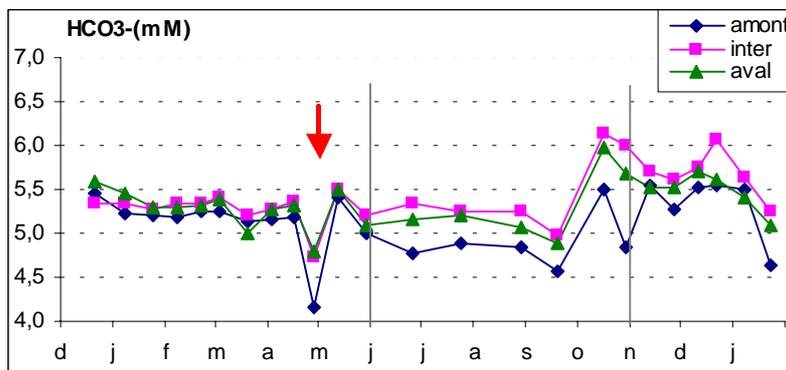
Le calcium représente 85% en moyenne de la somme des charges apportées par les cations dans les eaux superficielles. Les concentrations sont en moyenne égales à 3,73 mM au niveau du marais de Taligny avec un maximum dans le drain attribué à une contribution des eaux de la nappe du marais plus chargée.



**Figure III-1** : Evolution de la conductivité en  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  dans les eaux du Négron entre décembre 1999 et janvier 2001.



**Figure III-2** : Evolution de la concentration en calcium en mM dans les eaux du Négron entre décembre 1999 et janvier 2001.



**Figure III-3** : Evolution de la concentration en ions hydrogénocarbonate en mM dans les eaux du Négron entre décembre 1999 et janvier 2001.

Aux pH rencontrés dans les eaux du Négron (7,20 à 8,20), l'ion  $\text{HCO}_3^-$  est l'espèce dominante du système carbonate. Il représente en moyenne 62% de la somme des charges apportées par les anions. Les concentrations en  $\text{HCO}_3^-$  sont en moyenne égales à 5,30 mM pendant la période étudiée.

La conductivité et les concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$  sont supérieures à la médiane des eaux drainant des terrains carbonatés. Par contre, les teneurs en  $\text{HCO}_3^-$  sont du même ordre de grandeur.

Nous observons des évolutions saisonnières similaires pour la conductivité, les teneurs en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{HCO}_3^-$ . En période de hautes eaux, les eaux sont plus chargées qu'à l'étiage : la conductivité est en moyenne de 840 contre 780  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , les teneurs en  $\text{Ca}^{2+}$  sont de 3,84 contre 3,62 mM et en  $\text{HCO}_3^-$  de 5,36 mM contre 5,24 mM. Le Négron est sans doute alimenté par des nappes de caractéristiques chimiques différentes en hautes et basses eaux. De plus, en hiver, il est influencé par les eaux de ruissellement. La nappe du Cénomanién présente une minéralisation totale plus forte que la nappe de l'Oxfordien (Alcaydé *et al.* 1989) laissant penser qu'en hautes eaux, le Négron est influencé par la nappe du Cénomanién.

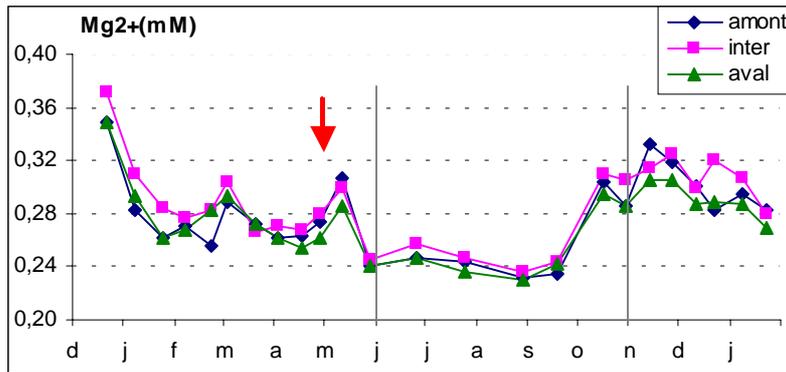
Fin avril, nous observons une chute de ces trois paramètres (période de précipitations). Ces pics négatifs sont attribués à une dilution par les eaux de ruissellement moins chargées que le Négron en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{HCO}_3^-$ .

Dans le drain principal et à la sortie du marais, ces trois paramètres sont légèrement plus élevés qu'à l'entrée du marais avec des différences plus significatives en période de basses eaux et dans le drain. Une partie des eaux arrivant dans le drain a traversé la zone de rétention par écoulements latéraux du Négron vers le drain ; les eaux arrivant dans le drain ont donc en partie réagi dans le marais. Dans le drain, nous avons donc une contribution de la nappe du marais plus chargée que les eaux de rivière ce qui explique les plus grandes variations observées par rapport à la sortie du marais.

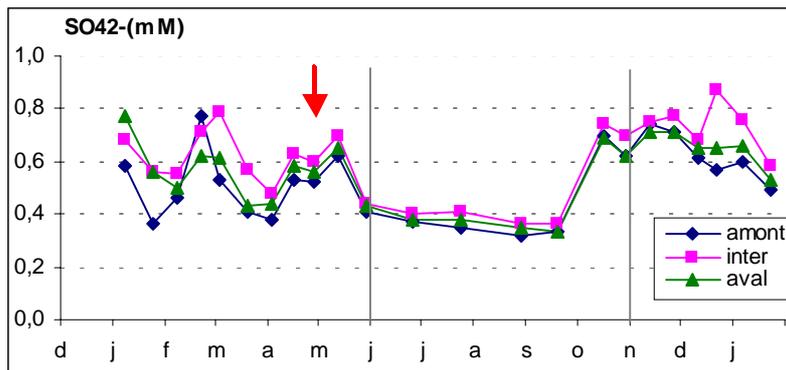
#### III.1.1.1.2. Ions magnésium et sulfate

Les évolutions temporelles des teneurs en  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  sont similaires (figures III-4, III-5).

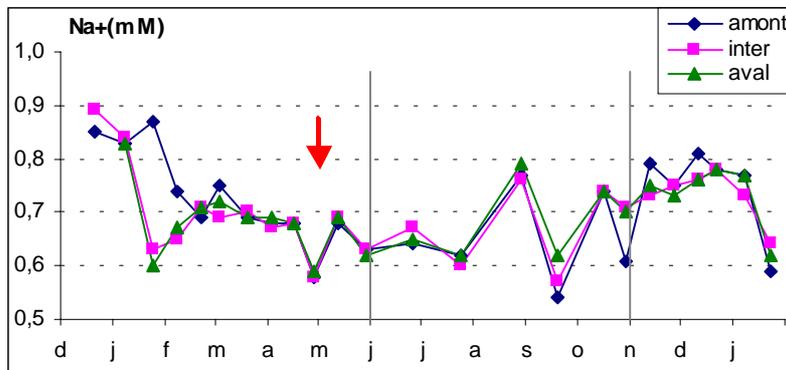
Les teneurs sont en moyennes égales à 0,28 mM en  $\text{Mg}^{2+}$  et 0,56 mM en  $\text{SO}_4^{2-}$  pendant la période étudiée. Le magnésium représente en moyenne 6% de la somme des charges apportées par les cations et le sulfate 13 % de la somme des charges anioniques. Les concentrations en  $\text{Mg}^{2+}$  sont plus faibles que la moyenne des concentrations naturelles contrairement aux  $\text{SO}_4^{2-}$ .



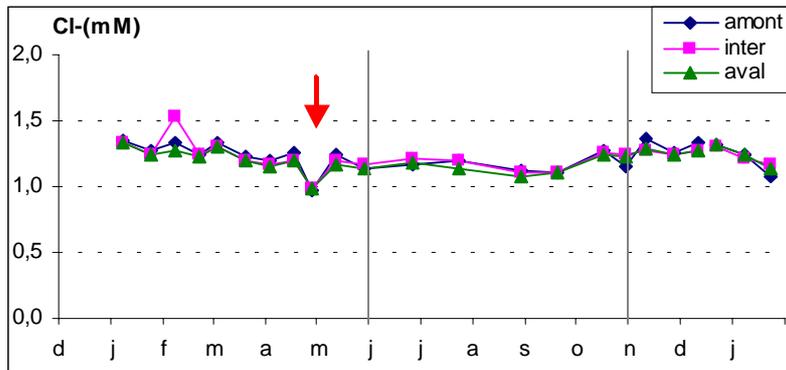
**Figure III-4 :** Evolution de la concentration en magnésium en mM dans les eaux du Négron entre décembre 1999 et janvier 2001.



**Figure III-5 :** Evolution de la concentration en sulfate en mM dans les eaux du Négron entre décembre 1999 et janvier 2001.



**Figure III-6 :** Evolution de la concentration en sodium en mM dans les eaux du Négron entre décembre 1999 et janvier 2001.



**Figure III-7 :** Evolution de la concentration en chlorure en mM dans les eaux du Négron entre décembre 1999 et janvier 2001.

Les principales sources d'ions sulfate dans le bassin du Négron sont :

- l'oxydation de la pyrite, minéral relativement abondant dans les formations cénomaniennes,
- l'oxydation de la matière organique,
- les apports par les engrais, les fongicides ( $\text{CuSO}_4$ ).

En période de hautes eaux, les teneurs en  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  sont plus élevées qu'en basses eaux. Les concentrations moyennes en  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  sont égales respectivement à 0,29 mM et 0,62 mM en hautes eaux, à 0,26 mM et 0,47 mM à l'étiage, soit une variation de 10 et 24 % entre ces deux périodes. Nous observons les mêmes évolutions saisonnières pour ces deux éléments et pour la conductivité, les teneurs en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{HCO}_3^-$ . D'après les données acquises par **Oubelkasse (1998)** sur les caractéristiques chimiques des eaux souterraines (annexe 2), la nappe du Cénomaniens est plus chargée en  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  que les nappes de l'Oxfordien et du Turonien. Ce qui indique que le Négron est plutôt alimenté par la nappe du Cénomaniens en hautes eaux et par la nappe de l'Oxfordien et/ou du Turonien à l'étiage.

Le 28/04/00, ces deux éléments ne sont pas influencés par les fortes précipitations. Par contre en mai, les eaux du Négron s'enrichissent en  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ . A cette période, le Négron est sans doute essentiellement alimenté par la nappe du Cénomaniens chargées en  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Les teneurs en  $\text{SO}_4^{2-}$  sont plus élevées à la sortie et dans le drain qu'à l'amont (tableau III-2). Cette différence est plus significative dans le drain en période de hautes eaux. Le sulfate peut être libéré de la zone de rétention lors de la dégradation de la matière organique.

#### III.1.1.1.3. Ions sodium

Les ions sodium représentent 8% de la somme des charges apportées par les cations dans les eaux du bassin versant du Négron. Les concentrations en ions sodium sont en moyenne égales à 0,70 mM et sont très supérieures à celles mesurées dans les eaux de surface (0,04 mM) drainant des roches carbonatées, non polluées et corrigées des apports anthropiques (tableau III-1). Dans le bassin, la halite est absente ; aussi, les ions  $\text{Na}^+$  proviennent de l'altération des silicates et des minéraux alumino-silicatés. Cependant, les apports anthropiques, les apports atmosphériques ou les deux sources réunies constituent des sources majeures en ions sodium dans les eaux de rivière.

Les évolutions temporelles des concentrations en ions sodium sont assez complexes (figure III-6). Globalement, les concentrations en  $\text{Na}^+$  sont plus élevées en périodes de recharge des nappes et début de hautes eaux (proches de 0,80 mM). Au printemps et en été, elles sont plus faibles et proches de 0,65 mM sauf fin août où nous observons un pic positif. A l'inverse du magnésium et du sulfate, la nappe du Cénomaniens est en moyenne peu chargée en sodium par rapport aux nappes de l'Oxfordien et du Cénomaniens. Cependant, de fortes teneurs sont détectées pour un puits de la nappe du Cénomaniens (annexe 2) ce qui peut

expliquer les variations temporelles assez complexes. Aussi, les concentrations en  $\text{Na}^+$  ne nous informent pas sur l'alimentation en eau du Négron.

Le 28/04/00, nous observons un pic négatif en sodium indiquant qu'il est dilué par les eaux de ruissellement.

Les teneurs en ions sodium varient peu entre l'entrée et la sortie du marais, et dans le drain sauf entre janvier et février 2000. A l'entrée du marais, le sodium peut être apporté dans le Négron (engrais) et est ensuite dilué dans le drain par les eaux de ruissellement et à la sortie du marais par les eaux du Quincampoix.

#### **III.1.1.1.4. Ions chlorure**

Les ions chlorure représentent 14% de la somme des charges apportées par les anions dans les eaux du Négron au niveau du marais de Taligny. Les concentrations sont en moyenne égales à 1,22 mM. Ces valeurs sont très élevées comparées aux concentrations naturelles (0,06 mM) mesurées dans les eaux carbonatées, non-polluées et corrigées des apports atmosphériques (tableau III-1).

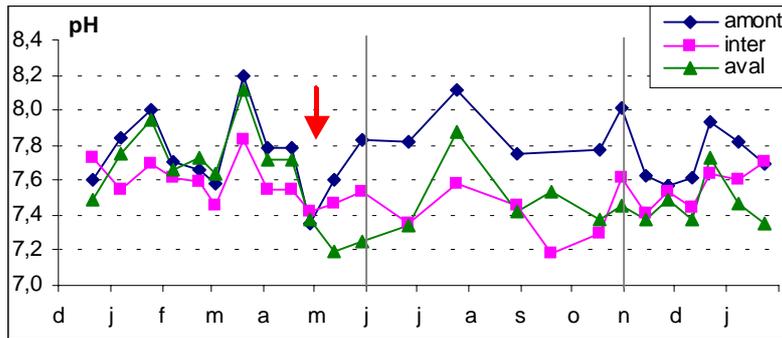
Les rapports  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  dans les eaux du Négron varient entre 0,42 et 0,73. Ces valeurs sont inférieures à celle correspondant au rapport de l'eau de mer qui est égal à 0,856. Ceci indique un excès de  $\text{Cl}^-$  par rapport à  $\text{Na}^+$ . Le chlorure peut provenir des sources anthropiques locales ou via l'atmosphère. Il peut aussi être apporté par les engrais notamment KCl.

Les teneurs en ions chlorure varient peu durant l'année étudiée ainsi qu'entre l'entrée et la sortie du marais (figure III-7). Les concentrations ont tendance à être plus élevées en période de hautes eaux. Une chute de la concentration en  $\text{Cl}^-$  est détectée le 28/04/00 attribuée à une dilution avec les eaux de pluies peu chargées en chlorure.

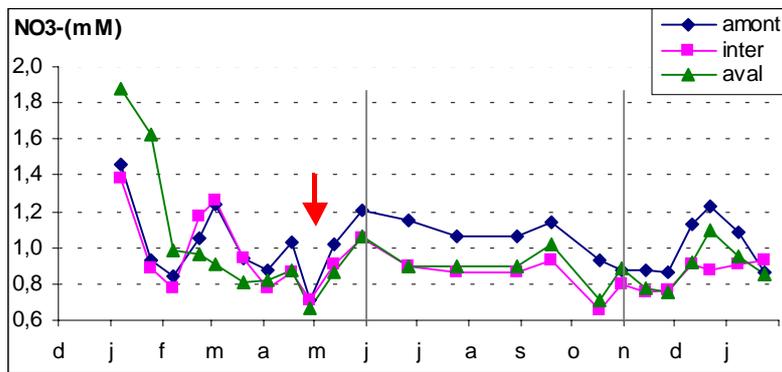
#### **III.1.1.2. Nutriments**

##### **III.1.1.2.1. Nitrate**

Nous avons étudié le comportement du pH avec celui du nitrate. En effet, le pH et les teneurs en nitrate sont influencés par l'activité biologique et leurs évolutions temporelles sont assez similaires dans les eaux du Négron (figures III-8, III-9).



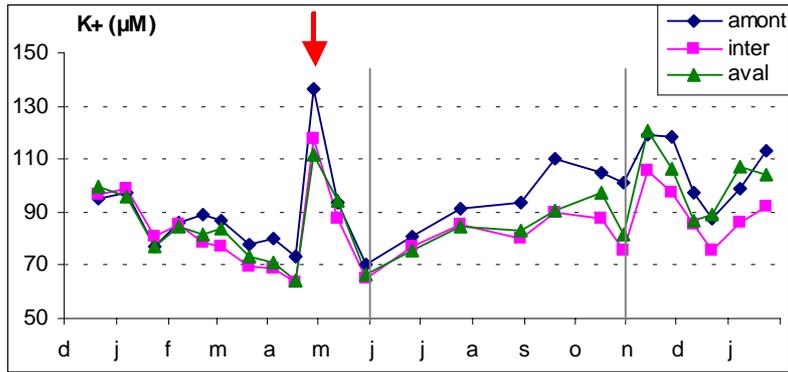
**Figure III-8** : Evolution du pH mesuré dans les eaux du Négron entre décembre 1999 et janvier 2001.



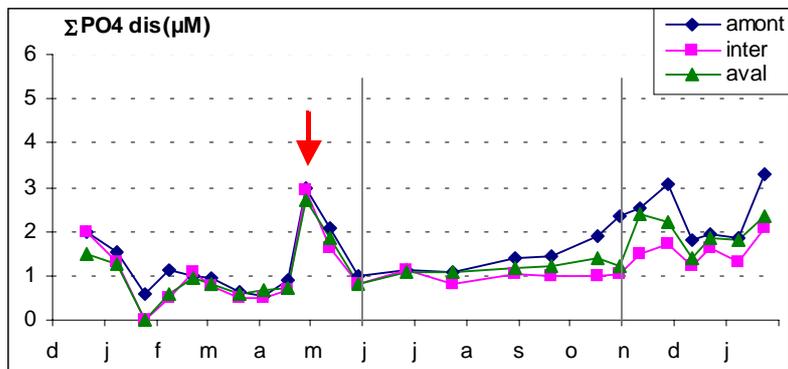
**Figure III-9** : Evolution de la concentration en nitrate en mM dans les eaux du Négron entre décembre 1999 et janvier 2001.

Le pH varie entre 7,20 et 8,20. Ce sont des pH comparables à ceux mesurés dans les eaux drainant des terrains carbonatés. Les teneurs en nitrate sont en moyenne égales à 0,97 mM ( $60,1 \text{ mg.L}^{-1} \text{ NO}_3^-$ ) et constituent environ 11% de la somme des charges anioniques. Les concentrations en nitrate dans les eaux du Négron sont très élevées comme c'est généralement le cas dans les bassins où l'agriculture intensive entraîne des excédents en nitrate. Le surplus azoté moyen est compris entre 10 et 50 kg N.ha<sup>-1</sup> SAU.an<sup>-1</sup> pour la région (IFEN 2000).

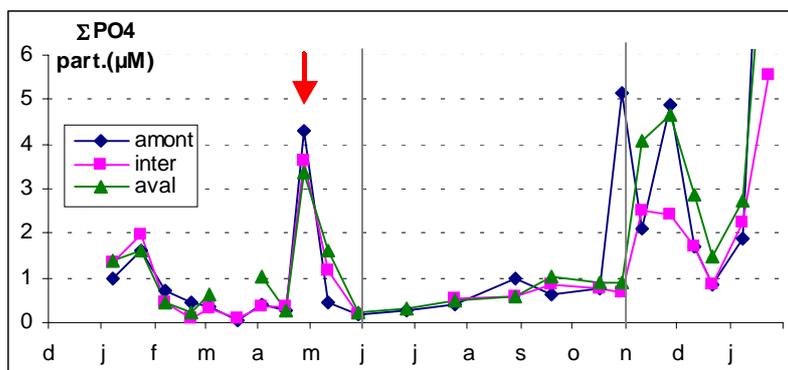
Les évolutions temporelles sont assez complexes. Le nitrate est présent en grande quantité pendant les crues hivernales et provient essentiellement des apports anthropiques (fertilisants). Les teneurs en nitrate ont tendance à être plus faibles au printemps, période pendant laquelle le nitrate est assimilé par la végétation. A l'été, elles sont élevées et le nitrate provient sans doute de la nappe alimentant le Négron. Le 28/04/00, une diminution de la teneur en nitrate et du pH est observée. Elle est attribuée à une influence des eaux de ruissellement moins riches en nitrate et plus acides que les eaux du Négron. A cette période, le nitrate est en partie assimilé par la végétation.



**Figure III-10** : Evolution de la concentration en potassium en  $\mu\text{M}$  dans les eaux du Négron entre décembre 1999 et janvier 2001.



**Figure III-11** : Evolution de la concentration en ions orthophosphate dissous en  $\mu\text{M}$  dans les eaux du Négron entre décembre 1999 et janvier 2001.



**Figure III-12** : Evolution de la concentration en ions orthophosphate particulaire en  $\mu\text{M}$  dans les eaux du Négron entre décembre 1999 et janvier 2001.

Au début de l'année 2000, nous mesurons de fortes teneurs en nitrate à la sortie du marais. A cette période, nous pouvons penser que le Quincampoix est plus chargé en nitrate que le Négron ce qui expliquerait cette différence.

En période de hautes eaux (début 2000), les pH et les teneurs en nitrate mesurés entre l'amont et l'aval sont assez proches. Puis à partir de mai, ils sont plus faibles à la sortie du marais qu'à l'entrée avec un écart significatif en période de basses eaux. Cette différence est aussi mesurée dans le drain par comparaison avec l'amont.

Nous observons donc une diminution du pH et de la teneur en nitrate à l'aval, dans le drain par rapport à l'entrée du marais essentiellement en période de basses eaux. Les eaux ont en partie réagi dans le marais et nous avons sans doute une contribution de la nappe du marais. Aussi, la baisse du pH et de la teneur en nitrate peuvent être attribuées :

- à l'assimilation du nitrate par la végétation ;
- au processus de dénitrification ;
- à la dilution avec une nappe moins concentrée en nitrate et plus acide que les eaux du Négron (nappe captive de l'Oxfordien) ;
- à la réduction du nitrate en ammonium ou nitrite.

#### **III.1.1.2.2. Potassium, phosphore et silicium**

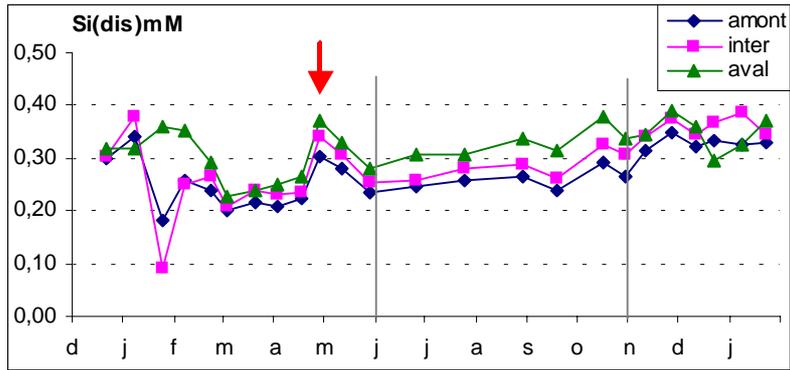
Les teneurs sont en moyenne égales à 90  $\mu\text{M}$  en  $\text{K}^+$ , à 1,37  $\mu\text{M}$  en orthophosphate dissous, et à 0,30 mM en silice dissoute. Les concentrations en  $\text{K}^+$  et  $\Sigma\text{PO}_4$  en solution sont élevées par rapport aux concentrations naturelles (respectivement égales à 7 et 0,19  $\mu\text{M}$ ) ; les teneurs en silice dissoute sont comparables. Le phosphore et le potassium proviennent essentiellement des apports anthropiques.

Le potassium, le phosphore dissous et particulaire, la silice dissoute suivent les mêmes évolutions temporelles (respectivement figures III-10, III-11, III-12, III-13).

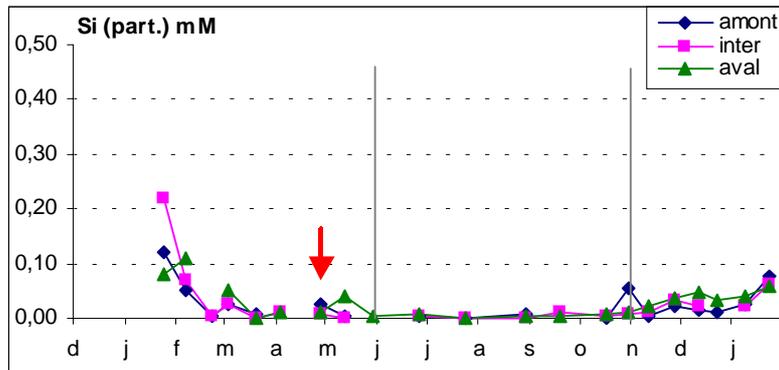
Les concentrations  $\text{K}^+$ ,  $\Sigma\text{PO}_4$  (dissous et particulaire) et  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  ont tendance à être plus élevées en période de hautes eaux (surtout à la fin de l'année 2000) qu'au printemps. Au printemps, le potassium et le phosphore sont assimilés par la végétation et la silice dissoute est prélevée par les diatomées (période de développement maximal de ces algues).

Le 28/04/00, un pic positif de ces éléments est détecté provenant des eaux de ruissellement enrichies en  $\text{K}^+$ ,  $\Sigma\text{PO}_4$  et  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . L'augmentation des teneurs en nutriments par rapport aux autres constituants dans les eaux de rivière est due au lessivage des sols excepté pour le nitrate qui doit être en partie assimilé par la végétation.

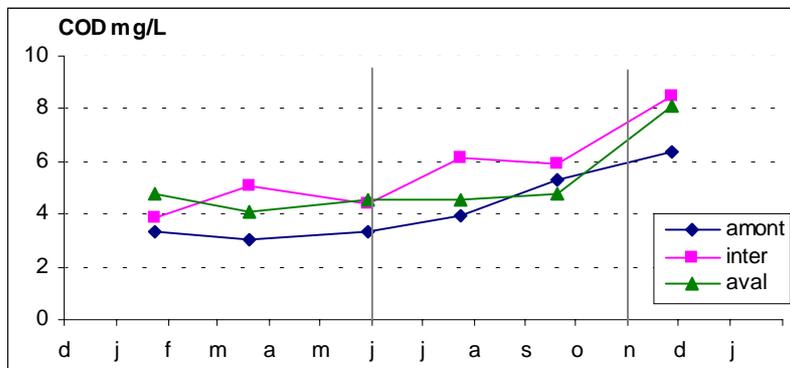
Le phosphore est essentiellement lié aux matières en suspension et est immobilisé au printemps et à l'étiage ; il est remis en suspension lors des crues puis est transporté vers l'aval.



**Figure III-13 :** Evolution de la concentration en silice dissoute en mM dans les eaux du Négron entre décembre 1999 et janvier 2001.



**Figure III-14 :** Evolution de la concentration en silice particulaire en mM dans les eaux du Négron entre décembre 1999 et janvier 2001.



**Figure III-15 :** Evolution de la concentration carbone organique dissous en  $\text{mg.L}^{-1} \text{C}$  dans les eaux du Négron pendant l'année 2000.

Nous observons la présence en faible quantité de silice particulaire dans les eaux du Négron de novembre à janvier (figure III-14) apportés par les eaux de ruissellement plus riches en silice particulaire que les eaux du Négron.

En période de basses eaux, les teneurs en  $K^+$  et  $\Sigma PO_4$  en solution sont faibles dans le drain et à l'aval comparées à l'amont contrairement à la silice dissoute. Le potassium et le phosphore sont sans doute assimilés par la végétation. D'après **Oubelkasse (1998)**, le Quincampoix est plus chargé en silice dissoute que le Négron (0,29 mM contre 0,18 mM mesuré à l'exutoire pendant la période 1994-1996) ce qui expliquerait les plus fortes concentrations détectées à la sortie du marais.

### III.1.1.3. Carbone organique dissous

Les évolutions des concentrations en COD ont été étudiées tous les deux mois. Aussi, les évolutions temporelles dans les eaux du Négron nous donnent seulement une tendance sur son comportement (figure III-15).

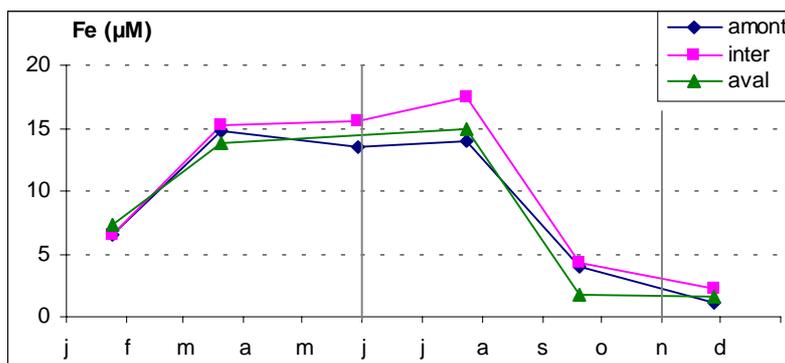
Les concentrations moyennes rencontrées sont de  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$  et varient entre 3,0 et  $9,5 \text{ mg.L}^{-1}$ . Elles sont incluses dans la gamme des variations des rivières circulant en zones tempérées comprises entre 1,2 à plus de  $10 \text{ mg.L}^{-1} \text{ C}$  (**Meybeck 1986**). **Oubelkasse (1998)** a mesuré des concentrations similaires dans les eaux du Négron pendant la période 1994-1996.

Les concentrations augmentent de fin janvier à fin novembre et sont plus élevées dans le drain et à l'aval. Ces variations spatiales sont sans doute attribuables à la libération du COD dans le marais lors de la dégradation de la matière organique.

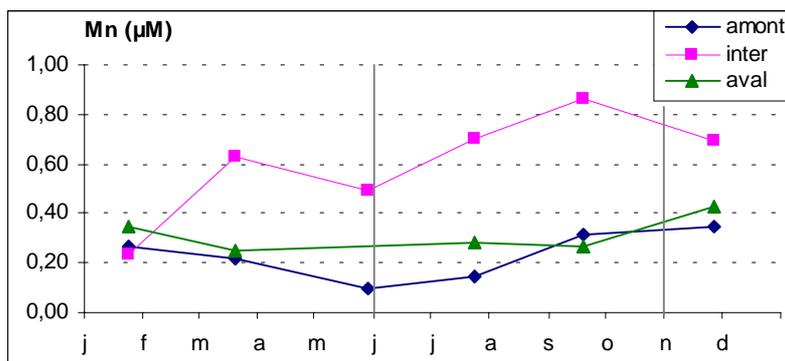
### III.1.1.4. Cations mineurs (Fe, Mn)

Le fer et le manganèse sont deux éléments susceptibles de changer de degré d'oxydation. En milieu oxydant, ils sont sous forme d'oxyhydroxydes insolubles du Fe(III) et Mn(III,IV), et en milieu réducteur, sous forme dissous du Fe(II) et Mn(II).

Les teneurs en fer et manganèse dissous et particulaire sont faibles dans les eaux du Négron et généralement inférieures à la limite de détection par AAF. Aussi, nous avons mesuré les concentrations en fer et manganèse dissous par ICP-MS seulement tous les deux mois. Ces résultats nous donneront la tendance du comportement de ces deux ions dans les eaux de rivière (figures III-16, III-17).



**Figure III-16 :** Evolution de la concentration en fer dissous en  $\mu\text{M}$  dans les eaux du Négron pendant l'année 2000.



**Figure III-17 :** Evolution de la concentration en manganèse dissous en  $\mu\text{M}$  dans les eaux du Négron pendant l'année 2000.

Les mêmes évolutions temporelles des concentrations en fer dissous sont observées entre l'entrée, le drain et la sortie du marais. Elles augmentent de janvier à juillet de 7 à 17  $\mu\text{M}$  en moyenne puis diminuent en septembre et novembre. Ces variations saisonnières indiquent que les eaux sont légèrement réductrices à l'étiage libérant en solution Fe(II). De plus, en période de basses eaux, les teneurs en fer dissous sont légèrement plus élevées dans le drain. Les eaux arrivant dans le drain sont un mélange d'eaux de rivière et d'eaux ayant réagi dans le marais. Cette hausse de la teneur en fer dissous dans les eaux du drain montrent qu'elles sont légèrement plus réductrices qu'à l'entrée et la sortie du marais.

Les concentrations en manganèse dissous sont comprises entre 0,10 et 0,90  $\mu\text{M}$ . Elles sont plus élevées dans le drain qu'à l'entrée et la sortie du marais. Elles augmentent de janvier à septembre 2000 puis diminuent. L'augmentation des teneurs en manganèse dissous dans le drain comparé à l'amont confirme que les eaux du drain sont légèrement réductrices.

### III.1.1.5. Indice de saturation et spéciation

Les calculs des indices de saturation montrent que les eaux du Négron sont dans des conditions comprises entre l'équilibre et la sur-saturation vis-à-vis de l'aragonite ( $\text{CaCO}_3$ ), la

calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), la dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) et l'hydroxyapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ). Ces phases solides sont susceptibles de précipiter.

Les calculs de spéciation (à  $p_e=12$ ) montrent que les cations majeurs sont sous leur forme ionique à plus de 99% pour les alcalins et à plus de 93% pour les alcalino-terreux. Les anions majeurs sont présents essentiellement sous forme d'ions libres à plus de 99% pour  $\text{Cl}^-$ , de 78% pour le sulfate. Le phosphore est essentiellement sous forme de  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

Le manganèse en solution apparaît essentiellement sous forme d'ions libres ( $\text{Mn}^{2+}$ ), la deuxième forme étant les complexes avec les carbonates. Le fer dissous est essentiellement sous forme de  $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$  suivi de  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ . Les tendances temporelles ne sont pas suffisamment significatives pour la mise en évidence des processus régissant ces éléments.

### III.1.2. Evaluation de l'influence de la zone de rétention

Nous avons observé des différences de concentrations dans le drain et à la sortie du marais par rapport à l'entrée (essentiellement à l'étiage). Cependant, la comparaison des concentrations ne permet pas d'évaluer l'impact de la zone de rétention. En effet, une dilution par la pluie peut indépendamment faire diminuer la concentration de l'élément étudié.

La comparaison amont-aval des flux, produit des concentrations par le débit du ruisseau, constitue un outil plus adéquat ; par ce biais, les phénomènes de dilution par les pluies sont gommés.

Une autre méthode consiste à suivre les concentrations d'un composé par rapport à un autre, biochimiquement inerte, la dilution par la pluie s'effectuant de la même manière pour les deux espèces chimiques. L'évolution du rapport des concentrations de ces deux éléments permet de suivre l'enrichissement ou l'appauvrissement relatif du composé biochimiquement actif. Cette approche est plus sensible que ne l'est la mesure des flux entre l'amont et l'aval d'un site, la mesure d'un débit est en effet moins précise que la quantification de la concentration.

Nous avons utilisé ces deux approches et comparé les résultats obtenus afin d'évaluer l'influence de la zone de rétention.

Nous avons calculé le pourcentage d'appauvrissement ( $<0$ ) ou d'enrichissement ( $>0$ ) comme la différence entre la quantité de l'élément sortant (aval, drain) et celle apportée à l'amont rapportée à la quantité entrant (amont).

#### III.1.2.1. Comparaison amont-aval des flux

Nous commencerons par calculer les flux et quantifier la consommation ou l'enrichissement des différents éléments à l'aval du marais.

Méthodes de calculs

Pour quantifier les flux des éléments majeurs et nutritifs, il est nécessaire d'utiliser les débits et les concentrations correspondants aux points de prélèvement. Pour ce calcul, compte tenu du nombre de mesures effectuées, les flux sont obtenus en multipliant les concentrations moyennes pondérées par les débits des jours de l'échantillonnage ( $\Sigma(Q_i \cdot C_i) / \Sigma Q_i$ ) et par le débit moyen de l'intervalle d'étude ( $Q_m$ ).

$$F = Q_m \cdot [\Sigma(Q_i \cdot C_i) / \Sigma Q_i]$$

A l'entrée du marais, le débit pris en compte est le débit du Négron mesuré au niveau du marais de Taligny  $Q_i$  à un jour  $i$  ; le bassin d'alimentation a été estimé comme étant celui du Négron moins le bassin du Quincampoix ( $S_{BV \text{ Négron}} - S_{BV \text{ Quincampoix}} = 140 \text{ km}^2$ ). La surface d'alimentation est maximale car la partie aval en rive droite du Négron n'est pas prise en compte.

A la sortie du marais, le flux de l'élément considéré est égal au produit de la concentration par le débit à l'exutoire du bassin à un temps donné. Pour calculer le débit à l'exutoire du bassin versant, à un jour  $i$  ( $Q_{\text{exutoire},i}$ ), nous avons pris en compte le bassin du Quincampoix tel que  $Q_{\text{exutoire},i} = Q_i \cdot (S_{BV \text{ Négron}} / (S_{BV \text{ Négron}} - S_{BV \text{ Quincampoix}}))$ .

Nous ne pouvons pas calculer les flux dans le drain car nous ne connaissons pas les volumes d'eau arrivant dans le drain par les écoulements latéraux.

	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Si <sub>dis.</sub>	ΣPO <sub>4</sub> dis.	COD
<b>amont</b>	17,9	1,14	1,99	5,28	37,6	0,44	7,62	6,23	1,25	0,017	0,47
<b>aval</b>	18,2	1,13	1,92	5,15	38,9	0,41	7,46	6,74	1,48	0,014	0,61
<b>bilan</b>	+2%	-1%	-4%	-2%	+3%	-7%	-2%	+8%	+18%	-17%	+30%

**Tableau III-3:** Comparaison des flux spécifiques ( $\text{t} \cdot \text{an}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$ ) des éléments majeurs, nutritifs et du COD dans le Négron entre l'entrée et la sortie du marais de Taligny.

En établissant des comparaisons entre les flux spécifiques entrants et sortants de la zone humide, tableau III-3, nous observons peu de différence pour les ions Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Ces éléments ne semblent pas être notablement influencés par la présence de la zone de rétention.

Les flux spécifiques en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Si<sub>dis.</sub> et en COD sont plus élevés à la sortie du marais qu'à l'entrée : respectivement 8, 18 et 30 %. Les ions sulfate et le COD sont sans doute libérés de la zone de rétention, et la silice dissoute peut être apportée par le Quincampoix riche en silice (**Oubelkasse 1998**).

Les flux spécifiques pour  $K^+$  et  $\Sigma PO_4$  dis. sont plus faibles à la sortie du marais qu'à l'entrée : respectivement 7 et 17 %. Ces éléments sont retenus dans la zone de rétention. Le phosphore ne peut être dilué par les eaux du Quincampoix chargé en phosphore dissous (**Oubelkasse 1998**).

Le Quincampoix a une composition chimique assez proche de celle du Négron. Cependant d'après **Oubelkasse (1998)**, il est plus chargé en ions  $HCO_3^-$ ,  $H_4SiO_4$  et orthophosphates dissous que le Négron. Au moins pour ces trois éléments, les flux calculés à la sortie du marais sont influencés par le Quincampoix.

D'après **Moatar & Meybeck (2003)**, l'erreur sur le calcul des flux annuels est de  $\pm 7\%$  pour le nitrate et de  $\pm 10\%$  pour les orthophosphates dissous dans le cas d'une fréquence d'échantillonnage bi-mensuelle. Elles ont été déterminées pour la Loire à Orléans (36970  $km^2$ ). Cependant, dans le cas d'un bassin de plus petite taille, la variabilité des concentrations est beaucoup plus importante car la réponse hydrochimique est plus rapide. Dans ce cas, les erreurs commises sur l'estimation des flux annuels avec la même fréquence d'échantillonnage sont certainement plus élevées. Afin d'évaluer l'impact de la zone humide, la comparaison des flux spécifiques des éléments apportés et sortants du marais n'est donc pas une approche adéquat dans cette étude.

- Le débit à l'exutoire est approximatif.
- A la sortie du marais, l'impact de la zone humide est biaisé par les apports du Quincampoix.
- D'après la comparaison des concentrations mesurées à l'amont et la sortie du marais, une différence significative est observée en basses eaux. Or l'étude des flux spécifiques qui est un bilan annuel ne met pas en évidence les processus saisonniers mis en jeu.

Nous ne savons donc pas évaluer l'erreur sur le calcul des flux. Aussi, l'étude des concentrations d'un élément biochimiquement actif sur un élément biochimiquement inerte est réalisée pour préciser l'impact de la zone de rétention.

### III.1.2.2. Comparaison amont-aval des rapports $[X]/[Cl^-]$

Afin d'évaluer l'impact du marais de Taligny, nous avons étudié les rapports des éléments (X) actifs biochimiquement sur les teneurs en ions chlorure, élément biochimiquement inactif.

Le chlorure est un élément conservatif dans les eaux naturelles c'est-à-dire que sa concentration varie seulement si on a dilution ou évapotranspiration en considérant qu'il n'y a pas d'apports anthropiques. Dans cette étude, nous n'observons pas d'évolution de la concentration en  $Cl^-$  dans le Négron au cours de la traversée du marais. Nous avons donc considéré le chlorure comme un élément conservatif au cours de cette traversée pendant l'année étudiée. Ainsi, le rapport  $[X]/[Cl^-]$  reste constant si la concentration de l'élément X

diminue par dilution ou augmente par évapotranspiration. Un rapport  $[X]/[Cl^-]$  qui diminue est le signe d'un appauvrissement de l'élément X par rapport au chlorure et inversement.

Les comparaisons des rapports amont-inter et amont-aval sont présentées tableaux III-4 et III-5 respectivement en périodes de hautes eaux et de basses eaux.

		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Si <sub>dis.</sub>	ΣPO <sub>4</sub> <sub>dis.</sub>	ΣPO <sub>4</sub> <sub>part.</sub>	COD*
<b>Hautes eaux</b>	<b>Amont</b>	3,01	0,228	0,58	4,18	0,451	0,81	0,079	0,231	1,49.10 <sup>-3</sup>	2,21.10 <sup>-3</sup>	0,101
	<b>Inter</b>	3,18	0,239	0,57	4,43	0,544	0,73	0,070	0,249	1,09.10 <sup>-3</sup>	1,44.10 <sup>-3</sup>	0,138
	<b>Aval</b>	3,13	0,229	0,57	4,39	0,494	0,78	0,076	0,266	1,28.10 <sup>-3</sup>	2,21.10 <sup>-3</sup>	0,138
	<b>Variation amont-inter</b>	+6%	+5%	-2%	+6%	<b>+21%</b>	<b>-10%</b>	<b>-11%</b>	<b>+8%</b>	<b>-27%</b>	<b>-35%</b>	<b>+27%</b>
	<b>Variation amont-aval</b>	+4%	+1%	-2%	+5%	<b>+9%</b>	<b>-4%</b>	<b>-4%</b>	<b>+15%</b>	<b>-14%</b>	0%	<b>+27%</b>

**Tableau III-4:** Comparaison amont-drain et amont-aval des rapports molaires moyens  $[X]/[Cl^-]$  en période de hautes eaux des éléments majeurs et nutritifs.

\*COD : rapport massique en mg.L<sup>-1</sup> Cl<sup>-</sup> /mg.L<sup>-1</sup> C.

		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Si <sub>dis.</sub>	ΣPO <sub>4</sub> <sub>dis.</sub>	ΣPO <sub>4</sub> <sub>dis.</sub>	COD*
<b>Basses eaux</b>	<b>Amont</b>	2,99	0,220	0,55	4,19	0,380	0,89	0,083	0,223	1,32.10 <sup>-3</sup>	1,18.10 <sup>-3</sup>	0,113
	<b>Inter</b>	3,17	0,224	0,56	4,62	0,413	0,71	0,070	0,241	0,85.10 <sup>-3</sup>	0,49.10 <sup>-3</sup>	0,152
	<b>Aval</b>	3,09	0,220	0,59	4,59	0,390	0,77	0,074	0,285	1,03.10 <sup>-3</sup>	1,60.10 <sup>-3</sup>	0,121
	<b>Variation amont-inter</b>	+6%	+2%	+2%	<b>+10%</b>	<b>+9%</b>	<b>-20%</b>	<b>-16%</b>	<b>+8%</b>	<b>-36%</b>	<b>-58%</b>	<b>+26%</b>
	<b>Variation amont-aval</b>	+3%	+0%	+6%	<b>+10%</b>	+3%	<b>-13%</b>	<b>-11%</b>	<b>+28%</b>	<b>-22%</b>	<b>-49%</b>	+7%

**Tableau III-5 :** Comparaison amont-drain et amont-aval des rapports molaires moyens  $[X]/[Cl^-]$  en période de basses eaux des éléments majeurs et nutritifs.

\*COD : rapport massique en mg.L<sup>-1</sup> Cl<sup>-</sup> /mg.L<sup>-1</sup> C.

Les rapports des ions Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> et Na<sup>+</sup> se différencient peu entre l'entrée, le drain et la sortie du marais. L'influence du marais est faible pour ces éléments.

Un enrichissement moyen de 10% est observé en ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> dans le drain et à la sortie du marais en période de basses eaux.

Nous observons un enrichissement élevé en ions sulfate et en COD dans le drain et à la sortie du marais surtout en période de hautes eaux respectivement de 15 et 27 % en moyenne.

Ces deux éléments peuvent provenir de la dégradation de la matière organique contenue dans le marais et sont libérés en solution.

A la sortie du marais, nous observons un enrichissement en silice dissoute mais il est peu détecté dans le drain. A la sortie du marais, nous avons la contribution des eaux du Quincampoix enrichies en silice dissoute par rapport aux ions chlorure (**Oubelkasse 1998**).

Un appauvrissement moyen est observé pour le nitrate et le potassium en période de hautes eaux dans le drain (10%). Par contre il est plus élevé en basses eaux avec une diminution de 20 et 16% en  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$  dans le drain, 13 et 11 % en  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$  à la sortie du marais. Ces deux éléments sont sans doute en partie assimilés par la végétation. De plus, nous pouvons avoir une consommation du nitrate par un processus de réduction dissimilative dans le marais (réduction en azote gazeux et en ions ammonium).

Un appauvrissement élevé est observé pour le phosphore dissous et particulaire essentiellement dans le drain et en période de basses eaux. Il est sans doute assimilé par la végétation et/ou piégé dans la zone humide. A la sortie du marais, en hautes eaux, cet appauvrissement n'est pas observé, attribué à l'influence du Quincampoix riche en phosphore.

Ainsi, l'influence du marais est essentiellement détecté dans le drain. En effet, les eaux du drain sont un mélange des eaux de rivière et d'eaux de nappe du marais ayant réagi dans la zone de rétention, arrivant dans le drain par écoulements latéraux.

Le bilan des apports et des sorties au marais de Taligny a mis en évidence ce qui suit.

- Aucune influence notable pour le calcium, le magnésium, le sodium et la silice dissoute.
- Un enrichissement en ions  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et carbone organique dissous. Ces éléments peuvent provenir de la minéralisation de la matière organique contenue dans le marais.
- Un appauvrissement en ions nitrate, potassium et orthophosphate (dissous et particulaire), essentiellement en période de basses eaux. Ces éléments sont sans doute assimilés par la végétation dans le marais. De plus, le phosphore, qui est connu pour être peu mobile, peut être retenu dans la zone humide et le nitrate réduit par un processus de dénitrification (en azote gazeux) ou en ions ammonium.

### **III.1.3. Discussion**

#### **III.1.3.1. Caractéristiques des eaux de rivière**

Les eaux du Négron sont bicarbonatées calciques, fortement minéralisées. Les ions calcium et hydrogénocarbonate proviennent essentiellement de l'altération des sols et des substrats carbonatés.

Les eaux de surface sont enrichies en ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$  et  $\Sigma\text{PO}_4$  comparées à des eaux drainant des terrains carbonatés, non-polluées et corrigées des apports atmosphériques (**Meybeck 1986**). Ces éléments proviennent essentiellement des activités anthropiques notamment l'agriculture.

Dans les eaux du Négron, le rapport  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  est en moyenne égal à 0,55 et est nettement plus faible que celui de l'eau de mer (0,86) ce qui signifie que l'on a un apport en ions chlorure et qu'il est certainement lié à la fertilisation.

Les eaux du Négron sont plus chargées en périodes de recharge et de haute eaux qu'à l'étiage avec une augmentation des concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et en  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$  avec des variations moins significatives indiquant que le Négron est alimenté par des nappes de caractéristiques chimiques différentes en hautes et basses eaux. En hiver, il est sans doute an majorité alimenté par la nappe du Cénomaniens caractérisée par des teneurs élevées en magnésium et sulfate en plus des eaux de ruissellement. A l'étiage, il est essentiellement alimenté par la nappe de l'Oxfordien et/ou du Turonien. Entre les deux périodes, les concentrations résultent du mélange.

Entre le 27/04/00 et le 28/04/00, il est tombé 17,6 mm de précipitations entraînant une augmentation du débit du Négron de 597 à 907  $\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les nappes étant remplies, la pluie tombée ruisselle et se retrouve dans les eaux de rivière rapidement. Nous observons une chute de la conductivité, du pH, des concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{Cl}^-$  ; ces éléments sont dilués par les eaux de ruissellement. Par contre, une augmentation des teneurs en nutriments ( $\text{K}^+$ ,  $\Sigma\text{PO}_4$  particulaire, dissous et Si dissoute) est détectée indiquant que les eaux de ruissellement sont enrichies par ces éléments sauf en nitrate qui doit être assimilé par la végétation.

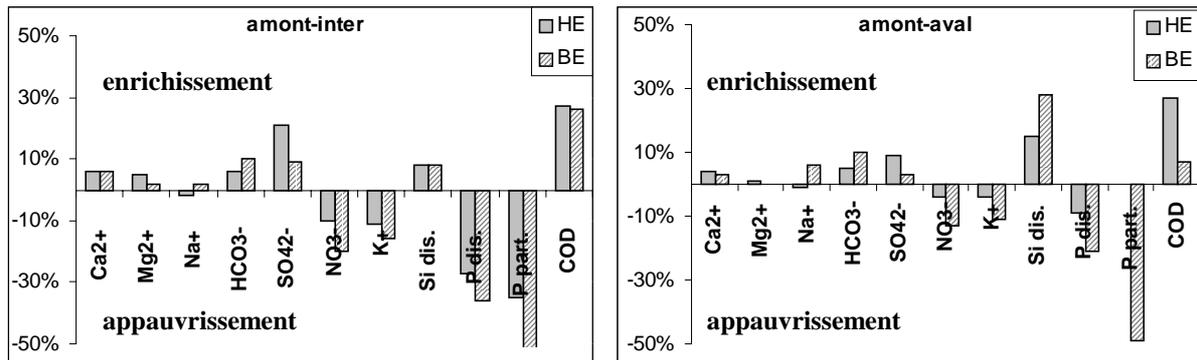
En période de recharge, des concentrations assez élevées en orthophosphate dissous et particulaires sont mesurées. A l'étiage, le phosphore est retenu sur les sédiments et lors des crues, le phosphore piégé est destocké sous forme particulaire et soluble (**Dorioz et al. 1989**). Le phosphore adsorbé sur les sédiments, précipité en hydroxyapatite est exporté en suspension en période de crue.

Les ions nitrate présents dans les eaux de rivière sont essentiellement d'origine agricole. Ils sont présents en grande quantité dans les eaux de rivière au moment des crues hivernales en raison du lessivage par les pluies des engrais fraîchement déposés sur les sols. Au printemps, les teneurs en nitrate diminuent dans les rivières ; ils sont en partie assimilés par la végétation. De plus, avec l'apparition de la couverture végétale, le lessivage des sols est réduit. A l'étiage les teneurs en nitrate sont élevées à la différence de ce qui est généralement observé dans les bassins sous influence agricole où les concentrations en nitrate subissent des variations nettes, avec des concentrations élevées en hiver et faibles à l'étiage (**Sanchez**

1997). Or en basses eaux, le Négron est essentiellement alimenté par les nappes qui sont chargées en nitrate (2,22 et 2,08 mM en  $\text{NO}_3^-$  en moyenne respectivement pour la nappe de l'Oxfordien et du Turonien, Oubelkasse (1998), annexe2).

### III.1.3.2. Impact de la zone humide

L'impact de la zone de rétention sur les éléments majeurs et nutritifs a pu être évalué par comparaison amont-inter et amont-aval des rapports des concentrations d'un élément biochimiquement actif sur les concentrations en ions chlorure (figure III-18).



**Figure III-18:** Bilans amont-inter et amont-aval dans le marais de Taligny en périodes de hautes eaux (HE) et basses eaux (BE).

Généralement, nous observons un enrichissement ou un appauvrissement plus élevé dans le drain qu'à la sortie du marais. En effet, les eaux du drain sont composées d'eaux de rivière et d'eaux du Négron qui ont traversées le marais par écoulements latéraux. Alors qu'à la sortie du marais, nous avons un mélange avec les eaux du Quincampoix.

Dans les eaux du Négron, les ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Si}_{\text{dissous}}$  ne sont pas influencés par la zone de rétention.

Il semble au vu de l'évolution des concentrations et des rapports  $[X]/[\text{Cl}^-]$  de l'eau du Négron que la zone contribue à faire diminuer la concentration en nutriments de manière continue et à libérer en solution les ions  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et le COD. Cet effet est plus marqué à l'étiage (sauf pour le sulfate, le COD) lorsque les écoulements dans le marais sont faibles.

Les diminutions des teneurs en nutriments sont associés à la diminution du rapport molaire de ceux-ci sur le chlorure, ce qui signifie que les nutriments sont effectivement consommés par la végétation et/ou par un autre processus et non pas dilués avec une nappe d'eau moins chargée en nutriments.

Les ions nitrate peuvent être réduits en azote gazeux par un processus de dénitrification ou en ions ammonium par le processus de réduction dissimilative au sein du marais. Nous constatons une perte des teneurs en nitrate en périodes de basses eaux de 10 à 20 % à la sortie du marais. Ce qui n'est pas négligeable lorsque l'on sait que les écoulements des eaux de rivières sont rapides entre l'entrée et la sortie du marais.

Quant aux ions phosphates, ils sont connus pour être peu mobiles et peuvent s'adsorber sur la calcite, les oxyhydroxydes de fer, d'aluminium ou précipiter en hydroxyapatite (**Richardson 1985, Golterman & De Groot 1991, Matejka *et al.* 1992, Stumm & Morgan 1996**). En période de crues, ils sont en partie déstockés.

Le potassium peut être aussi adsorbé sur les argiles au niveau du marais de Taligny.

Aussi, malgré un drainage intensif des eaux de rivière, nous observons une diminution des teneurs en nutriments vers l'aval. En considérant que les eaux ont circulé 3,4 fois moins vite à l'étiage qu'en période de hautes eaux (c'est-à-dire le débit moyen est 3,4 fois plus faible en basses eaux qu'en hautes eaux et sont égales respectivement à 747 et 220 L.s<sup>-1</sup> au niveau du marais de Taligny), nous mesurons une différence de 9, 8 et 7 % en N, P, K entre ces deux périodes.

Donc si les vitesses d'écoulement des eaux de rivière sont 20 fois plus faibles qu'en périodes de HE 2000 nous pouvons supposer une réduction de 50, 45 et 40 % en N, P, K entre l'entrée et la sortie du marais.

Si les vitesses d'écoulement des eaux de rivière sont 50 fois plus faibles, nous pouvons supposer la disparition totale des nutriments à la sortie du marais.

La matière organique se dégrade dans la zone humide lorsque les eaux stagnent libérant en solution du carbone organique dissous, des ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et du sulfate. La matière organique dégradée peut être d'origine allochtone (apportée par le Négron) et/ou autochtone (décomposition de l'humus, de la litière, de la tourbe). En période de basses eaux, le pH diminue entre l'amont et l'aval, les teneurs en manganèse dissous augmentent significativement dans le drain indiquant sans doute l'installation de conditions réductrices au sein du marais. La matière organique s'oxyde dans la zone de rétention libérant en solution des ions H<sup>+</sup>, le manganèse dissous, le COD, les ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Dans la suite de cette étude, nous étudierons si ce processus influence le comportement de certains métaux traces.

## III.2. Eaux du marais

### III.2.1. Présentation des résultats

Dans ce paragraphe, nous allons tout d'abord décrire les évolutions des niveaux piézométriques afin d'estimer les directions d'écoulement des eaux de sub-surface au niveau

de la zone de rétention. Puis nous étudierons les évolutions spatiales et temporelles de la conductivité, des concentrations en éléments majeurs et nutritifs, et les teneurs en COD. Enfin, nous évaluerons les dynamiques spatiales et temporelles des teneurs en fer et manganèse dissous afin de déterminer les périodes oxydantes et réductrices au niveau de chaque piézomètre.

Pour chaque élément considéré, nous avons présenté sept graphiques montrant les évolutions temporelles de cet élément pour les piézomètres P1 à P7 ainsi que les périodes de hautes et basses eaux. Les moyennes mesurées au niveau de chaque piézomètre sont reportées dans le tableau III-6 entre décembre 1999 et janvier 2001.

En période de basses eaux, lorsque le niveau de la nappe est bas, le niveau superficiel, correspondant au niveau 1, n'a parfois pas pu être prélevé.

### **III.2.1.1. Niveaux piézométriques**

La hauteur d'eau dans le marais diminue de l'amont vers l'aval c'est-à-dire de P1 à P7 (figure III-19). Ce qui confirme que l'on a bien un écoulement longitudinal de l'entrée du marais vers la sortie (drainage par le Négron). Les écoulements sont dirigés de l'amont vers l'aval avec un gradient hydraulique faible oscillant entre 0,73 et 0,88 ‰, indiquant que les eaux traversent lentement le marais.

La profondeur de la nappe alluviale varie au cours du temps. Le niveau le plus élevé est observé en hiver. L'étiage se produit en été de juin à fin octobre, puis la nappe remonte en moyenne de 20 cm entre septembre et novembre 2000.

En période de hautes eaux, lorsque les précipitations sont importantes, les niveaux piézométriques sont proches de la surface topographique (avec submersion des sols à l'aval du marais pour P6 et P7). A l'étiage, les niveaux piézométriques sont plus bas en raison d'une évapotranspiration assez importante sur le bassin versant et d'une forte consommation en eau par les roseaux et les peupliers.

Ainsi, la mise en charge du système (nappe alluviale) se produit en décembre en 1999 et fin octobre-début novembre en 2000. Les périodes d'infiltration des eaux météoriques et de la remontée de la nappe sont concomitantes. Les nappes d'eaux souterraines se chargent de janvier à mi-mai par transfert d'eau issue des versants. Puis le niveau de la nappe redescend à partir de mai plus ou moins rapidement à cause du drainage latéral par le Négron et de la forte consommation en eau des plantes.

Tous les piézomètres ne présentent pas les mêmes fluctuations du niveau de la nappe. Nous pouvons classer deux types de comportement.

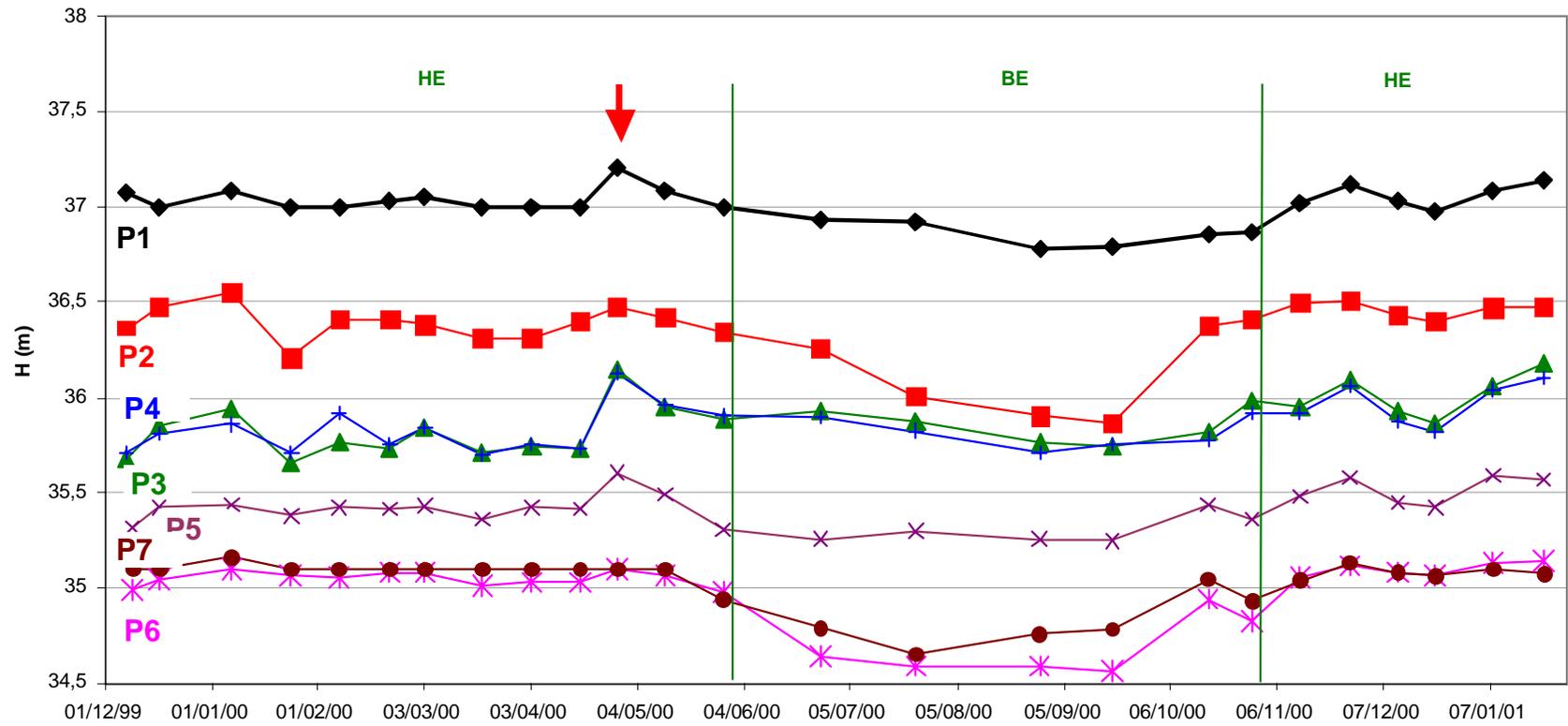


Figure III-19 : Variations des niveaux piézométriques dans le marais de Taligny.

	T	pH	cond.	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	COD
<b>P1-1</b>	13,1	6,67	1084	5,53	0,33	0,67	9,5	0,78	1,41	0,06	139	3,8	0,47	
<b>P1-2</b>	12,9	6,71	1158	5,88	0,34	0,70	10,1	0,76	1,49	0,05	122	6,3	0,50	28,4
<b>P1-3</b>	12,7	6,68	1259	6,42	0,36	0,73	10,7	1,06	1,46	0,04	87	10,4	0,54	31,4
<b>P2-1</b>	11,6	7,00	1287	6,11	<b>0,95</b>	<b>1,05</b>	8,1	2,60	1,53	0,13	70	1,3	0,31	
<b>P2-2</b>	12,1	6,90	<b>1453</b>	6,94	<b>1,25</b>	<b>1,15</b>	8,4	<b>3,82</b>	1,62	0,09	84	1,2	0,29	10,5
<b>P2-3</b>	11,9	6,88	<b>1582</b>	<b>7,48</b>	<b>1,44</b>	<b>1,19</b>	8,5	<b>4,68</b>	1,59	0,05	106	1,9	0,29	
<b>P3-1</b>	12,8	6,75	1060	4,95	0,47	0,84	6,7	1,85	1,17	0,10	53	1,6	0,48	
<b>P3-2</b>	12,4	6,73	1289	6,18	0,65	<b>1,10</b>	7,7	2,95	1,38	0,01	37	1,3	0,43	20,8
<b>P3-3</b>	12,1	6,75	<b>1571</b>	<b>7,78</b>	<b>0,90</b>	<b>1,34</b>	8,7	<b>4,59</b>	1,51	0,00	40	2,5	0,45	25,5
<b>P4-1</b>	12,4	7,01	821	3,97	0,33	0,73	6,0	0,91	1,08	0,19	74	1,8	0,35	
<b>P4-2</b>	12,3	6,95	861	4,09	0,35	0,73	6,3	0,94	1,13	0,15	74	1,7	0,33	19,7
<b>P4-3</b>	12,4	6,75	<b>1537</b>	<b>8,09</b>	<b>0,98</b>	<b>1,10</b>	7,6	<b>5,39</b>	1,27	0,05	66	3,2	0,30	
<b>P5-1</b>	11,8	6,90	1086	5,89	0,23	0,57	8,8	1,36	1,01	0,07	4	0,9	0,44	
<b>P5-2</b>	12,7	6,88	1192	6,28	0,24	0,58	8,6	2,02	0,98	0,01	4	0,9	0,50	31,5
<b>P5-3</b>	12,3	6,90	1235	6,45	0,26	0,59	8,6	2,25	0,98	0,01	3	1,00	0,54	31,7
<b>P6-1</b>	12,0	6,77	1255	6,24	0,29	1,19	9,2	1,51	1,96	0,02	19	2,4	0,68	
<b>P6-2</b>	12,6	6,76	1214	6,08	0,29	1,07	9,2	1,35	1,75	0,01	21	2,8	0,66	34,1
<b>P6-3</b>	12,2	6,80	1369	7,02	0,33	1,13	9,3	2,13	2,11	0,01	18	8,4	0,70	43,2
<b>P7-1</b>	11,8	6,69	901	4,32	0,29	0,79	7,5	0,35	1,26	0,17	49	8,7	0,47	
<b>P7-2</b>	11,7	6,74	904	4,35	0,29	0,80	7,6	0,35	1,27	0,16	51	10,4	0,48	22,4
<b>P7-3</b>	11,3	6,75	953	4,67	0,30	0,82	8,2	0,40	1,32	0,16	54	14,8	0,56	25,3

**Tableau III-6 :** Moyennes des paramètres physico-chimiques, des teneurs en éléments majeurs et nutritifs mesurés dans les eaux du marais de Taligny entre décembre 1999 et janvier 2001.

Température en °C ; Conductivité en  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ; Cations, anions majeurs et silice dissoute en mM ; Potassium et orthophosphate en  $\mu\text{M}$  ; COD en  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

- Nous constatons des variations importantes du niveau piézométrique pour les piézomètres P2, P6 et P7 comprises entre 50 et 70 cm avec une brusque augmentation en période de recharge des nappes (octobre).
- Nous observons des fluctuations moins importantes pour P1, P3, P4 et P5 comprises entre 30 et 50 cm. Une remontée du niveau piézométrique est détectée le 28/04/00 due à une forte crue de printemps. Au niveau de ces piézomètres, nous avons une réponse rapide de la nappe du marais aux fluctuations du Négron. En période de recharge des nappes, la remontée du niveau piézométrique se fait plus doucement (octobre, novembre).

Ainsi, les piézomètres P2, P6 et P7 ont une réponse rapide par rapport à la recharge des nappes et les piézomètres P1, P3, P4 et P5 par rapport aux crues de printemps.

### III.2.1.2. Conductivité

Les évolutions temporelles de la conductivité mesurée au niveau des sept piézomètres sont présentées figure III-20. Les conductivités varient de façon significative en fonction du temps, de la position géographique du piézomètre et de la profondeur dans celui-ci.

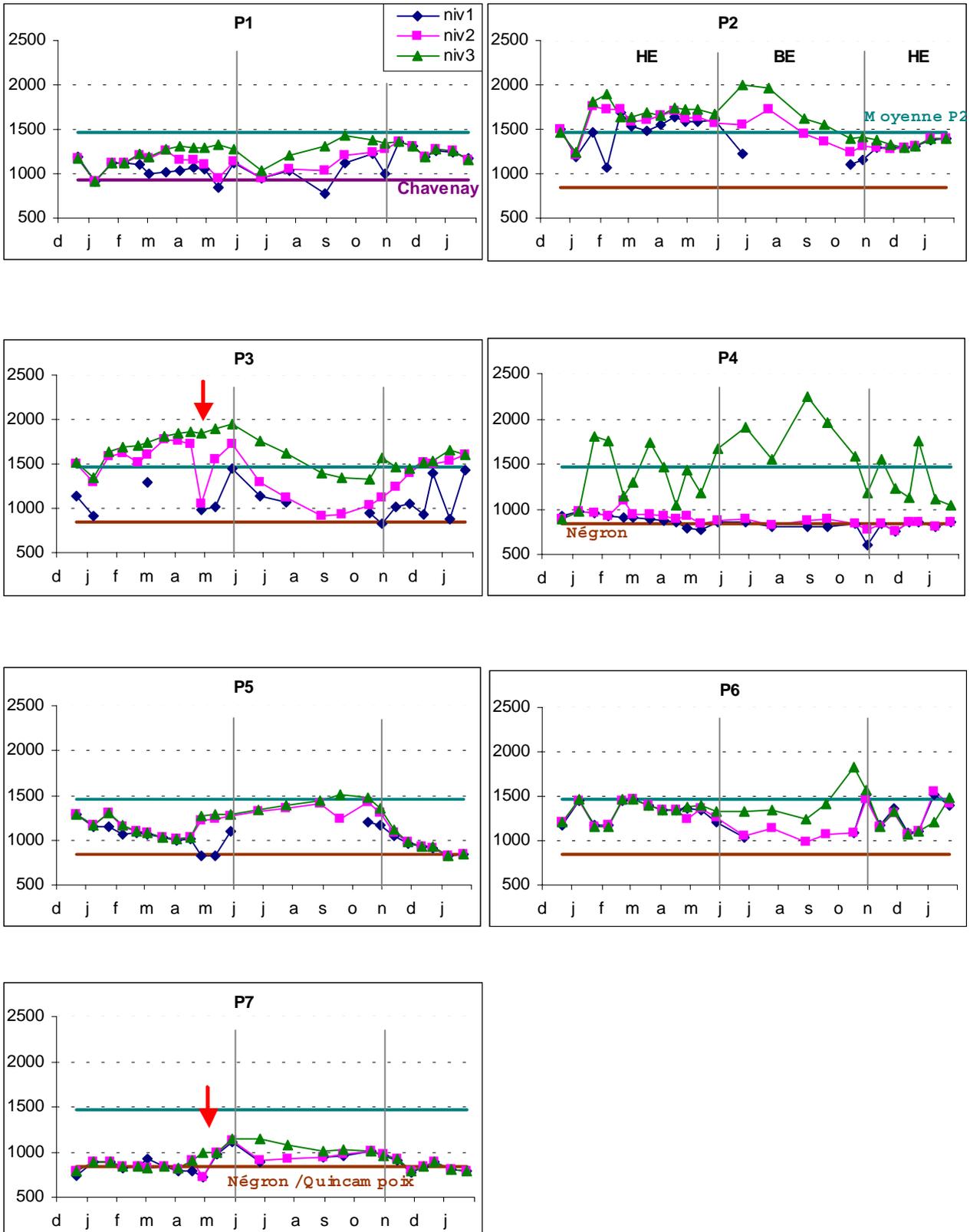
Les conductivités sont comprises entre 800 et 2300  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Les eaux du marais sont fortement minéralisées comparées par exemple à la nappe de Beauce de Touraine qui a une conductivité inférieure à 900  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (**Gonzalez 1991**).

Les évolutions spatiales et temporelles de la conductivité mesurées dans les eaux du marais nous permettent de distinguer trois types de comportement :

- ❑ des conductivités élevées, supérieures à 1500  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , sont mesurées en P2 qui est situé en dehors du marais ;
- ❑ des conductivités proches de celles mesurées dans le Négron (qui varient entre 700 et 900  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , figure III-1) ;
- ❑ des conductivités intermédiaires.

Au niveau de **P2**, **P3** et **P4-3**, les conductivités sont élevées, généralement supérieures à 1500  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Pour P2 qui sert de témoin, les conductivités mesurées sont comprises entre 1070 et 2000  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  et sont en moyenne égales à 1460  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . En période de hautes eaux, les trois niveaux sont proches et sont en moyenne égales à 1500  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . A l'étiage, les trois niveaux se distinguent par leur conductivité avec une augmentation en P2-3 à 2000  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  en juin et juillet. Puis les conductivités diminuent pour chaque niveau et atteignent 1350  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  à la fin de l'étiage.



**Figure III-20 :** Evolution de la conductivité en  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  dans les eaux du marais entre décembre 1999 et janvier 2001.

Au niveau de P3, les conductivités sont comprises entre 840 et 1950  $\mu\text{S.cm}^{-1}$ . Généralement, la conductivité augmente avec la profondeur. En période de hautes eaux, les conductivités mesurées en P3-2 et P3-3 sont supérieures à 1500  $\mu\text{S.cm}^{-1}$  et en basses eaux, elles diminuent à 900 et 1400  $\mu\text{S.cm}^{-1}$  respectivement en P3-2 et P3-3. Le 28/04/00, la chute de conductivité de P3-2 peut être attribuée à une contribution des eaux de rivière peu chargées en période de précipitations. A l'été, P3 semble être alimenté par une nappe moins chargée qu'en hautes eaux.

Les conductivités mesurées en P4-3 varient significativement et sont comprises entre 900 et 2240  $\mu\text{S.cm}^{-1}$ . Les variations de conductivité sont fonction des précipitations. En effet, la conductivité diminue lorsque les précipitations sont intenses.

Au niveau de **P4-1, P4-2 et P7 en période de hautes eaux**, les conductivités mesurées sont proches de celles du Négron.

Les niveaux P4-1 et P4-2 se distinguent du niveau P4-3. Les conductivités varient peu au cours de la période étudiée et sont comprises entre 610 et 1090  $\mu\text{S.cm}^{-1}$ .

Pour P7 en période de hautes eaux, les conductivités sont proches de celles mesurées dans le Négron (810  $\mu\text{S.cm}^{-1}$  en moyenne) et dans le Quincampoix (830  $\mu\text{S.cm}^{-1}$  en moyenne **Oubelkasse (1998)**). Le 28/04/00, les conductivités mesurées en P7-1 et P7-2 diminuent avec les fortes précipitations.

Au niveau de **P1, P5, P6 et P7 en basses eaux**, nous détectons généralement des conductivités intermédiaires, comprises entre 850 et 1500  $\mu\text{S.cm}^{-1}$ .

Pour P1, les conductivités mesurées oscillent entre 775 et 1430  $\mu\text{S.cm}^{-1}$ . En périodes de recharge des nappes et début de hautes eaux, les trois niveaux ont les mêmes conductivités. A partir de la fin février jusqu'à la fin de l'été, la colonne d'eau se stratifie : la conductivité augmente avec la profondeur.

Au niveau de P5, la conductivité varie entre 820  $\mu\text{S.cm}^{-1}$  et 1510  $\mu\text{S.cm}^{-1}$ . En période de hautes eaux, les conductivités des trois niveaux sont proches et comprises entre 820 et 1300  $\mu\text{S.cm}^{-1}$ . A partir de mi-avril, le niveau P5-1 se distingue de P5-2 et P5-3 : les conductivités en P5-1 diminuent et celles mesurées en P5-2 et P5-3 augmentent pour se stabiliser à l'été à 1500  $\mu\text{S.cm}^{-1}$  environ.

Pour P6, les conductivités sont comprises entre 980 et 1830  $\mu\text{S.cm}^{-1}$ . En période de hautes eaux, les trois niveaux sont confondus et les conductivités varient entre 1000 et 1500  $\mu\text{S.cm}^{-1}$ . A l'été, les comportements de P6-1 et P6-2 se distinguent de P6-3 : en P6-1 et P6-2, les conductivités sont proches de 1000  $\mu\text{S.cm}^{-1}$  et varient peu, par contre en P6-3 la conductivité augmente de 1300 à 1830  $\mu\text{S.cm}^{-1}$ .

Globalement, les trois niveaux sont confondus en P7. Les conductivités sont comprises entre 720 et 1150  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Elles augmentent à partir de mai pour se stabiliser à 1000  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  environ jusque fin octobre.

Les évolutions de la conductivité dans les eaux du marais nous permettent de proposer un schéma de contribution des différentes masses d'eau.

- P4-1 et P4-2 sont alimentés par les eaux de rivière. En effet, P4 est situé entre le Négron et le drain qui a un niveau inférieur ; ces deux niveaux sont donc alimentés par des écoulements latéraux des eaux de rivière vers le drain.
- Une nappe de composition chimique différente des eaux de rivière alimente le piézomètre P2 caractérisé par une conductivité élevée. Cette nappe alimente le piézomètre P3 en profondeur et passe sous le drain principal pour approvisionner P4-3. La conductivité mesurée en P4-3 varie significativement en fonction des précipitations. Cette nappe peut provenir des coteaux turoniens, alimente P2 et le marais au niveau de P3 et P4-3 par écoulements latéraux.
- Les piézomètres P1, P5, P6 et P7(BE) sont sans doute alimentés par la nappe d'accompagnement du Négron (nappe alluviale) : cette nappe est plus chargée que le Négron. Par contre, en hautes eaux, P7 est essentiellement alimenté par les eaux de rivière (Négron et/ou Quincampoix). La nappe alluviale alimente sans doute P3 en surface car la conductivité augmente avec la profondeur.

Le 28/04/00, les piézomètres P3 et P7 en surface (niveaux 1 et 2) ont une réponse rapide par rapport à la crue.

Afin de visualiser ces différentes alimentations, sur chaque graphique présenté ci-après, nous représenterons la moyenne mesurée en P2 et dans le Négron. De plus, en P1 et P7 situés respectivement à la confluence du Chavenay et du Quincampoix, nous reporterons la moyenne mesurée par **Oubelkasse (1998)** pendant la période 94-96 si elle est différente du Négron.

### III.2.1.3. Température

La température moyenne des eaux traversant le marais est de 12,2°C et sont comprises entre 5,1 et 20,9°C. Les températures les plus faibles sont mesurées en hiver avec peu de variations entre les trois profondeurs et les plus élevées en été avec des températures plus chaudes en surface qu'en profondeur. La température des eaux du marais n'est donc influencée par la température de l'air que pour le niveau supérieur (niveau 1).

### III.2.1.4. Eléments majeurs

#### III.2.1.4.1. Ions calcium

Le calcium est le cation dominant et représente plus de 80% de la somme des charges apportées par les cations. Les évolutions spatiales et temporelles de la teneur en calcium ont globalement les mêmes comportements que la conductivité attribuée à la dominance du calcium (figure III-21).

Globalement, en fonction de l'alimentation en eau du piézomètre, trois types de comportement sont distingués.

- Pour P2, P3 en profondeur, et P4-3, les teneurs en calcium sont élevées et généralement supérieures à la moyenne mesurée en P2 qui est de 6,85 mM. La teneur élevée en  $\text{Ca}^{2+}$  est sans doute une caractéristique de la nappe latérale provenant des coteaux turoniens.
- Au niveau de P4-1, P4-2 et P7 en hautes eaux, les concentrations sont proches de celles mesurées dans les eaux du Négron (3,73 mM).
- Pour P1, P5, P6 et P7 en basses eaux, nous mesurons des concentrations intermédiaires caractérisant la nappe alluviale.

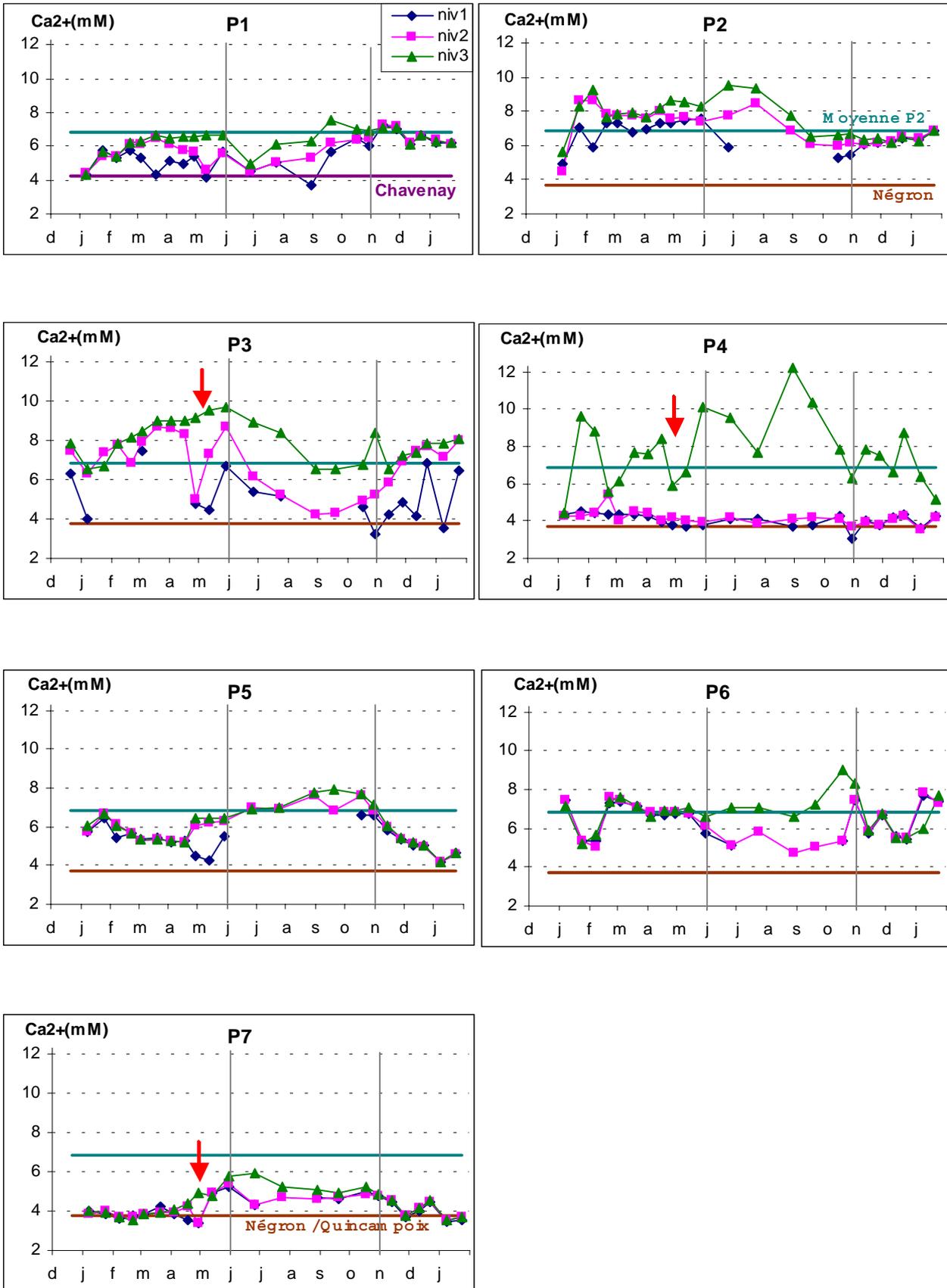
#### III.2.1.4.2. Ions magnésium et sulfate

En étudiant les évolutions spatiales de la concentration en magnésium et sulfate, nous distinguons trois types de comportements (figures III-22, III-23).

- Pour P2, P3 et P4-3, les concentrations en  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  sont élevées et proches de la moyenne mesurée en P2 qui est de 1,21 mM en  $\text{Mg}^{2+}$  et 3,70 mM en  $\text{SO}_4^{2-}$ . Le magnésium représente entre 10 et 15 % de la somme des charges apportées par les cations et le sulfate entre 40 et 50 % de la somme des charges anioniques. Le sulfate est majoritaire en P2-2, P2-3 entre le 07/01/00 et le 19/09/00, en P3-3 généralement en période de hautes eaux et en P4-3 pendant la période étudiée.

Les dynamiques spatiales et temporelles des concentrations en  $\text{SO}_4^{2-}$  suivent celles de la conductivité, des teneurs en  $\text{Ca}^{2+}$ . Les évolutions temporelles de la teneur en  $\text{Mg}^{2+}$  suivent celles de la conductivité et du calcium mais les évolutions spatiales entre ces trois piézomètres sont différentes. En effet, les concentrations en  $\text{Mg}^{2+}$  sont plus faibles en P3 et P4-3 que la moyenne calculée en P2. Soit les teneurs en  $\text{Mg}^{2+}$  sont diluées par les eaux en surface (niveaux 1 et 2) qui sont moins chargées en magnésium par effet de diffusion, soit  $\text{Mg}^{2+}$  s'insère dans le réseau de la calcite qui précipite.

- Pour les piézomètres P1, P4 (P4-1, P4-2) et P7, les teneurs sont comprises entre 0,15 et 0,50 mM en  $\text{Mg}^{2+}$ , et entre 0,05 et 1,50 mM en  $\text{SO}_4^{2-}$ . Elles sont proches des teneurs mesurées dans les eaux de rivières et sont assez stables pendant la période étudiée. Le magnésium représente en moyenne entre 5 et 10 % de la somme des charges apportées par les cations et le sulfate entre 10 et 15 % de la somme des charges anioniques.



**Figure III-21:** Evolution de la teneur en calcium en mM dans les eaux du marais entre décembre 1999 et janvier 2001.

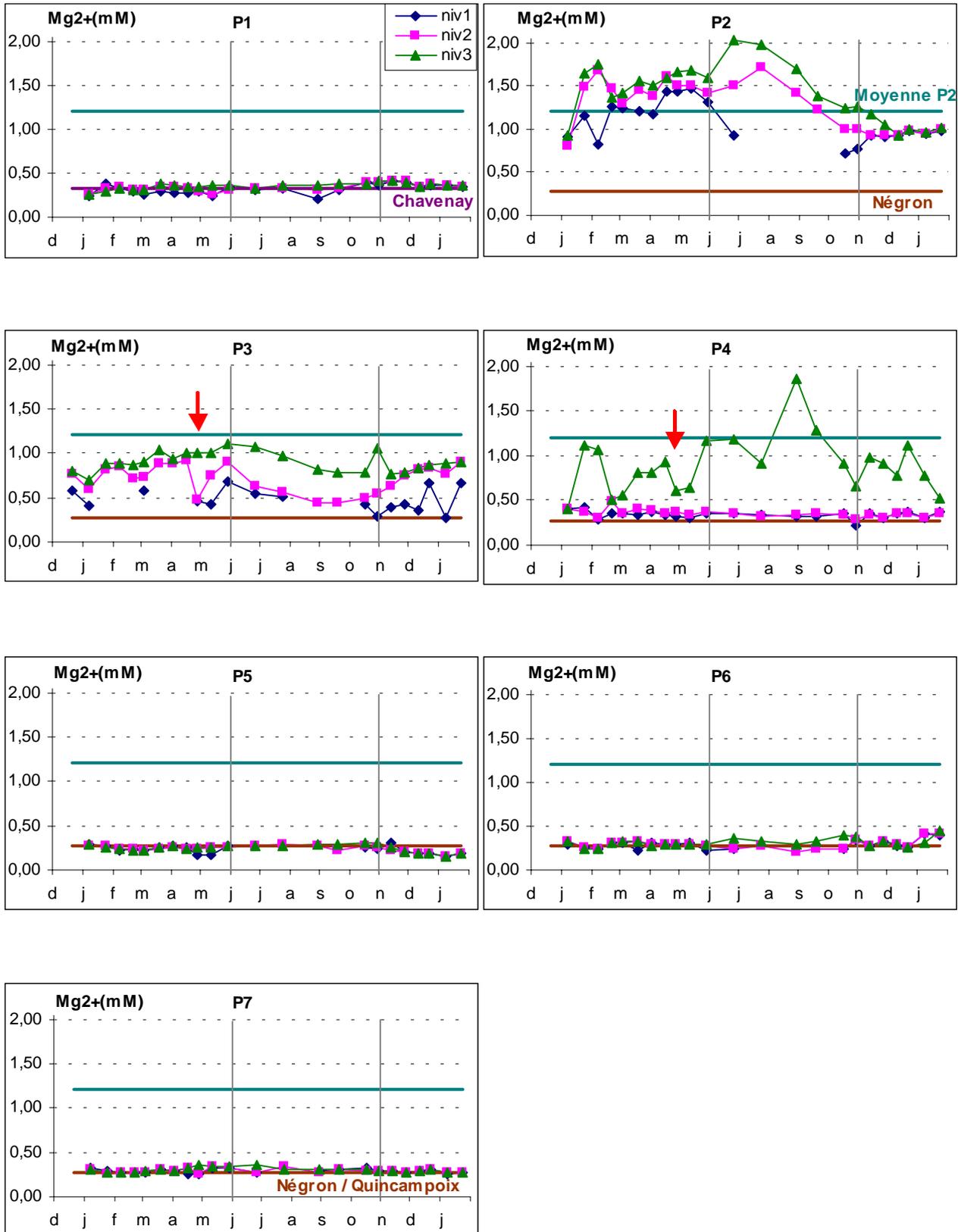
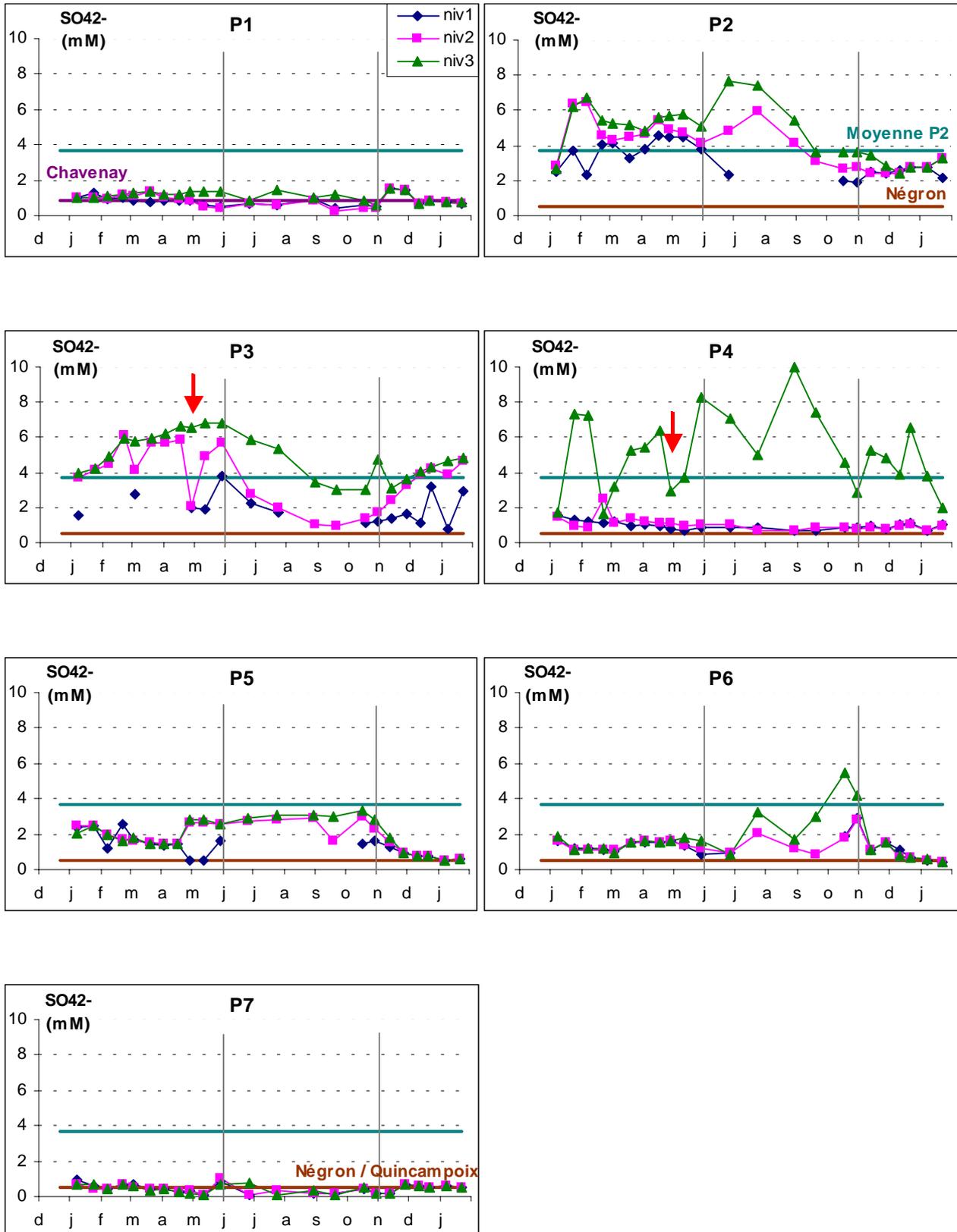


Figure III-22 : Evolution de la concentration en magnésium en mM dans les eaux du marais entre décembre 1999 et janvier 2001.



**Figure III-23** : Evolution de la concentration en sulfate en mM dans les eaux du marais entre janvier 2000 et janvier 2001.

Cependant au niveau de P7, les teneurs en  $\text{SO}_4^{2-}$  sont plus faibles que celles mesurées dans les eaux de rivière surtout en période de basses eaux. Une partie du sulfate peut se réduire en sulfure en conditions réductrices.

□ Pour P5 et P6, les concentrations en  $\text{Mg}^{2+}$  sont assez stables et proches de celles mesurées dans les eaux de rivière. Par contre, nous observons des variations saisonnières pour le sulfate.

En effet, en P5 les teneurs en  $\text{SO}_4^{2-}$  varient entre 0,48 et 3,32 mM et représente en moyenne 26% de la somme des charges anioniques. Globalement, les trois niveaux sont confondus du 07/01/00 au 17/04/00 et leurs concentrations diminuent de 2,50 à 1,45 mM en moyenne. Puis le signal de P5-1 diminue tandis que ceux de P5-2 et P5-3 augmentent pour se stabiliser à 3,30 mM jusqu'à la fin de l'été. Elles diminuent ensuite en période de hautes eaux à environ 0,50 mM.

Pour P6, les concentrations en  $\text{SO}_4^{2-}$  sont comprises entre 0,45 et 5,50 mM et représente en moyenne 19% de la somme des charges anioniques. En période de hautes eaux, les trois niveaux sont confondus et les teneurs légèrement plus élevées que celles mesurées dans le Négron. A partir du 12/05/00, les signaux de P6-1 et P6-2 sont plus faibles que celui de P6-3. Les trois signaux diminuent jusqu'au 26/06/00, augmentent le 24/07/00, diminuent le 29/08/00 et augmentent le 17/10/00 pour atteindre des valeurs élevées.

Les ions sulfate peuvent provenir d'une nappe plus chargée en sulfate (nappe profonde), de l'altération des minéraux sulfurés, sulfatés, des composés organiques soufrés et de la dégradation de la matière organique contenue dans les sédiments du marais.

Ainsi, les teneurs élevées en ions magnésium et sulfate caractérisent la nappe latérale venant des coteaux turoniens. Par contre la nappe alluviale n'est pas différenciée des eaux de rivière par comparaison avec les concentrations en  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Au niveau des piézomètres P5 et P6, nous observons des concentrations assez élevées en ions sulfate.

#### III.2.1.4.3. Ions hydrogencarbonate

Les concentrations en  $\text{HCO}_3^-$  sont globalement plus élevées dans les eaux du marais que dans le Négron (figure III-24). Les ions  $\text{HCO}_3^-$  peuvent provenir de l'altération des minéraux carbonatés contenus dans les roches et sols, du pompage du  $\text{CO}_2$  atmosphérique lors de l'altération des minéraux silicatés, de la dégradation de la matière organique des sédiments du marais et des particules en suspension dans la rivière.

Les ions  $\text{HCO}_3^-$  sont majoritaires en P1, P3-1, P4-1, P4-2, P5, P6 et P7 et représentent en moyenne 70% de la somme des charges apportées par les anions. Par contre, en P2, P3-2,

P3-3, P4-3 et P6 (octobre),  $\text{HCO}_3^-$  est généralement le deuxième anion le plus abondant après les ions sulfate et représente environ 45% de la somme des charges anioniques.

Les teneurs en  $\text{HCO}_3^-$  au niveau des piézomètres essentiellement alimentés par la nappe latérale sont assez stables et proches de la moyenne calculée en P2 (8,3 mM). Pour P4-3, en période de hautes eaux, elles sont plus faibles, sans doute dues à un mélange par effet de diffusion avec les niveaux supérieurs moins concentrées en  $\text{HCO}_3^-$ .

Pour les piézomètres essentiellement approvisionnés par la nappe alluviale et les eaux de rivière, nous observons des évolutions saisonnières de la teneur en ions  $\text{HCO}_3^-$ .

□ Pour P1, les concentrations en  $\text{HCO}_3^-$  varient entre 5,9 et 12,7 mM. En périodes de recharge et de hautes eaux, elles sont assez élevées et proches pour les trois niveaux. Au printemps, elles augmentent à 11 mM environ en P1-2 et P1-3 tandis que celles mesurées en P1-1 sont assez stables et proches de 8 mM. Puis les signaux des trois niveaux diminuent le 26/06/00 à environ 7 mM pour augmenter jusqu'au 19/09/00 avec un pic négatif en P1-1 le 29/08/00. Les trois signaux se stabilisent ensuite à 11 mM en moyenne et sont confondus jusque fin janvier 2001.

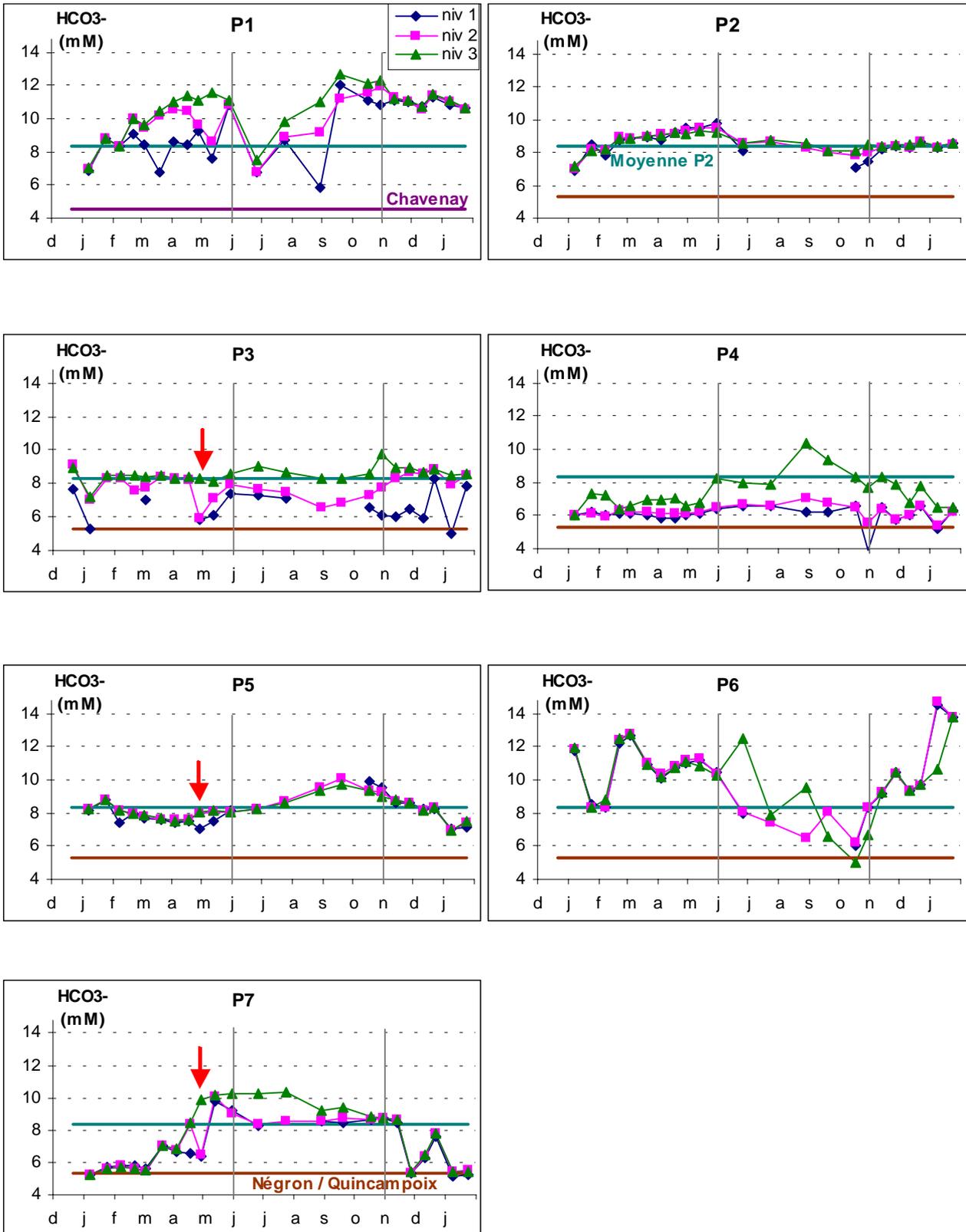
□ Les concentrations en  $\text{HCO}_3^-$  mesurées en P4-1 et P4-2 sont légèrement plus élevées que dans le Négron. Elles sont assez stables pendant la période étudiée et sont en moyenne égales à 6,2 mM.

□ Pour P5, les teneurs varient entre 6,9 et 10,1 mM. Les signaux des trois niveaux sont confondus au cours de la période étudiée. Elles sont plus faibles en période de hautes eaux et augmentent à l'étiage : respectivement, elles sont en moyenne égales à 8,0 et à 9,3 mM.

□ Au niveau de P6, les concentrations en  $\text{HCO}_3^-$  varient significativement et sont comprises entre 5,0 et 14,8 mM. En période de hautes eaux, les concentrations sont confondues pour les trois niveaux et sont élevées. A l'étiage, le signal de P6-2 est globalement plus faible que celui de P6-3 et les teneurs diminuent de 10,3 à 5,7 mM environ.

□ Les teneurs en  $\text{HCO}_3^-$  en P7 sont comprises entre 5,2 et 10,4 mM. Deux périodes distinctes sont observées : les périodes de hautes eaux où les trois niveaux sont confondus et les teneurs en  $\text{HCO}_3^-$  sont proches de celles mesurées dans le Négron ; les périodes de printemps et d'été où les concentrations sont élevées avec des signaux en P7-1 et P7-2 plus faibles que celui de P7-3.

Ainsi, pour les piézomètres essentiellement alimentés par la nappe alluviale, nous observons des variations spatiales et saisonnières des teneurs en  $\text{HCO}_3^-$ . En P1 et P6, les concentrations sont plus élevées en période de hautes eaux qu'à l'étiage et inversement pour P5 et P7. En P1 et P6, les ions  $\text{HCO}_3^-$  peuvent précipiter à l'étiage sous forme de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), de dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), de sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ), etc....



**Figure III-24 :** Evolution de la concentration en bicarbonate en mM dans les eaux du marais entre décembre 1999 et janvier 2001.

#### III.2.1.4.4. Ions sodium et chlorure

Le sodium représente en moyenne 7% de la somme des charges cationiques et le chlorure 10% de la somme des charges anioniques. Les évolutions spatiales et temporelles de la teneur en ions sodium et chlorure sont présentées figures III-25 et III-26. En P6, l'axe des ordonnées des teneurs en  $\text{Cl}^-$  n'a pas la même échelle que les autres piézomètres.

Nous constatons trois types de comportement différents.

□ Des concentrations élevées en  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  par rapport au Négron sont mesurées en P2, P3 et P4-3. Les évolutions spatiales et temporelles sont proches de celles observées pour la conductivité et les teneurs en calcium. Les teneurs sont proches des concentrations moyennes mesurées en P2 qui sont de 1,13 mM en  $\text{Na}^+$  et 1,58 mM  $\text{Cl}^-$ . Ce qui indique que les teneurs élevées en ions sodium et chlorure caractérisent aussi la nappe latérale provenant des coteaux turoniens.

□ Pour P1, P4 (P4-1, P4-2), P5 et P7, nous mesurons des concentrations proches de celles des eaux de rivière. Globalement, nous ne distinguons pas de distribution verticale car  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  ne sont pas essentiels à la croissance des plantes.

Pour P1, les concentrations en  $\text{Cl}^-$  varient entre celles mesurées dans le Négron et le Chavenay. Globalement, les trois niveaux se suivent sauf en surface où les concentrations en  $\text{Cl}^-$  plus faibles sont attribuées à une dilution avec les eaux de pluies. Aussi, nous pouvons penser que le Chavenay alimente P1 une partie de l'année.

En P5, les teneurs en  $\text{Na}^+$  sont en moyenne égales à 0,58 mM en  $\text{Na}^+$  et à 1,00 mM en  $\text{Cl}^-$ . Elles sont légèrement inférieures à celle mesurées dans les eaux du Négron. Ces deux éléments sont soit dilués avec une nappe moins concentrée en  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  (nappe profonde), soit ils sont adsorbés sur les argiles, les tourbes.

En P7, en avril, les concentrations sont plus faibles que celles mesurées dans les eaux de rivière attribuées à une dilution avec les eaux de ruissellement. Par contre en octobre, nous observons une augmentation des concentrations de ces deux éléments sans doute due à un apport anthropique (fertilisants).

□ En P6, les concentrations sont élevées et comprises entre 0,71 et 2,07 mM en  $\text{Na}^+$  et entre 1,29 et 5,09 mM en  $\text{Cl}^-$ . Les concentrations de ces deux éléments sont stables jusqu'au 29/08/00. Puis nous observons une forte augmentation de leurs teneurs pour les trois niveaux avec une valeur maximale le 17/10/00 en P6-3 et le 30/10/00 en P6-1, P6-2. Ensuite elles diminuent mais restent assez élevées. Ces deux éléments peuvent provenir soit d'une nappe chargée en  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , soit de la décomposition de la végétation.

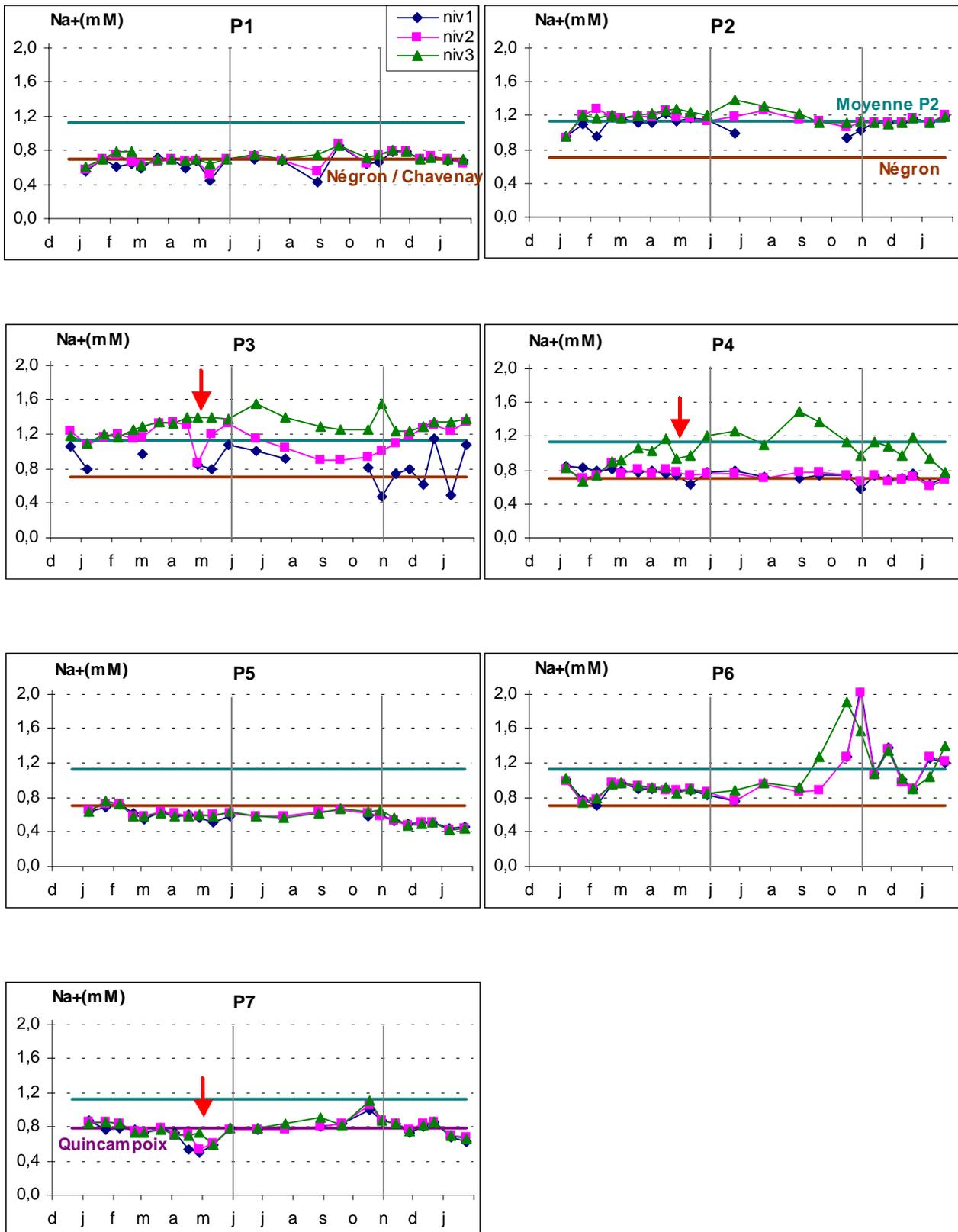
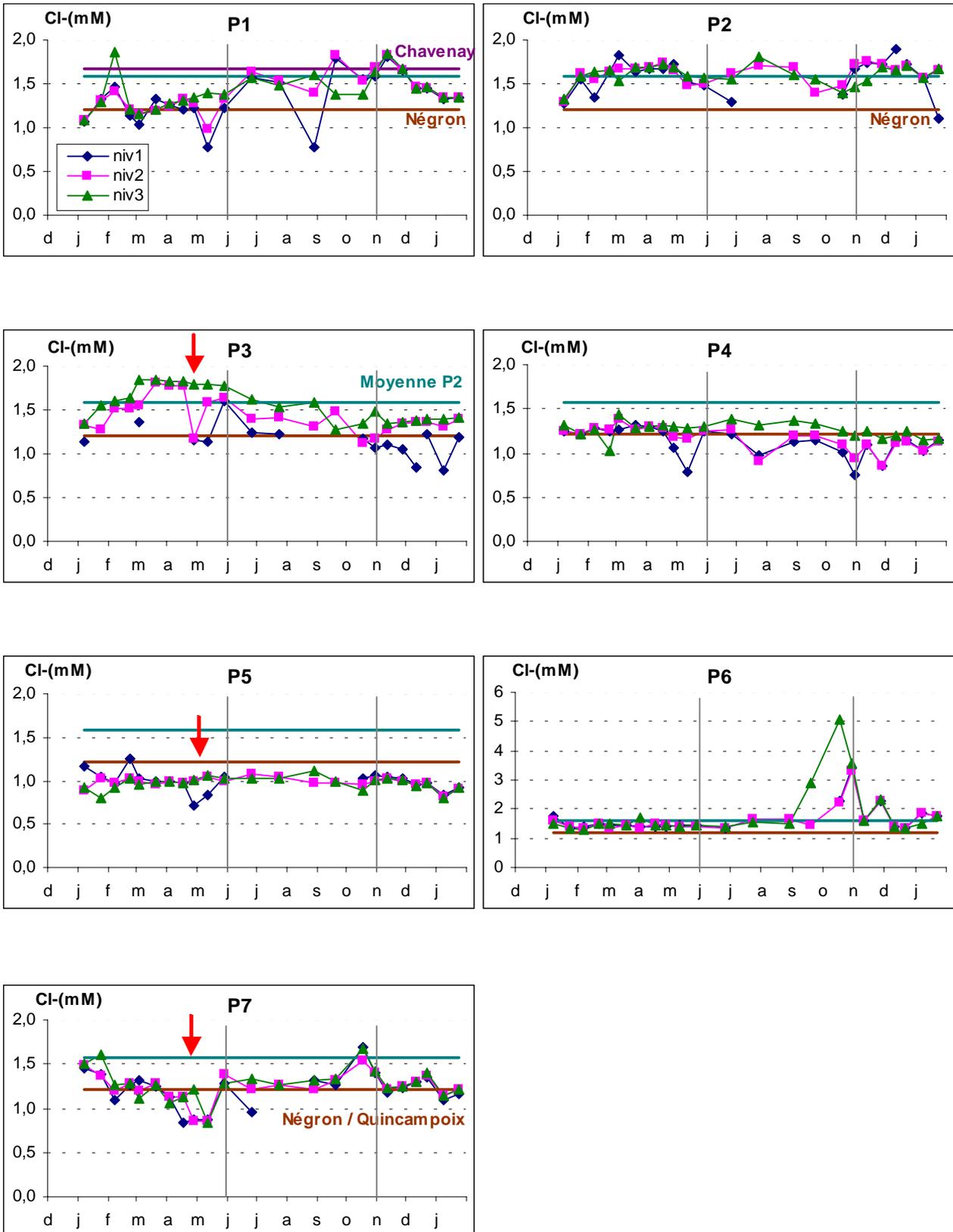


Figure III-25 : Evolution de la concentration en sodium en mM dans les eaux du marais entre décembre 1999 et janvier 2001.



**Figure III-26 :** Evolution de la concentration en chlorure en mM dans les eaux du marais entre janvier 2000 et janvier 2001.

Ainsi nous observons des variations spatiales des concentrations en sodium et chlorure. La nappe latérale provenant des coteaux turoniens est caractérisée par des concentrations élevées de ces deux éléments. Par contre, la nappe alluviale ne se distingue pas des eaux de rivière. En P6, les teneurs sont un peu plus élevées que dans le Négron et sont assez stables sauf en octobre, novembre, où de fortes concentrations sont mesurées pour les trois niveaux. Ces teneurs élevées pourraient être attribuées à une contribution d'une nappe riche en  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  (nappe profonde).

#### **III.2.1.4.5. Conclusions**

En résumé, nous pouvons dire que le marais est alimenté par deux nappes de composition chimique différentes en plus des eaux de rivière. La nappe latérale venant des coteaux turoniens caractérisée par des concentrations élevées en  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , et la nappe alluviale caractérisée par des concentrations assez élevées en calcium par rapport au Négron. Par contre, la nappe alluviale ne se distingue pas des eaux de rivière pour les ions  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .

#### **III.2.1.5. Nutriments**

##### **III.2.1.5.1. Nitrate**

Les évolutions du pH dans les eaux naturelles résultent essentiellement de l'activité biologique et d'une augmentation de la teneur en  $\text{CO}_2$ . Aussi, nous présentons simultanément les évolutions du pH et des teneurs en nitrate.

Généralement, la présence de nitrate n'est pas détectée dans les eaux du marais sauf en P4 et P7 (figure III-27). Cependant, lorsque les précipitations sont importantes, une faible quantité en nitrate peut être détectée dans le marais essentiellement en période de hautes eaux.

En P4-1 et P4-2, nous observons la présence de nitrate lorsque les vitesses d'écoulement du Négron vers le drain sont assez élevées en période de hautes eaux mais les concentrations sont plus faibles que dans le Négron.

Pour P7, du nitrate est détecté en hiver et est consommé au printemps et en été.

Les eaux du marais sont légèrement acides. Le pH est en moyenne égal à 6,80 et est compris entre 6,16 et 8,11 (figure III-28). Globalement, les pH mesurés sont plus élevés en période de hautes eaux qu'à l'étiage et plus faibles que ceux mesurés dans le Négron. Les variations temporelles du pH sont assez faibles et inférieures à 11% excepté pour le piézomètre P7 où les variations sont de 30, 19 et 16 % respectivement pour P7-1, P7-2 et P7-3.

Au niveau de P7, le pH varie entre 6,2 et 8,0 avec des différences significatives entre les périodes de hautes et basses eaux attribuées à une alimentation en eau différente à ces deux périodes. En haute eaux, il est essentiellement alimenté par les eaux de rivière et à l'étiage par la nappe alluviale qui a un pH légèrement plus acide.

L'acidification peut résulter de nombreux processus physico-chimiques et biologiques tels que la réduction bio-induite de l'azote, la dégradation de la MO. Au cours de la dégradation de la MO, la consommation d'oxygène peut produire du CO<sub>2</sub> et ainsi acidifier le milieu.

Dans les eaux du marais, le nitrate est donc consommé et les ions H<sup>+</sup> sont libérés en solution. Nous pouvons avoir les processus suivants :

- dilution avec une nappe peu concentrée en nitrate (nappe profonde) et légèrement acide ;
- consommation du nitrate par la végétation ;
- réduction du nitrate en azote gazeux (dénitrification) ;
- réduction dissimilative du nitrate en ions ammonium (DNRA).

Les trois derniers processus libèrent des ions H<sup>+</sup> en solution.

#### **III.2.1.5.2. Potassium**

Le potassium représente moins de 1% de la somme des charges apportées par les cations dans les eaux du marais. Les variations spatiales des teneurs en K<sup>+</sup> sont assez élevées (figure III-29). Le graphique présentant les évolutions en K<sup>+</sup> dans les eaux arrivant en P1 n'a pas la même échelle des ordonnées que les autres piézomètres.

Pour P1, les évolutions temporelles varient de façon significative. Les concentrations sont assez élevées et comprises entre 48 et 456 µM. En période de hautes eaux, les trois niveaux sont confondus, les teneurs en K<sup>+</sup> sont assez stables et proches de celles mesurées dans le Négron sauf au printemps où elles sont plus faibles. Le potassium est assimilé par la végétation. A l'étiage, elles augmentent significativement avec une baisse de la concentration en potassium avec la profondeur (un pic négatif est observé le 19/09/00 pour les trois niveaux). Le potassium est enrichi en surface car il est lié à la végétation et est libéré en solution par décomposition de la litière.

En P2, les concentrations en K<sup>+</sup> augmentent avec la profondeur et sont comprises entre 25 et 169 µM. Elles sont plus faibles en période de hautes eaux qu'à l'étiage et sont assez élevées par rapport aux autres piézomètres (sauf P1).

Ces deux piézomètres sont situés dans des peupleraies et les teneurs en potassium sont plus élevées à l'étiage qu'en hautes eaux indiquant qu'ils proviennent sans doute de la décomposition des feuilles de peupliers.

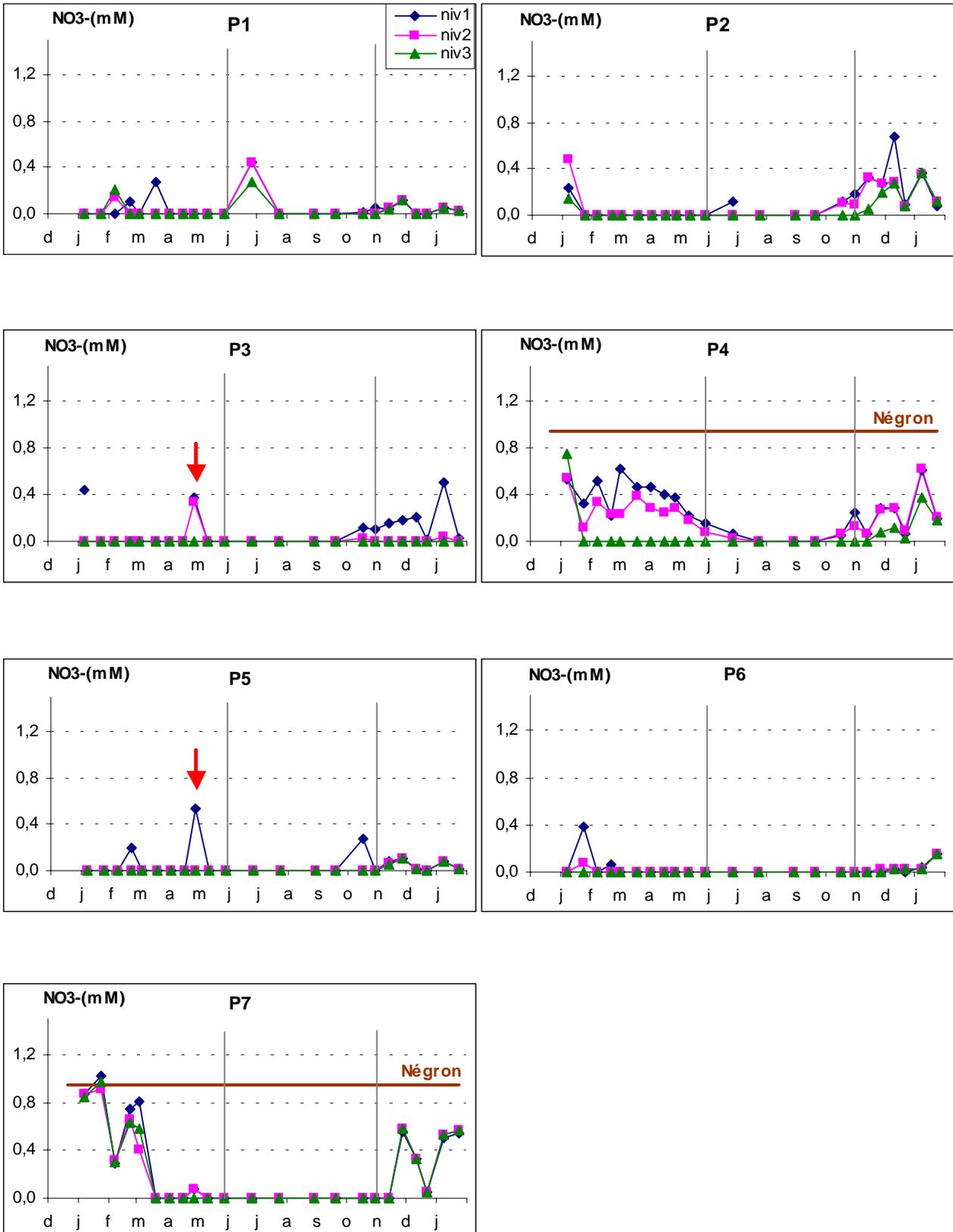
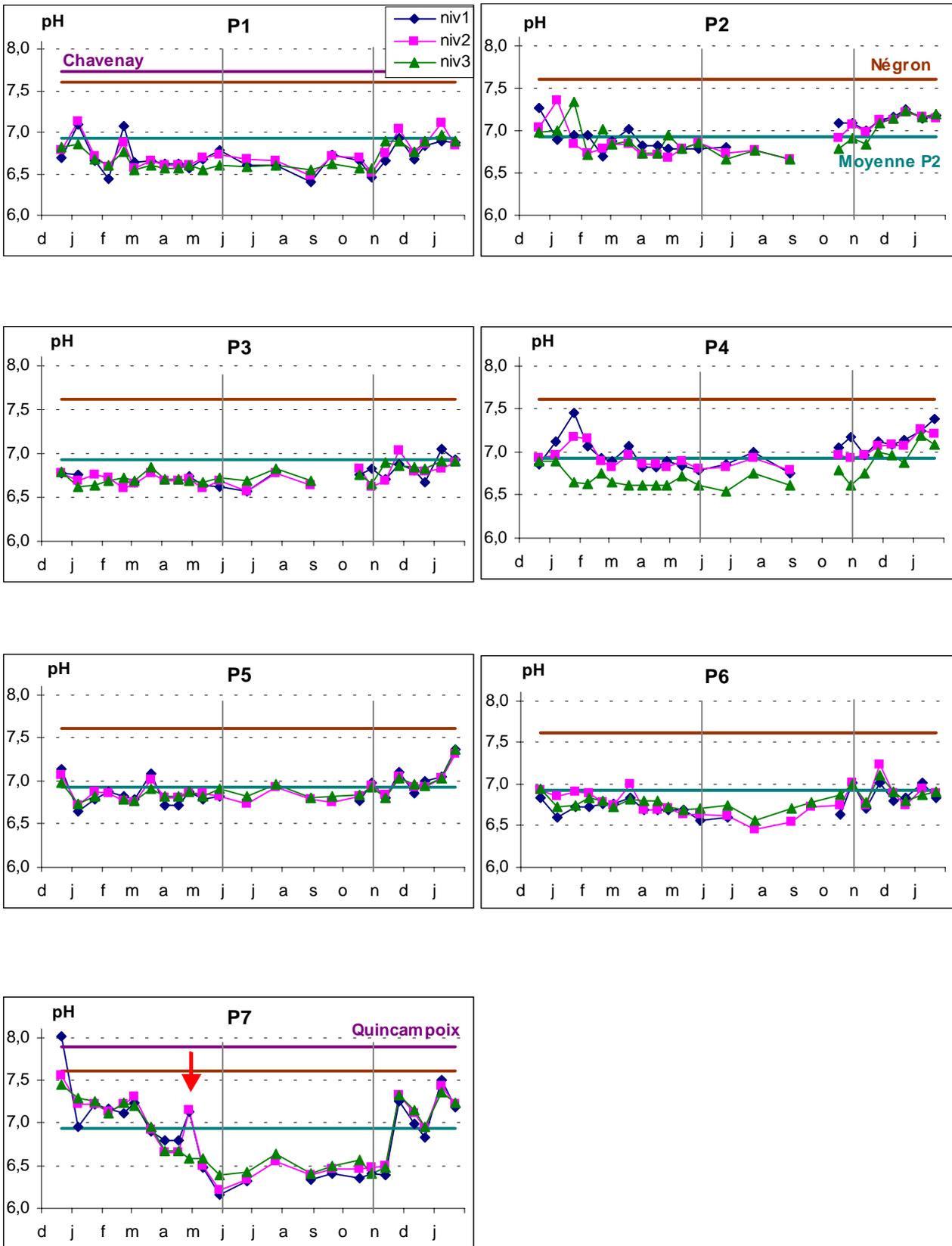


Figure III-27 : Evolution de la concentration en nitrate en mM dans les eaux du marais entre janvier 2000 et janvier 2001.



**Figure III-28** : Evolution du pH dans les eaux du marais entre décembre 1999 et janvier 2001.

Les concentrations en potassium mesurées en P3, P4, P5 et P6 sont faibles par rapport à celles mesurées dans le Négron et assez stables pendant la période étudiée. Au niveau de P5 et P6, les teneurs maximales détectées sont respectivement de 20 et 38  $\mu\text{M}$ .

Au niveau de P7, les trois niveaux sont confondus et les concentrations sont comprises entre 16 et 112  $\mu\text{M}$ . Les évolutions temporelles montrent des variations saisonnières. En début de période de hautes eaux, les concentrations sont stables et proches de celles mesurées dans le Négron. Au printemps et en été, nous détectons de faibles teneurs en  $\text{K}^+$ , inférieures à 50  $\mu\text{M}$ . Il est sans doute assimilé par la végétation.

Dans le marais, le potassium peut être lié à la végétation (assimilation et décomposition de la matière organique), lié à des processus d'échange d'ions sur les minéraux argileux et/ou complexé avec la matière organique contenue dans le marais.

### III.2.1.5.3. Phosphore

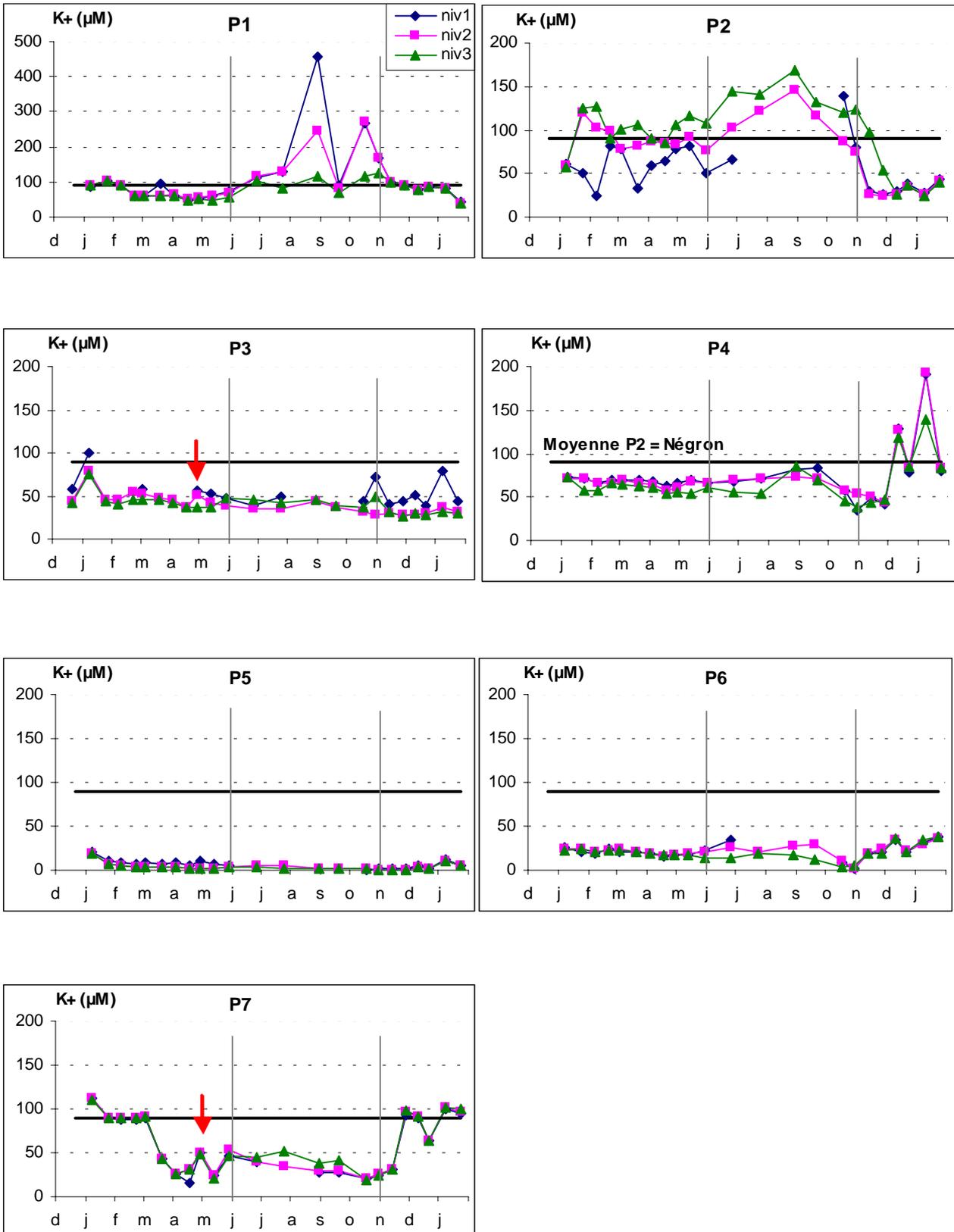
Les évolutions temporelles et spatiales de la concentration en phosphore dissous varient de façon significative (figure III-30). Généralement, les concentrations en orthophosphate dissous mesurées dans le marais sont plus élevées que dans le Négron où la concentration moyenne est égale à 1,37  $\mu\text{M}$ .

En P1, les concentrations en orthophosphate dissous varie de façon significative entre la limite de détection et 33  $\mu\text{M}$ . En début de hautes eaux, les teneurs sont faibles, par contre au printemps et à l'été, elles augmentent (sauf le 26/06/00). Les trois niveaux se distinguent et les concentrations en  $\Sigma\text{PO}_4$  augmentent avec la profondeur. La présence de phosphore particulaire est détectée avec généralement des concentrations plus élevées en hautes eaux qu'à l'été (figure III-31).

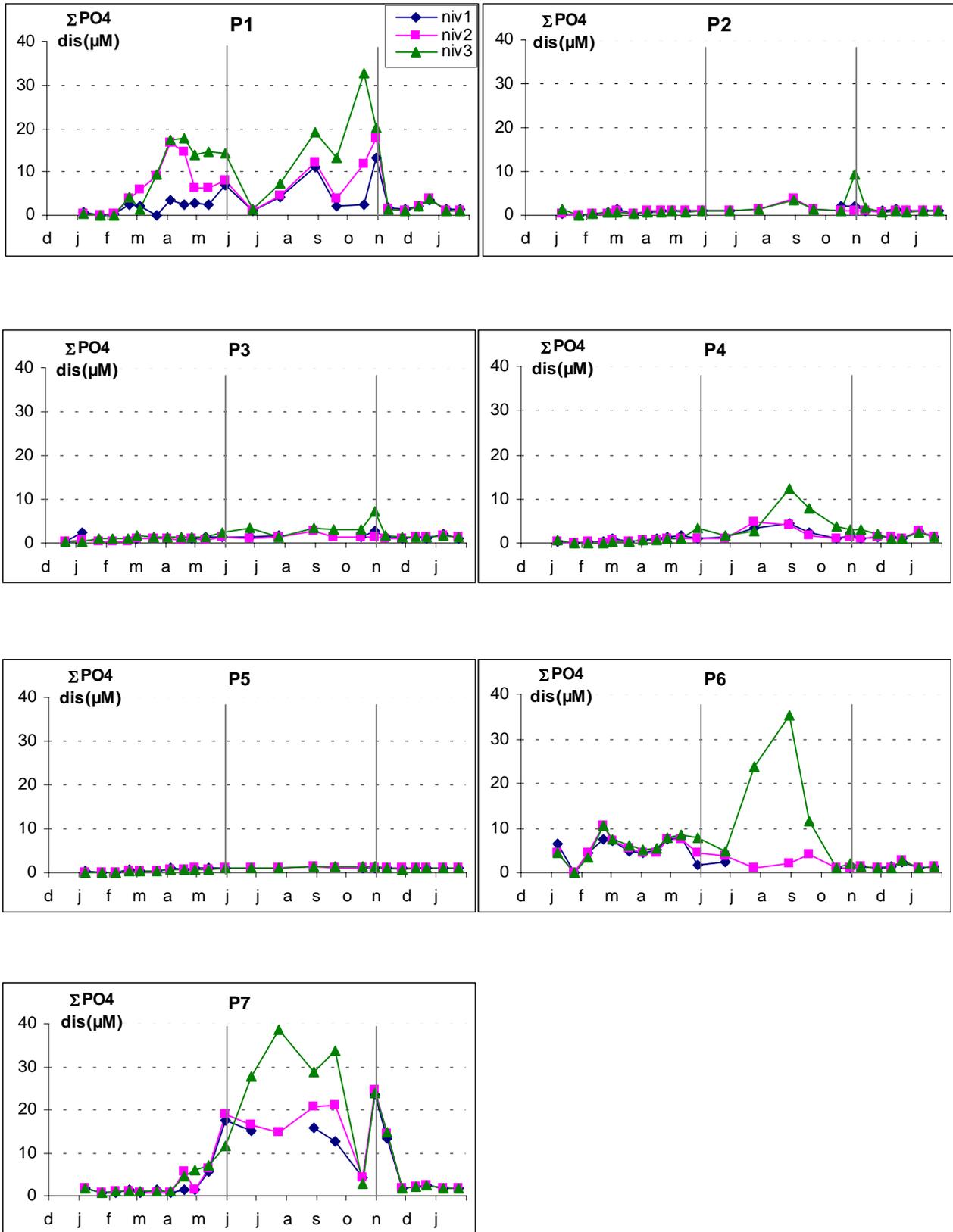
Au niveau de P2, P3 et P4, les concentrations en  $\Sigma\text{PO}_4$  dissous sont faibles, inférieures à 9, 7 et 12  $\mu\text{M}$  respectivement. Elles ont tendance à être plus élevées en basses eaux. Nous détectons la présence de phosphore particulaire en P2 en hautes eaux.

En P5, les teneurs en  $\Sigma\text{PO}_4$  dissous et particulaire sont faibles et inférieures à 1,5  $\mu\text{M}$ . Elles sont stables pendant la période étudiée pour les trois niveaux.

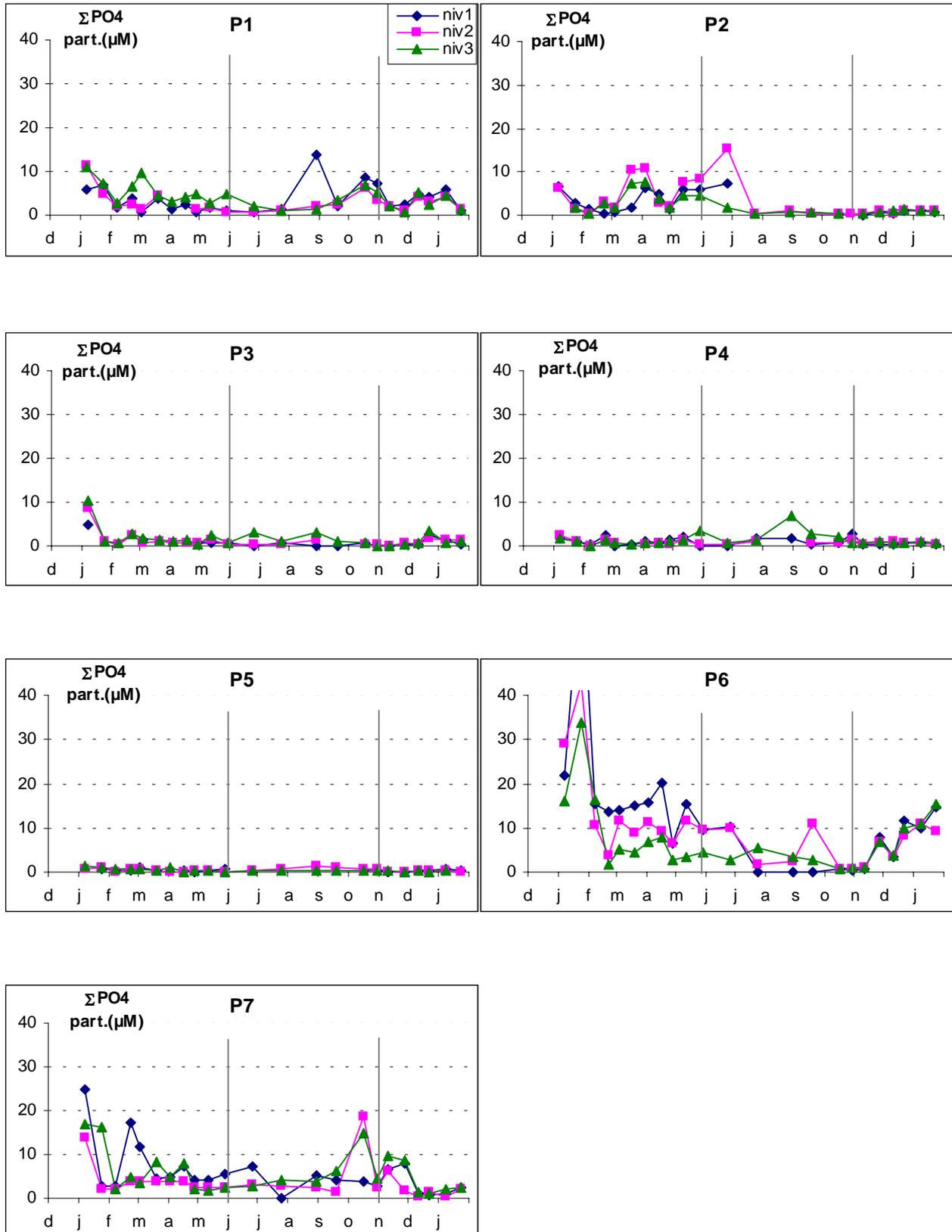
Pour P6, les concentrations en  $\Sigma\text{PO}_4$  dissous sont élevées et ont pour valeur maximale 35  $\mu\text{M}$ . En hautes eaux, les trois niveaux sont confondus. Au printemps, les concentrations en phosphore dissous sont assez élevées. A l'été, les concentrations diminuent pour les niveaux P6-1 et P6-2, et augmentent brusquement pour P6-3. Les concentrations en phosphore particulaire sont assez élevées en période de hautes eaux.



**Figure III-29 :** Evolution de la concentration en potassium en µM dans les eaux du marais entre janvier 2000 et janvier 2001.



**Figure III-30 :** Evolution de la concentration en orthophosphate dissous en  $\mu M$  dans les eaux du marais entre janvier 2000 et janvier 2001.



**Figure III-31 :** Evolution de la concentration en orthophosphate particulaire en  $\mu M$  dans les eaux du marais entre janvier 2000 et janvier 2001.

En P7, les concentrations en  $\Sigma\text{PO}_4$  dissous varient de façon significative et sont comprises entre 0,6 et 39  $\mu\text{M}$ . En hautes eaux, elles sont faibles pour les trois niveaux. A partir de la mi-avril, elles augmentent : en P7-1 et P7-2, elles varient entre 14 et 21  $\mu\text{M}$  tandis que le signal de P7-3 augmente à 39  $\mu\text{M}$ . Les concentrations en phosphore particulaire sont assez élevées en périodes de recharge des nappes et au début de hautes eaux.

Au printemps (en P1, P6) et à l'été, le phosphore est mis en solution : il est soit désorbé des particules solides, soit il est mis en solution par dissolution de l'hydroxyapatite, des oxyhydroxydes de fer qui ont une forte affinité pour le phosphore.

En P1 et P7, les teneurs en phosphore dissous diminuent en s'approchant de la surface du sol. Le phosphore dissous est sans doute diffusé du fond vers la surface et/ou assimilé par la végétation.

En début de période de hautes eaux, nous détectons généralement la présence de phosphore particulaire. Le phosphore est immobilisé en période de basses eaux, et est remis en suspension lorsque les écoulements sont plus dynamiques.

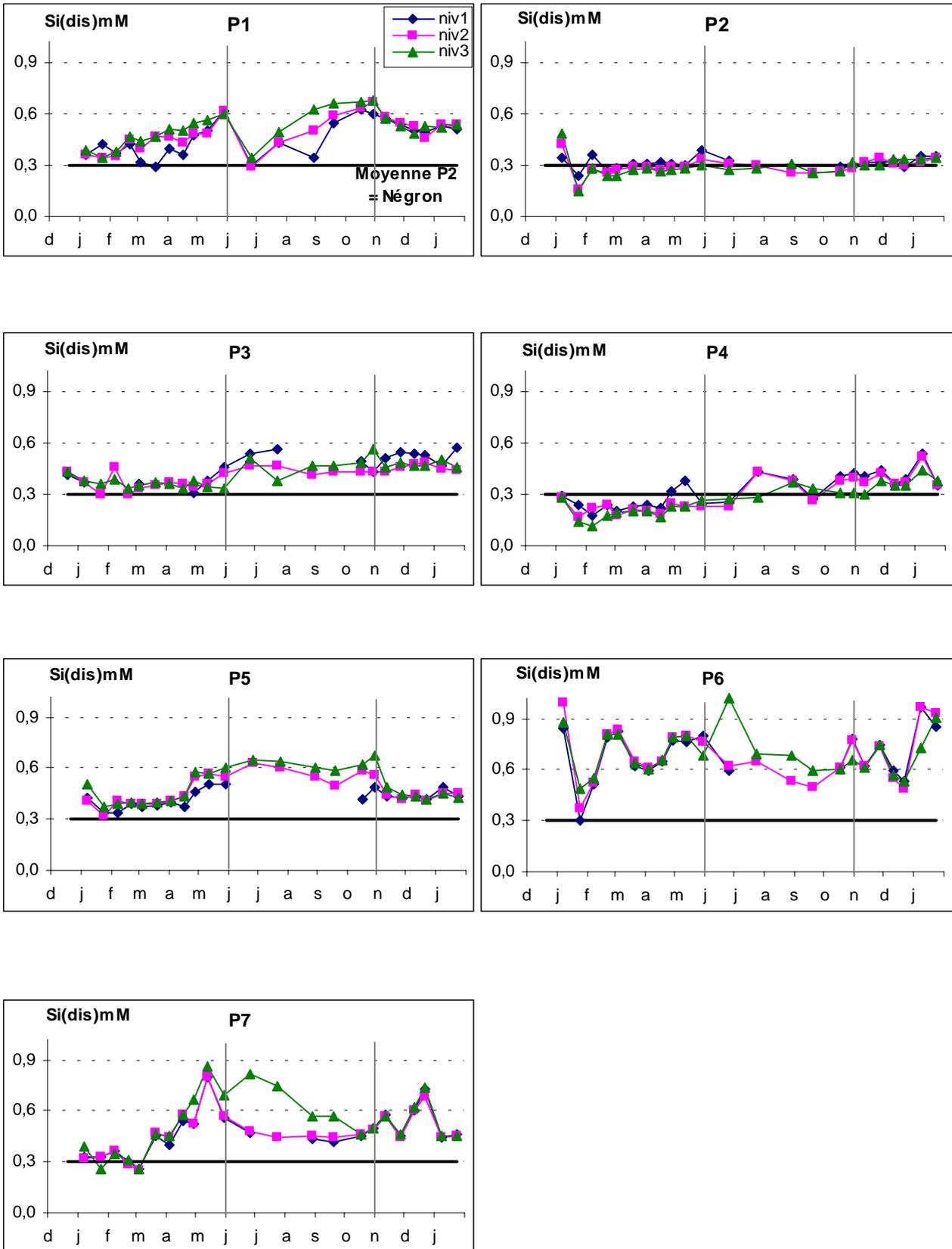
#### III.2.1.5.4. Silicium

Les évolutions spatiales et temporelles de la concentration en silice dissoute dans les eaux du marais sont présentées figure III-32. Ces concentrations sont inférieures à la valeur correspondant à l'équilibre avec la silice amorphe qui ne peut pas précipiter. Les teneurs en silice particulaire ne sont pas présentées car elles sont faibles et varient peu en fonction du temps. Elles sont légèrement plus élevées en période de hautes eaux dues à une remise en suspension des particules.

En P2, les trois niveaux sont confondus et proches des signaux du Négron. Les concentrations sont assez stables pendant la période étudiée et sont en moyenne égales à 0,31 mM. Au niveau de P3 et P4-3, les concentrations en silice dissoute sont globalement plus élevées et sont comprises entre 0,12 et 0,57 mM. La nappe latérale provenant des coteaux turoniens a donc des teneurs proches en silice dissoute que le Négron. Les concentrations plus élevées en P3 qu'en P2 et dans le Négron peuvent être attribuées à la décomposition de diatomées libérant en solution de la silice dissoute.

Au niveau des piézomètres essentiellement alimentés par la nappe alluviale, les teneurs en silice dissoute sont généralement plus élevées que dans les eaux du Négron.

- En P1, les trois niveaux suivent les mêmes évolutions temporelles avec généralement une augmentation de la teneur en silice dissoute avec la profondeur. Elles varient entre 0,29 et 0,68 mM et sont plus élevées en hautes eaux qu'à l'été.
- En P4-1 et P4-2, les signaux sont proches de ceux détectés dans le Négron.



**Figure III-32** : Evolution de la concentration en silice dissoute en mM dans les eaux du marais entre janvier 2000 et janvier 2001.

- Au niveau de P5 et P7, les concentrations sont comprises entre 0,32 et 0,68 mM, et entre 0,25 et 0,86 mM. Nous observons deux périodes distinctes : en hautes eaux, elles sont proches de 0,40 mM, et à l'étiage, elles sont en moyenne égales à 0,60 mM.
- En P6, les concentrations sont élevées comparées aux autres piézomètres et sont comprises entre 0,30 et 1,02 mM. Les évolutions temporelles sont assez complexes. En période de hautes eaux, les trois niveaux sont confondus et à l'étiage, P6-3 a généralement un signal plus élevé que P6-2.

Ainsi, la nappe latérale n'est pas caractérisée par des concentrations élevées en silice dissoute et a des teneurs comparables à celles mesurées du Négron. Les eaux du marais sont plus chargées en silice dissoute que celles du Négron. La silice provient essentiellement de la dissolution de la silice amorphe, des diatomées et de l'altération des minéraux silicatés. D'après **Meybeck (1986)**, dans les roches sédimentaires carbonatées, la teneur en silice dissoute dépend essentiellement de la présence de silice amorphe.

#### **III.2.1.5.5. Conclusions**

La nappe latérale n'est pas caractérisée par des concentrations élevées en nutriments sauf en potassium à l'étiage. Les teneurs en phosphore dissous et en silice dissoute sont comparables à celles mesurées dans le Négron.

Les eaux du marais sont faiblement acides et le nitrate y est détecté en faible quantité. Ce qui indique que soit les eaux sont diluées avec une nappe peu chargée en nitrate et légèrement acide, soit le nitrate est assimilé par la végétation, soit il est réduit en azote gazeux ou en ammonium soit les trois derniers processus réunis contrôlent la distribution du nitrate en solution.

De plus, les résultats montrent que le potassium est essentiellement lié à la végétation (assimilation et décomposition de la litière) et peut aussi être échangé sur les minéraux argileux, complexé avec la matière organique.

Pour le phosphore, nous mesurons, généralement, de faibles quantités en hautes eaux et inversement à l'étiage. Ils sont libérés en solution soit par décomposition de la litière, soit par dissolution de phases solides (hydroxyapatite, calcite, oxyhydroxydes de fer, d'aluminium).

Les teneurs en silice dissoute sont légèrement plus élevées que dans les eaux du Négron ce qui est attribuable à la dissolution de la silice amorphe et des diatomées.

#### **III.2.1.6. Carbone organique dissous**

Dans les eaux du marais, nous avons mesuré le carbone organique dissous (COD) à un pas de temps mensuel à deux niveaux pour les piézomètres P1, P3, P5, P6 et P7, et à un niveau pour P2 et P4 essentiellement alimentés par les eaux de surface.

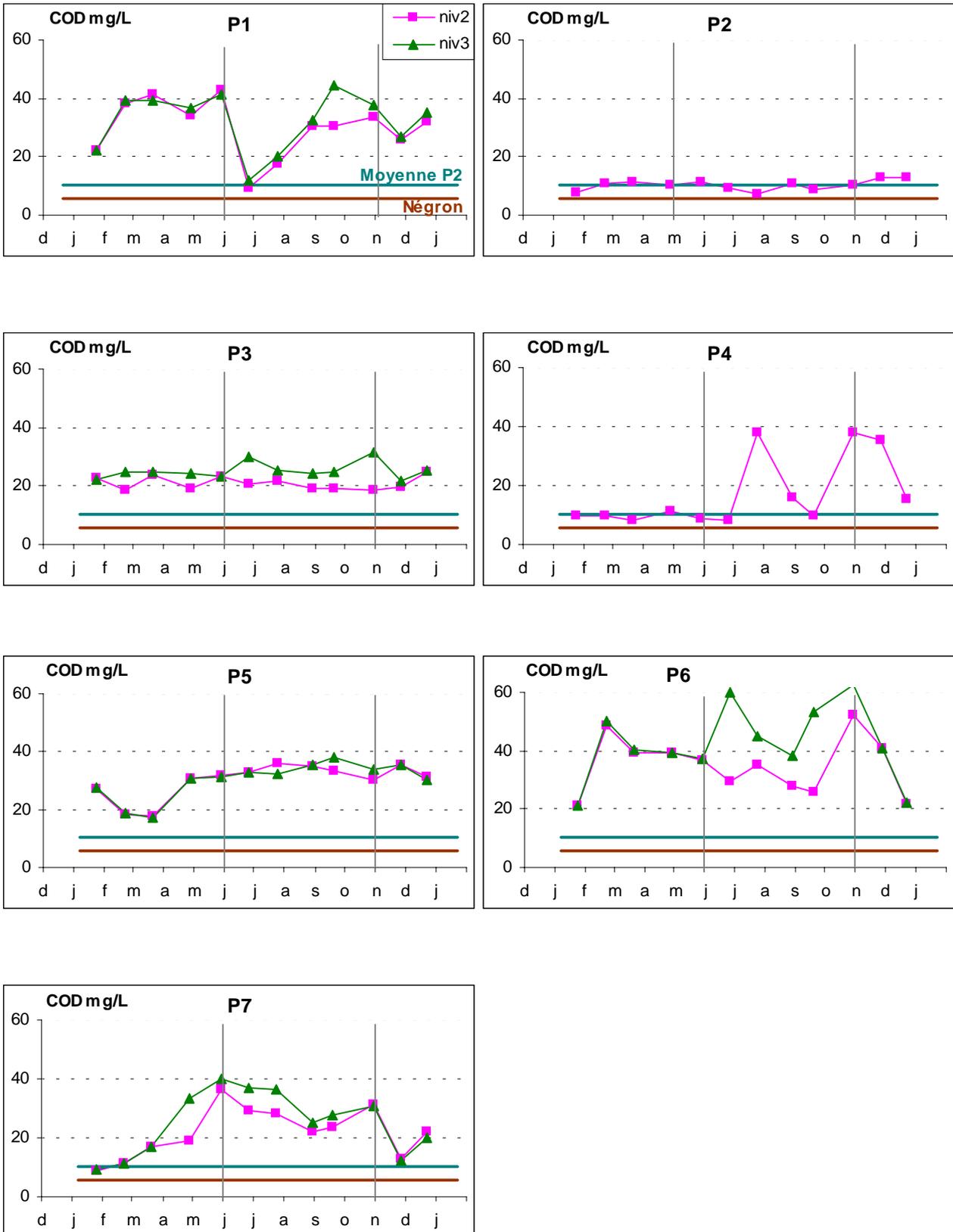
Les eaux prélevées dans la zone de rétention sont riches en carbone organique dissous comparées aux eaux du Négron (figure III-33). Les teneurs élevées en COD sont comprises entre 5,5 et 60 mg.L<sup>-1</sup> C et sont proches de celles mesurées dans les eaux traversant une tourbière avec des concentrations comprises entre 10 et 50 mg.L<sup>-1</sup> C (**Steinmann & Shotyk 1997**). Ce qui indique que la matière organique (MO) se décompose au sein du marais. Le COD peut être issu de la décomposition de la matière organique déposée au fond du ruisseau (allochtone) ou de celle des formations du marais (autochtone).

Les teneurs en COD mesurées en P2-2 sont assez faibles et stables pendant la période étudiée. Elles sont en moyenne égales à 10,5 mg.L<sup>-1</sup> C et sont environ deux fois plus élevées que dans les eaux de rivière.

En P3, les concentrations en COD sont élevées et sont quasiment constantes pendant l'année 2000. Les teneurs sont légèrement plus faibles en P3-2 qu'en P3-3 et sont comprises entre 19 et 32 mg.L<sup>-1</sup> C. Nous mesurons donc des concentrations plus élevées en P3 qu'en P2 alors que ces deux piézomètres sont alimentés par la même nappe. Par conséquent, nous pouvons supposer que la matière organique contenue dans les sédiments se décompose entre P2 et P3.

Au niveau des piézomètres essentiellement alimentés par la nappe alluviale, les variations temporelles sont plus significatives.

- En P1-2 et P1-3, les évolutions des teneurs en COD sont similaires. Elles varient entre 9 et 45 mg.L<sup>-1</sup> C et sont plus élevées en hautes eaux qu'à l'étiage.
- Au niveau de P4-2, les concentrations en COD sont stables et proches de 10 mg.L<sup>-1</sup> C sauf les 24/07/00, 30/10/00 et 27/11/00 où nous observons des pics atteignant 40 mg.L<sup>-1</sup> C environ. A ces périodes, le niveau 3 qui est sans doute chargée en COD (comme en P3) diffuse du fond vers la surface lorsque les conditions hydrologiques changent.
- Pour P5, les deux niveaux ne se distinguent pas et les valeurs sont comprises entre 17 et 38 mg.L<sup>-1</sup> C. Elles sont plus faibles au printemps.
- En P6, les concentrations sont élevées et comprises entre 21 et 63 mg.L<sup>-1</sup> C. En période de hautes eaux, les signaux de P6-2 et P6-3 ne se distinguent pas. Par contre en basses eaux, les teneurs en COD sont plus faibles en P6-2 qu'en P6-3.
- Au niveau de P7, les concentrations varient entre 9 et 40 mg.L<sup>-1</sup> C. Nous observons des variations saisonnières : en hautes eaux, elles sont assez faibles et en basses eaux, elles sont plus fortes avec des signaux plus élevées en profondeur.



**Figure III-33** : Evolution de la concentration en carbone organique dissous en  $\text{mg.L}^{-1} \text{C}$  dans les eaux du marais pendant l'année 2000.

Ainsi, les teneurs en COD sont supérieures à celles mesurées dans les eaux de surface montrant que la MO (allochtone et autochtone) se décompose dans le marais.

Respectivement, les teneurs en COD en P3 et P7 sont généralement inférieures à celles mesurées en P1 et en P6, en considérant qu'une partie des eaux arrivant en P1 passent en P3, et celles arrivant en P6 passent en P7. Ce qui indique que les molécules organiques en solution se dégradent au cours de l'écoulement entre P1 et P3, et entre P6 et P7.

En considérant que les eaux arrivant en P6 proviennent de P4 ou P5, nous constatons que les teneurs en COD sont plus élevées en P6 qu'en P4 et P5 au cours de l'année. Cette différence montre que la MO solide se dégrade au cours de l'écoulement (entre P4 et P6) libérant en solution le carbone organique dissous.

Ainsi, à l'entrée et à la sortie du marais, la matière organique en solution a tendance à se dégrader, tandis qu'au centre du marais, c'est la matière organique solide qui se décompose. Les eaux deviennent réductrices du fait de cette décomposition qui consomme les oxydants présents dans le milieu.

### III.2.1.7. Cations mineurs (Fe, Mn)

La signification de la mesure du potentiel d'oxydoréduction d'une eau naturelle a été discutée par plusieurs auteurs (**Sigg *et al.* 1992, Stumm & Morgan 1996**). Dans ce travail, nous nous sommes plutôt attachés à l'évaluation indirecte d'un état d'oxydoréduction du milieu en étudiant les concentrations des membres des différents couples d'oxydoréduction (Fe(III/II) et Mn(III,IV/II)).

En conditions oxydantes, le fer et le manganèse sont sous forme d'oxyhydroxydes de Fe(III) et de Mn(III/IV), peu solubles. En milieu suffisamment réducteur, ces deux éléments sont libérés en solution en Fe(II) et en Mn(II).

#### III.2.1.7.1. Fer

Les concentrations en fer dissous varient significativement en fonction du temps et de la position géographique du piézomètre (figure III-34).

De faibles concentrations sont détectées en P2 et P4, inférieures à la limite de détection en spectrométrie atomique en flamme (AAF). Les valeurs présentées en P2-2 et P4-2 ont été mesurées par ICP-MS. En basses eaux, elles sont proches de celles mesurées dans le Négron, et à l'étiage, elles sont légèrement plus élevées et inférieures à 0,05 mM. En P4-3, nous avons détecté des concentrations en fer dissous plus élevées notamment à l'étiage ; elles ont été mesurées par AAF.

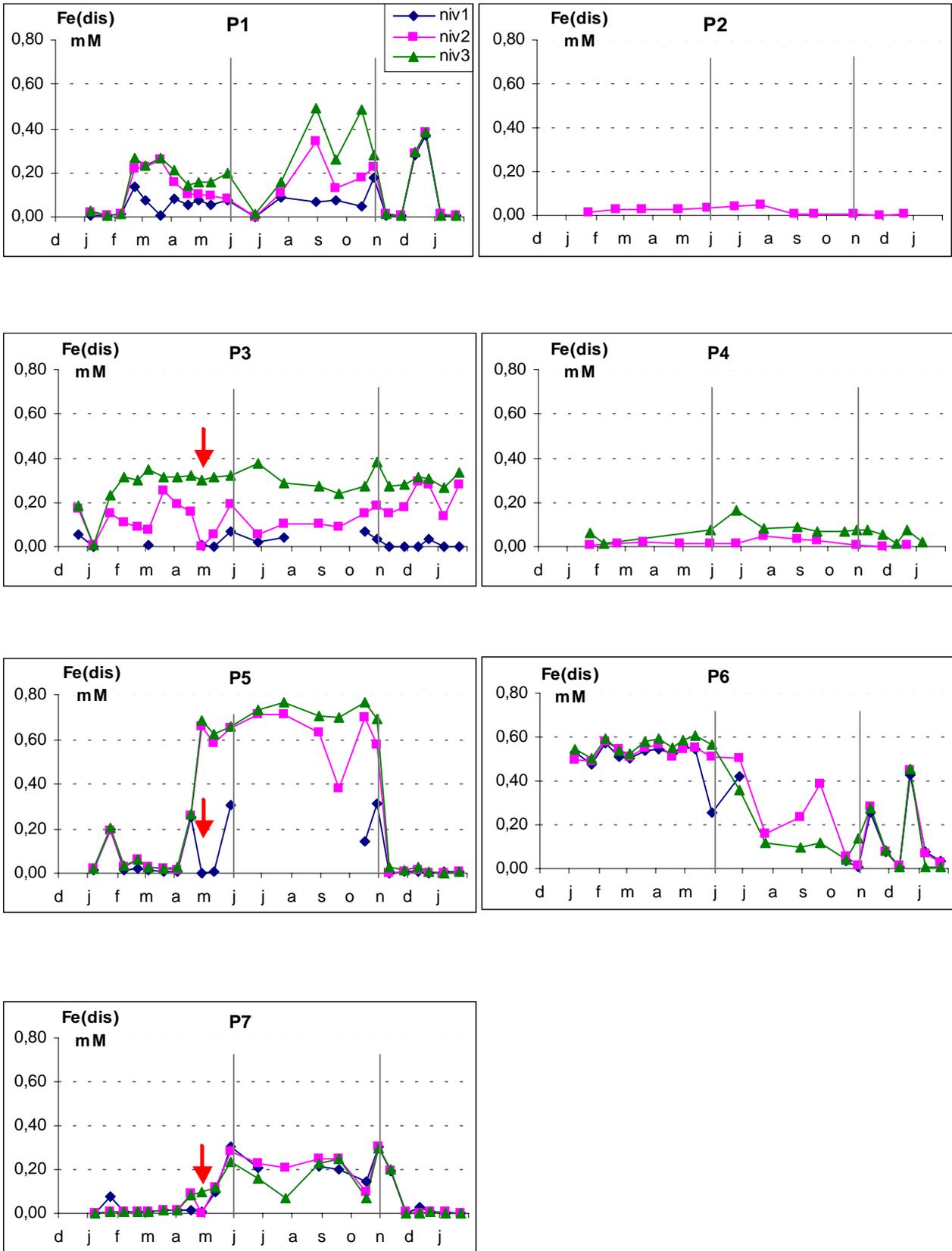
Au niveau des autres piézomètres, les concentrations en fer dissous varient significativement dans le temps et dans l'espace.

- De fortes variations temporelles en fer dissous sont observées au niveau de P1 allant jusqu'à 0,53 mM. Nous mesurons de faibles teneurs en début de hautes eaux. Au printemps, elles augmentent en moyenne à 0,14 mM en P1-1 et à 0,23 mM pour P1-2 et P1-3. Les concentrations diminuent jusqu'au 26/06/00 pour atteindre des valeurs inférieures à la limite de détection (par AAF). Ensuite, les trois signaux augmentent avec la profondeur jusqu'au 29/08/00 et restent élevés jusque fin octobre.
- En P3, les signaux en fer dissous augmentent avec la profondeur. En P3-1, nous détectons de faibles teneurs. En P3-2 et P3-3, les concentrations sont élevées et assez stables. Respectivement, les concentrations moyennes sont de 0,14 et 0,30 mM pour P3-2 et P3-3.
- Pour P5 et P7 les trois niveaux suivent les mêmes évolutions saisonnières. Nous observons deux périodes distinctes.
  - en hautes eaux, les teneurs en fer dissous sont faibles et généralement inférieures à 0,06 mM.
  - en basses eaux, nous mesurons de fortes concentrations atteignant 0,77 mM en P5 et 0,30 mM en P7.
- Au niveau de P6, les concentrations en fer dissous varient significativement pendant la période étudiée. Les trois niveaux suivent les mêmes évolutions temporelles. Elles sont élevées en hautes eaux, proches de 0,55 mM. Puis elles chutent jusqu'en octobre lors de l'apparition d'odeurs de sulfure. Ensuite, les concentrations sont instables jusque fin janvier 2001.

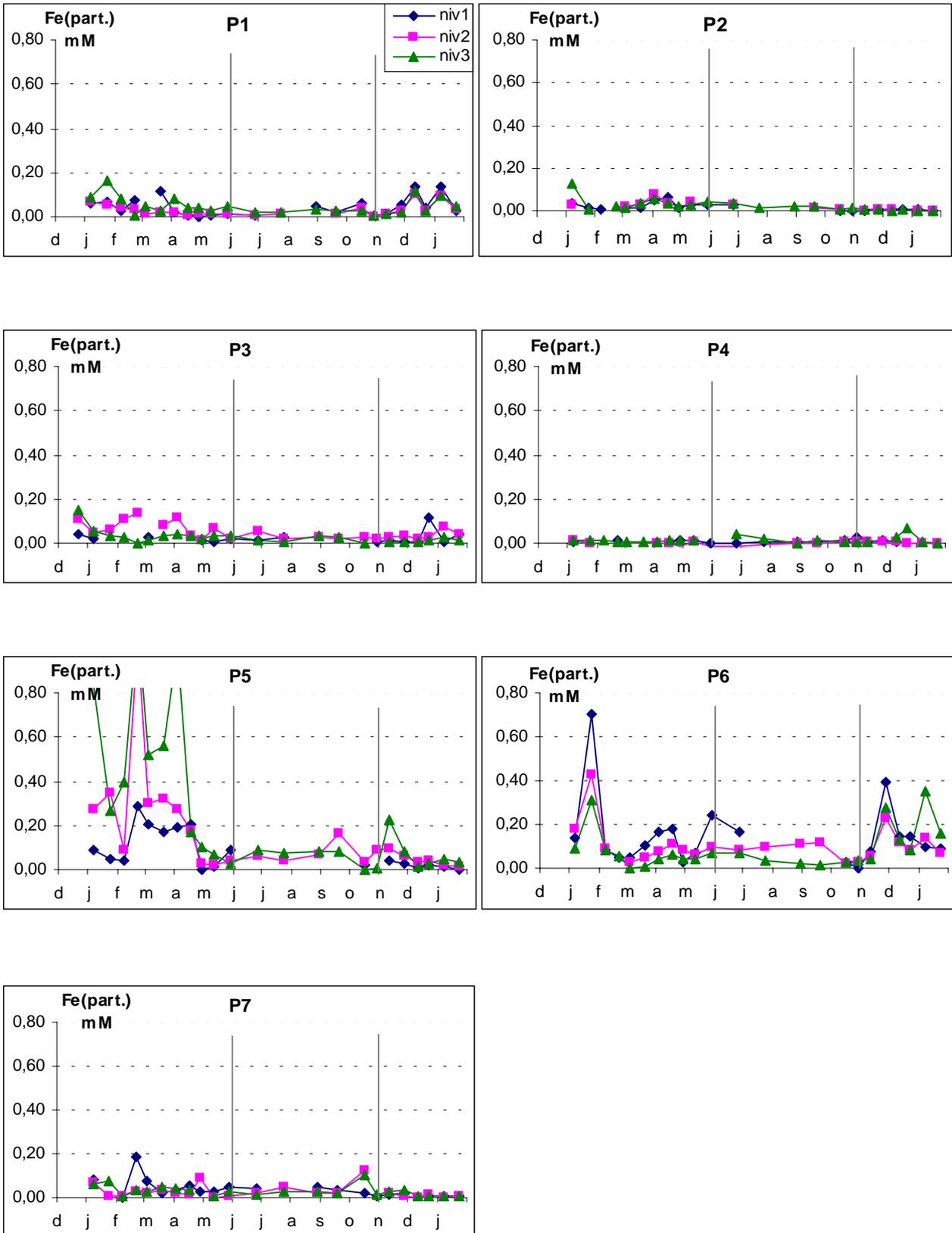
Les teneurs en fer particulaire sont généralement faibles dans les eaux du marais sauf en P5 et P6 (figure III-35) où elles sont assez élevées en hautes eaux. Le fer particulaire est remis en suspension pendant les périodes de forts écoulements au niveau de ces deux piézomètres.

En résumé, nous observons quatre types de comportement vis-à-vis des conditions redox des eaux du marais :

- En P2 et P4, les concentrations en fer dissous sont faibles indiquant que le milieu est oxydant pendant la période étudiée.
- En P1, P5 et P7, nous observons des évolutions saisonnières en fer dissous avec des concentrations élevées à l'étiage. Par conséquent, les eaux arrivant au niveau de ces piézomètres sont oxydantes en hautes eaux et réductrices à l'étiage. La présence de fer particulaire indique que le fer est mis en suspension en hautes eaux et est immobilisé à l'étiage.
- En P3, en profondeur, le milieu est réducteur toute la période étudiée et en surface, les eaux sont oxydantes. Nous mesurons des concentrations intermédiaires au niveau tourbeux.
- En P6, le milieu est réducteur en hautes eaux et vraisemblablement sulfato-réducteur en basses eaux.



**Figure III-34** : Evolution de la concentration en fer dissous en mM dans les eaux du marais entre décembre 1999 et janvier 2001.



**Figure III-35 :** Evolution de la concentration en fer particulaire en mM dans les eaux du marais entre décembre 1999 et janvier 2001.

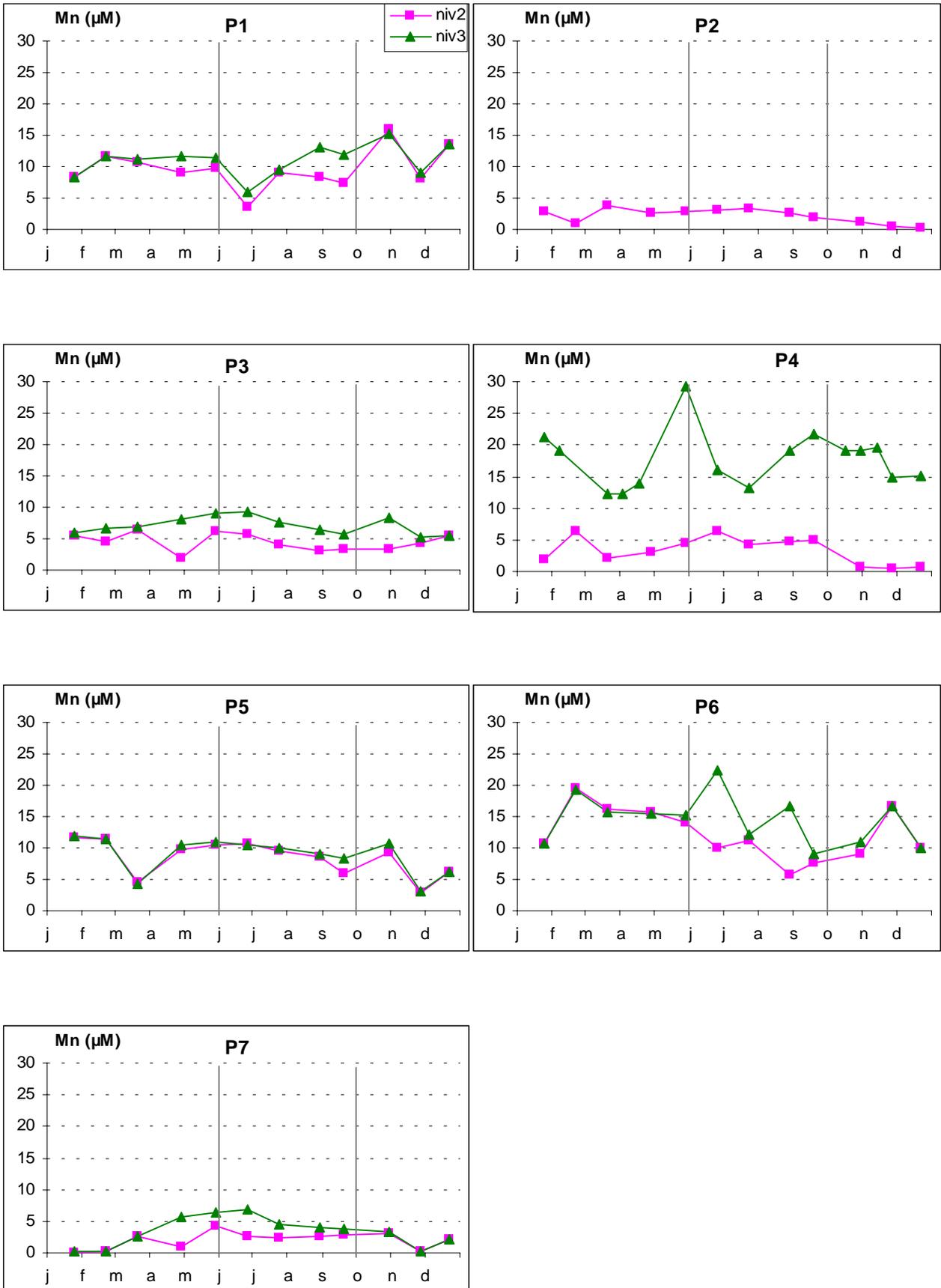


Figure III-36 : Evolution de la concentration en manganèse dissous en µM dans les eaux du marais entre décembre 1999 et janvier 2001.

### III.2.1.7.2. Manganèse

Les évolutions temporelles du manganèse dissous sont présentées figure III-36. Les concentrations ont été mesurées par ICP-MS sauf en P4-3 (par AAF). Les dynamiques spatiales et temporelles des teneurs en manganèse particulaire ne sont pas présentées car les concentrations sont inférieures à la limite de détection par AAF.

Au niveau de P2-2 et P4-2, les teneurs en manganèse dissous sont faibles par rapport à celles mesurées dans les eaux du marais et plus élevées que dans le Négron (comprises entre 0,10 et 0,90  $\mu\text{M}$ ). Elles sont en moyenne égales à 2,1  $\mu\text{M}$  en P2-2 et à 3,4  $\mu\text{M}$  en P4-2. Par contre, nous mesurons des concentrations élevées en P4-3 avec des variations significatives pendant la période étudiée. Elles sont en moyenne égales à 18  $\mu\text{M}$ .

Au niveau de P1 et P6, nous mesurons des teneurs assez élevées comprises entre 5 et 15  $\mu\text{M}$  en P1 et entre 5 et 23  $\mu\text{M}$  en P6. Elles sont élevées en période de hautes eaux et diminuent à l'étiage. Pour P6, elles diminuent en P6-2 à l'étiage alors que de fortes augmentations irrégulières sont mesurées au niveau de P6-3. Le manganèse dissous peut précipiter sous forme de sulfure mais le calcul des indices de saturation n'a pu être réalisé car nous n'avons pas mesuré les teneurs en sulfure.

Pour P3, les teneurs en manganèse augmentent avec la profondeur et sont assez stables pendant la période étudiée. Au niveau de P3-3, les teneurs sont assez élevées comprises entre 5 et 10  $\mu\text{M}$ . Par contre en P3-2, elles sont plus faibles et présentent des variations au cours du temps entre 2 et 6  $\mu\text{M}$ .

En P5, les teneurs en manganèse en solution varient entre 3 et 12  $\mu\text{M}$ . Elles varient significativement en période de hautes eaux.

En P7, les teneurs en Mn dissous sont faibles en période de hautes eaux et sont plus élevées à l'étiage. Elles sont comprises entre 0,2 et 7  $\mu\text{M}$ , et sont corrélés positivement avec le COD.

En résumé, nous mesurons de faibles concentrations en P2-2 et P4-2 confirmant que les eaux sont oxydantes. Au niveau des autres piézomètres, les teneurs en manganèse dissous sont assez élevées mais les variations temporelles ne sont pas aussi nettes que celles du fer dissous. En effet, la distribution entre les oxyhydroxydes de Fe et de Mn est relative à leur vitesse d'oxydation et de réduction. L'oxydation plus lente de Mn (II) et sa réduction plus rapide que celle du fer conduisent à des variations moins nettes des concentrations en manganèse dissous que celles en fer en solution.

### III.2.1.8. Indice de saturation et spéciation

Les calculs des indices de saturation montrent que les eaux du marais sont dans des conditions comprises entre l'équilibre et la sur-saturation vis-à-vis de :

- la calcite  $\text{CaCO}_3$  ( $0 < \log IS < 1$ ) ;
- la sidérite  $\text{FeCO}_3$  sauf en P2, P4 ( $1 < \log IS < 2$ ) ;
- la vivianite  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  en hautes eaux pour P1 et P6, et en basses eaux pour P5 et P7.

De plus, les eaux sont à l'équilibre vis-à-vis de l'aragonite ( $\text{CaCO}_3$ ). Ces phases solides peuvent donc précipiter.

Les calculs de spéciation montrent que les cations majeurs sont sous leur forme ionique à plus de 99% pour les alcalins ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) et à plus de 80% pour les alcalino-terreux ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ). Les anions majeurs sont présents sous leur forme libre à plus de 99% pour  $\text{Cl}^-$  et de 70% pour  $\text{SO}_4^{2-}$ . La forme majoritaire du phosphore est  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

Le manganèse et le fer en solution sont essentiellement sous forme d'ions libres  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  à plus de 60%, les deuxièmes formes étant les complexes avec les ions bicarbonate.

## III.2.2. Discussion

Les évolutions spatiales et temporelles de la conductivité et des teneurs en éléments majeurs nous ont permis de distinguer les différentes nappes alimentant le marais, de définir leurs écoulements et les mélanges. L'étude des nutriments et des évolutions en COD nous donne des informations complémentaires sur les processus mis en jeu dans le marais de Taligny, et les dynamiques spatiales et temporelles du fer dissous nous permettent d'estimer les périodes réductrices et oxydantes.

### III.2.2.1. Alimentation du marais

#### III.2.2.1.1. Distinction des différentes nappes

Nous observons trois types de comportements de la conductivité et des concentrations en éléments majeurs dans les eaux du marais.

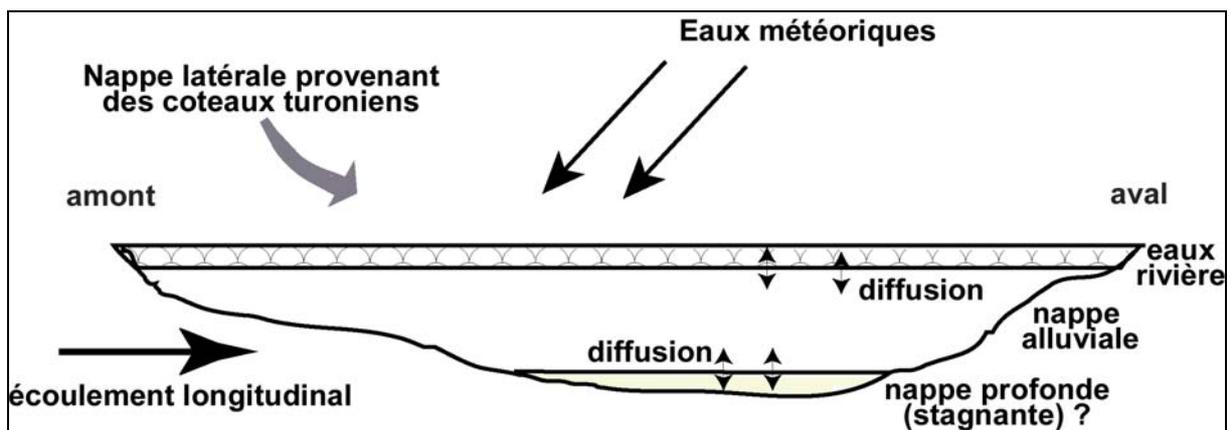
- Pour P4-1, P4-2 et P7 (en hautes eaux) : les conductivités, les teneurs en éléments majeurs et le rapport  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  sont proches de ceux mesurés dans le Négron. Nous pouvons en déduire que ces piézomètres sont essentiellement influencés par les eaux de rivière.
- Pour P2, P3-2, P3-3 et P4-3 : nous mesurons des conductivités élevées, souvent supérieures à  $1500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . De plus, nous détectons des concentrations élevées en  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Cl}^-$ . Le rapport  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  est voisin de 0,80 qui est plus élevé que dans le Négron. Nous pouvons supposer qu'une nappe latérale fortement minéralisée provenant des

coteaux turoniens alimente le piézomètre P2 ainsi que le marais en P3 et P4 en profondeur. L'existence de ces eaux n'a pu être mise en évidence car les puits situés sur ce coteau sont taris.

- Pour P1, P3-1, P5, P6 et P7 (en basses eaux) : nous mesurons des conductivités et des concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$  intermédiaires. Les teneurs en  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans le Négron. Nous pouvons penser que ces piézomètres sont alimentés par la nappe alluviale.

L'étude des niveaux piézométriques indique que les écoulements sont bien dirigés de l'entrée vers la sortie du marais et que les eaux du marais sont majoritairement drainées par la nappe alluviale.

Ainsi, deux nappes de caractéristiques chimiques différentes alimentent le marais en plus des eaux de rivière : la nappe alluviale et une nappe latérale provenant des coteaux turoniens. Les figures III-37 et III-38 récapitulent les différentes alimentations en eaux au niveau de chaque piézomètre.



**Figure III-37** : Schéma récapitulatif des apports, des écoulements et des échanges entre masses d'eau dans le marais de Taligny.

Ensuite, nous avons étudié les écoulements et les mélanges de ces masses d'eau au sein de la colonne d'eau et en fonction des périodes hydrologiques, tout d'abord, pour les piézomètres essentiellement alimentés par la nappe alluviale et ensuite par la nappe latérale venant des coteaux turoniens.

#### III.2.2.1.2. Piézomètres alimentés par la nappe alluviale et les eaux de rivière

Les eaux qui alimentent P1, P4-1, P4-2, P5, P6 et P7 ont pour cation majeur le calcium, pour anion majeur le bicarbonate. Les eaux sont donc bicarbonatées calciques sauf en P6 en octobre et novembre.

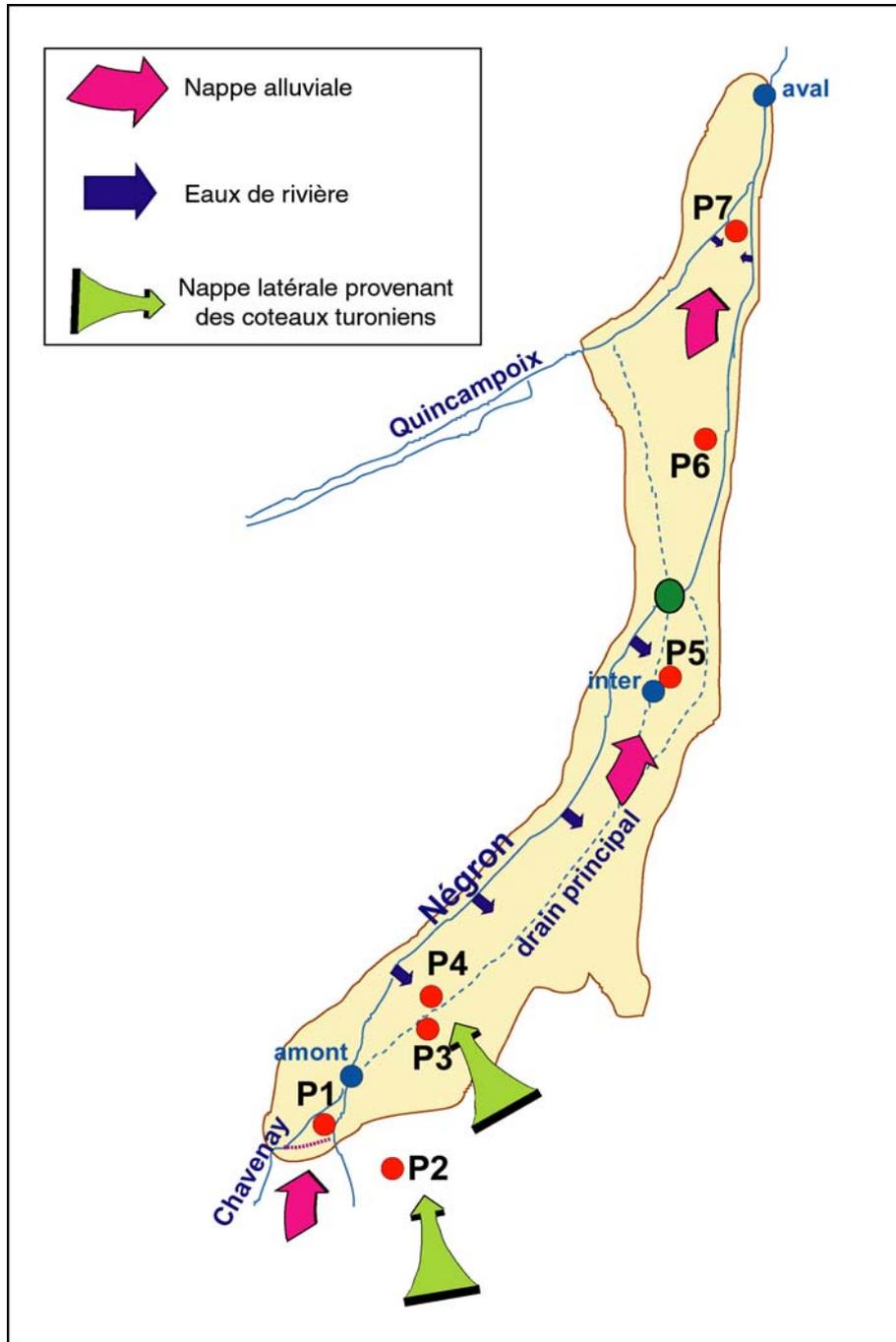


Figure III-38 : Masses d'eau alimentant le marais.

Pour P1, en périodes de recharge des nappes et début de hautes eaux, la conductivité et les teneurs en éléments majeurs sont proches de celles du Négron : P1 est essentiellement approvisionné par les eaux de surface. Au printemps, les signaux de P1-2 et P1-3 sont plus élevés que ceux de P1-1 qui sont proches de ceux du Négron. En basses eaux, P1-3 a des signaux plus élevés que P1-1 et P1-2. En surface, P1 est essentiellement approvisionné par les eaux superficielles et en profondeur, nous avons une contribution de la nappe alluviale plus chargée. Les éléments contenus dans la nappe alluviale se diffusent vers les eaux moins chargées de la surface.

De même en P5 et P7, en période de hautes eaux, les trois niveaux ont des signaux proches de ceux du Négron en éléments majeurs : ils sont essentiellement approvisionnés par les eaux de rivière. En basses eaux, les signaux augmentent avec la profondeur : les piézomètres sont sous l'influence de la nappe alluviale plus chargée que les eaux du Négron.

Pour P6, en période de recharge des nappes, les trois signaux sont proches de ceux du Négron : P6 est essentiellement influencé par les eaux de surface. En hautes eaux, les signaux sont plus élevés que dans les eaux de rivière ; il est alimenté par la nappe alluviale. En basses eaux, P6-3 a un signal plus élevé que ceux de P6-1 et P6-2. En profondeur, la nappe alluviale alimente P6 et en surface, on a une contribution plus ou moins importante des eaux de surface.

Au niveau de P6, en octobre, nous détectons des concentrations élevées en  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ainsi qu'un rapport  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  faible (proche de 0,40). Nous pouvons supposer que P6-3 contamine les niveaux P6-2, P6-1 par diffusion car le gradient de concentration est important. Cette augmentation des concentrations peut être attribuée à deux phénomènes.

- A un apport d'eaux chimiquement différentes des eaux du Négron, de la nappe alluviale et de la nappe latérale provenant des coteaux turoniens. Cette hypothèse n'a pu être vérifiée en l'absence de puits non-tari situé sur les coteaux.
- A une remontée de solution du sol riche en  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . En effet, en été, la solution du sol peut se concentrer en ions chlorure et sodium dans la rhizosphère par évapotranspiration. Aussi en automne, la nappe s'enrichit en  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  en remontant (**Caubel 2001**).

Les signaux de P4-1 et P4-2 sont stables en éléments majeurs pendant la période étudiée et proches de ceux du Négron. P4 est situé entre le Négron et le drain principal et est alimenté par les écoulements latéraux du Négron vers le drain. Aussi P4-1 et P4-2 sont approvisionnés par les eaux de rivière toute la période étudiée.

### III.2.2.1.3. Piézomètres alimentés par la nappe latérale

Les eaux arrivant en P2, P3 en profondeur et P4-3 sont caractérisées par une forte conductivité, des teneurs élevées en  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  comparées aux eaux de rivière et à la nappe alluviale. Le cation majeur est  $\text{Ca}^{2+}$  et l'anion dominant est  $\text{HCO}_3^-$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Nous pouvons penser qu'une nappe latérale provenant des coteaux turoniens alimente le piézomètre P2 puis le marais en profondeur en P3, passe sous le drain principal et alimente P4-3.

En P2, les signaux augmentent avec la profondeur. Les eaux arrivant en P2 sont un mélange des eaux de ruissellement et de la nappe latérale. La contribution de cette nappe est plus importante lorsque le niveau piézométrique est faible.

En juin et juillet, la conductivité et les teneurs en éléments caractérisant la nappe latérale sont maximales en P2-3. Aussi, nous avons tenté de caractériser cette nappe en faisant la moyenne des concentrations mesurées à cette période (tableau III-7).

Conductivité	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{K}^+$	$\text{Si}_{\text{dis}}$
2000	9,5	2,0	1,6	7,7	7,6	1,7	0,14	0,30

**Tableau III-7** : Caractéristiques de la nappe venant du coteau turonien.

Conductivité en  $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$  ; Concentrations en mM.

En P3-1, les signaux sont faibles par rapport à la nappe venant des coteaux. Ce niveau est un mélange des eaux de rivière et de la nappe latérale. La contribution des eaux de rivière augmente avec le débit du Négron.

En période de hautes eaux, P3 en profondeur est essentiellement alimenté par la nappe latérale. Fin avril, en période de crue de printemps, nous observons une diminution des signaux en P3-2. Les eaux arrivant en P3-2 sont diluées avec les eaux du Négron.

En basses eaux, les concentrations des éléments caractérisant la nappe latérale diminuent, attribuées à un abaissement de cette nappe et à une contribution de la nappe alluviale moins chargée.

En P4-3, nous observons des fluctuations importantes de la conductivité, des concentrations en éléments dissous  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  : elles diminuent lorsque le débit du Négron est faible et inversement. Aussi la contribution de la nappe latérale est plus importante que celle des eaux de rivière (par écoulements latéraux Négron-drain) lorsque nous observons une baisse de la hauteur du Négron.

#### III.2.2.1.4. Conclusions

Le marais étudié est un système assez complexe. Il est alimenté par deux nappes d'origine différentes plus les eaux de rivière : la nappe alluviale, une nappe latérale provenant des coteaux turoniens et les écoulements latéraux entre le Négron et le drain. L'importance

relative des écoulements et des mélanges de ces masses d'eau fluctue au cours des périodes hydrologiques au niveau de chaque piézomètre.

### III.2.2.2. Comportement des nutriments

#### III.2.2.2.1. Nitrate

Le nitrate est présent en très faibles concentrations dans les eaux du marais. La présence de nitrate n'est généralement pas observée pour les piézomètres alimentés par la nappe alluviale ou la nappe latérale (sauf en P2 en période de hautes eaux).

Pour les piézomètres alimentés par les eaux de rivière, nous détectons des teneurs en nitrate plus faibles que dans le Négron (0,97 mM). En hautes eaux, 50% en moyenne des ions nitrate ont disparu pour P4-1 et P4-2 par rapport à la quantité mesurée dans le Négron et environ 65% pour P7. A l'étiage, 80 à 100 % du nitrate a disparu en P4 et P7.

Les ions nitrate sont assimilés par la végétation essentiellement au printemps et sont sans doute réduits en azote gazeux (dénitrification) ou en ions ammonium en période de veille végétative. Les processus mis en jeu lors de l'élimination du nitrate dans le marais seront discutés dans le chapitre V.

#### III.2.2.2.2. Potassium

Les concentrations en potassium sont généralement plus faibles dans les eaux du marais que dans le Négron excepté en P1 (août, octobre), P2-3 et P4 (décembre, janvier 2001).

Pour P7 en hiver, nous mesurons des concentrations en potassium proches de celles du Négron. Tandis qu'au printemps, elles sont plus faibles. Le potassium semble être assimilé par la végétation.

Le potassium montre une faible affinité avec la matière organique et les complexes avec les métaux sont peu stables (**Shotyk 1988**). Par conséquent, cet élément est essentiellement lié à la végétation (assimilation, décomposition de la litière) et/ou sa concentration est régie par des processus d'échange d'ions sur les minéraux argileux (**Diaz Pinthier 1999**).

#### III.2.2.2.3. Phosphore

A l'étiage, nous avons détecté des concentrations élevées en  $\Sigma\text{PO}_4$  dissous en P1, P6 et P7 et dans une moindre mesure en P2, P3 et P4 contrairement à P5.

Deux types de mécanismes physico-chimiques interviennent pour réguler les échanges de phosphore à l'interface eau-sédiment (**Golterman & De Groot 1991**, **Matejka et al. 1992**, **Gale et al. 1994**).

- La précipitation du phosphore avec le calcium sous forme d'hydroxyapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  ou de phosphate tricalcique  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  réduit sensiblement son relargage. Cependant, d'après les calculs d'indice de saturation, les eaux du marais ne sont pas sur-saturées par rapport à ces phases solides. De plus, les cinétiques de réaction de précipitation et de dissolution sont lentes.
- La complexation avec les oxydes ferriques.
- L'adsorption sur des espèces minérales (argiles, calcite) ou organiques insolubles.

Ce dernier mécanisme est sans doute un processus important contrôlant la distribution du phosphore dans les eaux du marais. En effet, l'adsorption des orthophosphates sur la tourbe peut être un mécanisme important dans la rétention du phosphore (**Heikkinen et al. 1995**).

Si les réactions de précipitation sont relativement lentes, au contraire la complexation de surface de phosphate sur les sédiments est plus rapide, réversible et plus sensible aux variations du milieu environnant (**Matejka et al. 1992**).

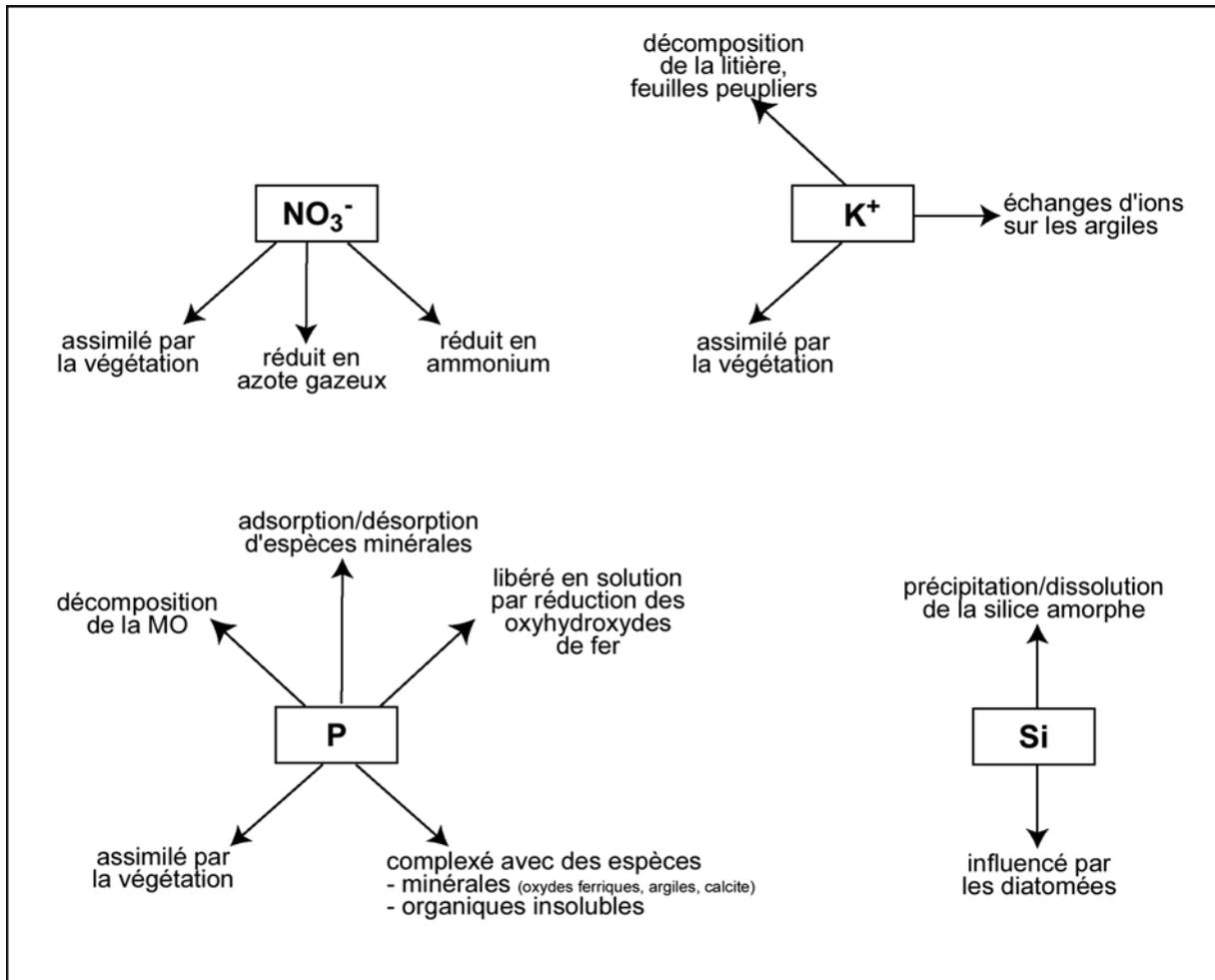
Dans le marais, en P1, P6 et P7 (et dans une moindre mesure en P2, P3 et P4), le fer et le phosphore sont présents en solution simultanément mais nous n'avons pas mis en évidence leurs corrélations. En effet, en conditions réductrices, la solubilisation des oxyhydroxydes de fer par réduction du Fe(III) en Fe(II) entraîne la diffusion du fer et du phosphate en solution. Mais les ions ferreux formés au cours de ce processus peuvent être en partie engagés immédiatement dans des réactions avec les sulfures provenant de la réduction des ions sulfate, précipités sous forme de sidérite, de vivianite. De plus, si une partie du phosphore est adsorbée sur la tourbe, lors de sa dégradation, il peut aussi être remis en solution.

Ainsi, au cours du processus de décomposition de la matière organique, la consommation d'oxygène dissous peut entraîner la minéralisation du phosphore organique et, d'autre part, créer les conditions favorisant la réduction des oxyhydroxydes de Fe(III) en Fe(II), et libérant ainsi en solution le phosphore complexé (**Dorioz et al. 1989**).

#### III.2.2.2.4. Silicium

Dans les roches sédimentaires carbonatées, la teneur en silice dissoute dans les eaux naturelles dépend essentiellement de la présence de silice amorphe, et dans une moindre mesure à l'altération des minéraux silicatés (**Meybeck 1986**). Les eaux du marais sont plus concentrées en silice dissoute que les eaux de rivière attribuées à la dissolution de la silice amorphe et de la décomposition des diatomées contenues dans le marais.

Le schéma III-39 récapitule les processus participant à la distribution des nutriments dans le marais de Taligny.



**Figure III-39** : Processus régulant pour les nutriments dans les eaux du marais de Taligny.

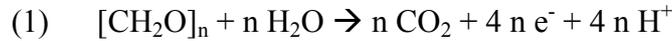
### III.2.2.3. Dynamique spatiale et temporelle des conditions d'oxydoréduction

Nous avons détecté des teneurs élevées en COD dans les eaux du marais comparées à celles du Négron ce qui indique que de la matière organique (MO) se décompose. La minéralisation de la MO libère du  $\text{CO}_2$  lequel se dissout et réagit avec les minéraux, les carbonates et les silicates libérant en solution du  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , du phosphore soluble,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ...

La matière organique présente dans les formations superficielles se comporte comme un réducteur (donneur d'électron). Les réactions d'oxydoréduction sont le plus souvent catalysées par les microorganismes. Les bactéries utilisent pour croître et maintenir intactes leurs cellules une partie de l'énergie libérée par les réactions d'oxydoréduction (**Sigg et al.**

**1992**). En tant que réducteur, le carbone organique symbolisé par  $[\text{CH}_2\text{O}]_n$  peut s'oxyder en utilisant les accepteurs d'électron disponibles tout d'abord  $\text{O}_2$  puis séquentiellement  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$ .

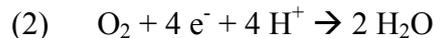
L'oxydation d'un substrat organique peut s'écrire selon l'équation :



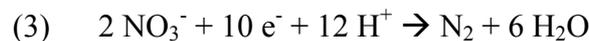
L'alternance des conditions réductrices et oxydantes joue un rôle important vis-à-vis de la mobilité des métaux. Les éléments les plus sensibles du point de vue des phénomènes d'oxydoréduction sont les éléments C, Fe, Mn, N, O et S (**Sposito 1981**).

Les agents oxydants ainsi que les produits des réactions d'oxydoréduction présents dans l'eau peuvent servir d'indicateur redox. Grâce à leur présence ou leur absence, on peut déterminer la séquence des réactions d'oxydoréduction achevées ou en cours (figure II-4 page 68).

Plusieurs transformations chimiques et biologiques peuvent se produire. La première et la plus courante est l'oxydation aérobie lorsque l'oxygène est utilisé comme accepteur final d'électron à un potentiel d'oxydoréduction ( $E_h$ ) compris entre 400 et 600 mV.



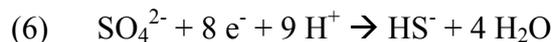
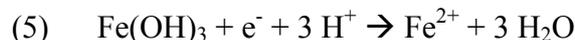
Puis une des premières réactions qui peut se produire dans les sols d'une zone humide, en milieu anaérobie ou en présence d'oxygène est la réduction de  $\text{NO}_3^-$  (nitrate) tout d'abord en  $\text{NO}_2^-$  (nitrite) puis en  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{N}_2$  à  $E_h$  proche de 250 mV.



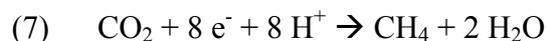
Si le potentiel d'oxydoréduction continue à diminuer, le dioxyde de manganèse est transformé en manganèse soluble à  $E_h$  proche de 225 mV.



Le fer ferrique est transformé en fer ferreux pour un  $E_h$  compris entre + 100 et - 100 mV ensuite, le sulfate est réduit en sulfure pour un  $E_h$  compris entre - 100 mV et - 200 mV.



Finalement, en conditions très réductrices, en dessous de - 200 mV, la matière organique ou le dioxyde de carbone devient l'accepteur final d'électron produisant des composés organiques de faibles poids moléculaires comme par exemple du méthane :



Les concentrations élevées en COD dans les eaux du marais suggèrent que la matière organique peut jouer un rôle dans la distribution de Fe et Mn. Les substances humiques

représentent 70 à 90 % du COD dans ce type de milieu (**Thurman 1985**). **Lovley et al. (1996) in Donahoe & Liu (1998)** ont montré que les acides humiques peuvent indirectement affecter la distribution du fer dans les sédiments en stimulant la réduction microbologique de Fe(III). **Gu et al. (1996)** ont montré que la MO joue un rôle en stabilisant les colloïdes de fer. Cependant la faible corrélation entre le COD et le fer et le manganèse en solution indique que la MO dissoute n'influence pas directement la distribution de Fe et Mn dans les sédiments de la zone humide.

L'oxydation de la MO peut favoriser des conditions réductrices pour les oxyhydroxydes de Fe(III) et de Mn(III,IV) contrôlant la distribution de Fe et de Mn dans les eaux interstitielles. L'étude des évolutions de leurs teneurs en solution nous donne une indication sur les conditions oxydoréductrices du milieu.

Les résultats de spéciation montrent que les eaux sont à l'équilibre ou sur-saturées vis-à-vis de la sidérite (sauf en P2 et P4) et de la vivianite (sauf en P2, P3 et P4). Ces phases solides peuvent précipiter. La précipitation/dissolution de ces phases peut donc aussi jouer un rôle sur la distribution du fer.

L'oxydation concomitante de la MO des formations superficielles produisant des molécules organiques plus ou moins grosses et plus ou moins solubles et l'oxydation des molécules organiques déjà présentes en solution, réactions n'utilisant pas forcément le même oxydant, peut aussi partiellement expliquer l'absence de corrélation entre ces trois grandeurs : COD, Fe(II) et Mn(II).

#### **III.2.2.3.1. Piézomètres alimentés par la nappe alluviale et les eaux de rivière**

Pour P5 et P7, deux périodes distinctes sont observées.

- En périodes de recharge des nappes et début de hautes eaux, nous détectons de faibles concentrations en fer dissous ce qui indiquent que le milieu est oxydant.
- Entre fin avril et début novembre, nous mesurons des teneurs élevées en fer dissous en P5 et P7 en phase avec une augmentation de la concentrations en COD et en  $Mn^{2+}$  (avec une augmentation plus rapide en Mn) : le milieu est réducteur.

Pour P5, en période de recharge des nappes, les teneurs élevées en COD, Fe et Mn dissous peuvent être interprétées par la mobilisation du COD, du fer et du manganèse en solution lors de la réhydratation du sol.

En P1, nous observons aussi l'alternance des conditions d'oxydoréduction pendant la période étudiée mais avec des variations moins nettes qu'en P5 et P7. La dynamique

temporelle des conditions d'oxydoréduction est complexe, sans doute due à l'influence du Chavenay.

Les teneurs en fer et manganèse dissous varient fortement pendant la période étudiée avec des teneurs élevées au printemps et en basses eaux. Le milieu est réducteur pendant ces périodes ; la MO utilise séquentiellement l'oxygène dissous, le nitrate, les oxydes de Mn et Fe comme accepteur d'électron, libérant en solution le Mn(II) et Fe(II).

Le 26/06/00, nous observons un abaissement des teneurs en COD,  $Fe_{dis.}$ ,  $Mn_{dis.}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $\Sigma PO_4_{dis.}$  et  $H_4SiO_{4dis.}$  ainsi qu'une augmentation des teneurs en  $Cl^-$  et  $NO_3^-$ . Le piézomètre est approvisionné par une eau enrichie en oxygène dissous, en ions chlorure et nitrate s'accompagnant d'une baisse du niveau piézométrique. C'est la signature des eaux de lessivage avec un apport d'eau peu concentrée (pas d'excès de nutriments dans le sol car juin est une période de forte assimilation).

En P6, des concentrations élevées en COD, Mn et Fe en solution sont détectées en période de hautes eaux : le milieu est réducteur. A l'étiage, les teneurs en Fe et Mn en solution diminuent et les concentrations en COD augmentent avec la perception d'odeurs de sulfure : le milieu est alors vraisemblablement sulfato-réducteur. La diminution des teneurs en fer peut s'expliquer par la précipitation de  $FeS$ ,  $FeS_2$  et la précipitation d'autres phases de fer réduit (sidérite, vivianite). Cependant, les teneurs en sulfure n'étant pas mesurées, nous ne pouvons pas calculer les indices de saturation.

En P4-1 et P4-2, nous avons détecté de faibles concentrations en COD, Mn et Fe en solution avec une augmentation en basses eaux. De faibles concentrations en nitrate par rapport au Négron sont mesurées ce qui indique que le milieu est oxydant à faiblement réducteur.

Les eaux prélevées au niveau de la tourbe ne se distinguent pas de celles des autres niveaux. Les vitesses de circulation des eaux de la tourbe étant plus élevées que dans les silts, argiles et silts-argileux, pour des raisons de perméabilité, nous avons sans doute un effet de diffusion au sein du piézomètre estompant l'influence de la tourbe sur les variations des conditions d'oxydoréduction ou sur la décomposition de la matière organique. Cependant, au vu des résultats sur les majeurs, les effets de diffusion par gradient de concentration concerneraient principalement les gaz ( $O_2$  et  $CO_2$ ).

Des analyses complémentaires de la MO réalisées par la méthode de pyrolyse ROCK-EVAL ont été effectuées au laboratoire de Géochimie organique d'Orléans (ISTO) sur des sédiments prélevés en P1, P4 et P6 (annexe7). Elles ont montré que la MO est typique d'une tourbière et que la qualité de la MO ne varie pas considérablement. Une étude au microscope optique a aussi été effectuée montrant que la matière organique contenue en P1 et P6 (sauf

P1-3) est généralement bien conservée. Par contre en P4, nous avons observé un mélange de faciès oxydé et conservé. Par conséquent, la MO sera sans doute plus réactive en P1 et P6 qu'en P4. Ce qui a été confirmé par les études des évolutions des teneurs en COD, en fer et en manganèse dissous.

#### **III.2.2.3.2. Piézomètres influencés par la nappe latérale**

En P2-2 de faibles concentrations en fer et manganèse dissous sont détectées. Les concentrations sont stables pendant la période étudiée. Ce qui indique que le milieu est uniformément oxydant ; le fer et le manganèse sont sous forme d'oxyhydroxydes insolubles.

Par contre en P3-2 et P3-3, nous mesurons des concentrations stables (qui augmentent avec la profondeur) et assez élevées en COD, Fe et Mn dissous. Ce qui indique que le milieu est réducteur pendant la période étudiée notamment en profondeur.

En P4-3, des concentrations élevées en manganèse dissous sont mesurées. De faibles teneurs en fer en solution sont détectées avec une augmentation en basses eaux. Le milieu est sans doute faiblement réducteur.

#### **III.2.3. Conclusions sur les eaux du marais**

Le marais est alimenté par les eaux du Négron, une nappe latérale provenant des coteaux turoniens et la nappe alluviale.

Les nutriments (N, P, K, Si) sont en partie assimilés dans le marais mais d'autres processus semblent contrôler leur distribution.

Le nitrate peut être réduit par un processus dissimilatif en azote gazeux ou en ammonium. Ces processus seront étudiés dans le chapitre V par des expériences au laboratoire. En plus d'être libérés en solution par décomposition de la litière, les concentrations en potassium peuvent être régulées par échange d'ions sur les argiles. Le phosphore quant à lui, a une forte affinité avec la tourbe et les oxyhydroxydes de fer. Lors de l'oxydation de la matière organique et la réduction des oxyhydroxydes de fer, il est libéré en solution. La teneur en silice dissoute est contrôlée par la présence de silice amorphe et de diatomées.

Les variations spatiales et temporelles des conditions redox aboutissent à des hétérogénéités chimiques (suivant une composante verticale et horizontale). Les évolutions en fer et en manganèse dissous mettent en évidence la dynamique spatiale et temporelle des conditions d'oxydoréduction. Ces variations sont moins nettes avec le manganèse dissous liées aux cinétiques de réaction d'oxydation et de réduction de celui-ci. Le comportement des

eaux prélevées au niveau de la tourbe ne se différencie pas des autres niveaux : l'influence de la tourbe n'a pu être directement étudiée. Cependant, les teneurs élevées en COD mesurées dans les eaux du marais indique que de la matière organique se décompose. Ce qui entraîne des conditions réductrices favorisant la réduction des oxyhydroxydes de Mn(III/IV) et de Fe(III).

Quatre types de comportement ont été distingués pendant la période étudiée :

- P1, P5, P7 : alternance des conditions redox ;
- P6 : conditions réductrices à sulfato-réductrices ;
- P3 : conditions réductrices ;
- P2, P4 : conditions oxydantes à faiblement réductrices.

Cette richesse des eaux en composés organiques (acides humiques et fulviques) et les variations spatio-temporelles des conditions d'oxydoréduction seront des éléments déterminants à prendre en compte lors des examens des concentrations en métaux traces. Dans le chapitre suivant, nous avons essayé de déterminer l'influence de la minéralisation de la matière organique, des conditions d'oxydoréduction sur la distribution des éléments traces dans les eaux du marais.



## Chapitre IV. Comportement des éléments traces

Dans ce chapitre, nous ferons tout d'abord un rappel de l'état des connaissances sur le comportement des éléments traces à l'interface eau-sédiment. Ensuite, nous étudierons la répartition dans l'espace et le temps des concentrations en éléments traces mesurées dans la rivière et les eaux du marais. Nous tenterons de déterminer si leur distribution est contrôlée par des processus de transfert, par une phase solide (précipitation, co-précipitation, adsorption), par la complexation avec la matière organique et/ou par des réactions d'oxydoréduction, ces processus n'étant pas indépendants les uns des autres. L'étude de leur spéciation nous aidera à mieux comprendre les mécanismes régissant leur distribution.

Nous avons utilisé les corrélations binaires entre les teneurs en éléments traces, en éléments majeurs, en éléments mineurs et en COD afin de regrouper ceux qui sont soumis à un même processus pour une période donnée. La présence ou l'absence de corrélations fournira des informations précieuses quant à la nature des mécanismes régulant ces éléments traces.

### IV.1. Etat des connaissances

#### IV.1.1. Origine des éléments traces

Les éléments traces présents dans les eaux interstitielles proviennent soit (**Juste 1990**) :

- de l'altération des roches-mères (fond géochimique) ;
- des retombées atmosphériques (urbaines, industrielles, naturelles) ;
- des apports par les engrais et produits de traitements des cultures ;
- des apports liés aux épandages de lisiers, fumiers, boues de station d'épuration.

Les apports en éléments traces par l'atmosphère peuvent être considérables dans les régions industrialisées. Le bassin versant du Négron se situant dans une zone rurale, loin de toute pollution industrielle, nous pouvons considérer que la contribution des apports atmosphériques en éléments traces est faible. De plus, les boues de station d'épuration ne sont pas épandues sur ce bassin. Cependant, le trafic routier non-négligeable sur l'axe Chinon-Loudun, passant à côté du marais de Taligny, modifie sans doute les teneurs en Zn, Pb et Cd dans les eaux superficielles.

Les éléments Li, Rb et Sr sont abondants dans la croûte terrestre, de l'ordre de quelques  $\mu\text{mol.kg}^{-1}$  (**Allègre & Michard 1973**). Ils sont présents dans les minéraux en substitution de leurs homologues majeurs. Ce sont des éléments ne présentant qu'un seul degré d'oxydation et donc ne sont pas directement impliqués dans les réactions d'oxydoréduction.

- Le lithium se trouve essentiellement dans les micas.
- Le rubidium a la même origine minéralogique que le potassium auquel il peut se substituer. C'est un des produits d'altération des feldspaths potassiques, des argiles et des micas relativement abondants dans les formations cénomaniennes.
- Le strontium a la même origine que le calcium. Il provient essentiellement de la solubilisation des séries carbonatées présentes dans le bassin.

Les éléments Ba, Cu, Zn, Ni, Co, U, Cr, Cd et Pb sont peu abondants dans les minéraux de la croûte terrestre. Cependant, ils peuvent se retrouver dans le milieu naturel en quantités anormalement élevées par des apports d'origine anthropique. De ce fait, la concentration de ces éléments dans les eaux naturelles est modifiée. Certains d'entre eux comme Cu, Zn, Co, Ni et Cr présents à l'état de traces sont essentiels pour les organismes mais l'augmentation trop importante de leur concentration dans l'environnement peut aboutir à des phénomènes de toxicité.

Le baryum existe dans la nature sous forme de barytine ( $\text{BaSO}_4$ ) et peut aussi se substituer au calcium. Il est utilisé dans les peintures et papiers.

Les éléments de transition sont présents en substitution du Fe(II) dans les minéraux et à l'état de traces dans les sulfures. Cependant, ils peuvent être apportés dans le milieu naturel par des activités anthropiques.

- Le cuivre (Cu(I) et Cu(II)) est utilisé dans l'agriculture (lisiers, fongicides) et peut aussi provenir de sources industrielles et urbaines. Le nickel (Ni(II)) quant à lui est très employé dans l'industrie.
- Les épandages agricoles, les activités humaines (notamment les toitures et gouttières), le trafic routier libèrent du zinc (Zn(II)) dans l'environnement. Le Zn peut être considéré comme très mobile (**Baize 1997**).
- Les apports anthropiques en cobalt sont assez faibles. L'altération des minéraux libère en solution Co(II) et Co(III). Le cobalt est fortement adsorbé sur les argiles, la matière organique, les oxydes de fer et de manganèse (**Baize 1997**).
- Le chrome se trouve dans les sols et les eaux sous deux formes : Cr(III) ( $\text{Cr}^{3+}$ , peu soluble) et Cr(VI) ( $\text{CrO}_4^{2-}$ , mobile et toxique pour les plantes et les animaux). Les sels de chrome (VI) connaissent une très large utilisation dans les produits de conservation du bois.

L'uranium est généralement transporté en condition oxydante sous la forme U(VI) ou d'uranyl  $\text{UO}_2^{2+}$ , complexé avec les ions carbonate, fluor, sulfate ou phosphate en fonction du pH et de la concentration en ligands. En condition anoxique, il est immobilisé sous forme de  $\text{UO}_2$  ou autres minéraux de U(IV). L'uranium est connu pour avoir une forte affinité avec la matière organique.

Le cadmium (Cd(II)) est un élément assez mobile et facilement bio disponible. Il provient essentiellement des épandages et amendements agricoles ainsi que du trafic routier.

C'est un élément reconnu comme un indicateur de la contamination des sols par certains engrais phosphatés (**Thévenot et al. 1998**).

Le plomb (Pb(II)) serait le micropolluant le moins mobile dans le sol (**Baize 1997**) et a une grande affinité pour la MO. Il est essentiellement apporté par le trafic routier.

#### IV.1.2. Comportement des métaux traces

La spéciation est la base de la compréhension des processus contrôlant la distribution des éléments traces. En effet, elle conditionne leur comportement dans la masse d'eau. Les effets des éléments traces sur les organismes vivants dépendent surtout de la forme et des espèces chimiques sous lesquelles ils sont présents dans le milieu naturel.

##### IV.1.2.1. Complexation

Les métaux traces peuvent former des complexes avec des ligands en solution (inorganiques et organiques).

De nombreux ligands inorganiques sont présents dans les eaux interstitielles du sol ; les plus importants sont  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ . La complexation des ions métalliques avec d'autres ligands est en compétition avec l'hydrolyse. De plus, la concurrence existe fréquemment entre les ions majeurs comme  $\text{Ca}^{2+}$  et les métaux traces pour la liaison avec les ligands (**Sigg et al. 1992**). En raison des grandes différences de concentrations, la formation de complexes des métaux traces peut être lente (**Dassonville & Renault 2002**).

Par ailleurs, de très nombreux ligands organiques sont présents. Les acides humiques et fulviques figurent parmi les ligands organiques qui jouent un rôle important dans la régulation des métaux traces (**Sigg et al. 1992, Wood 1996**). Ils sont généralement produits par des processus biologiques et sont peu connus. Les complexes avec les acides humiques et fulviques présentent des constantes de stabilité très élevées pour de nombreux métaux tels que Cu, Ni, Fe, Mn, Co, Cd,...(**Sposito 1981**). La matière organique dissoute est capable de complexer les éléments traces augmentant ainsi leur mobilité.

L'affinité des ligands pour les cations peut être déduite qualitativement de la classification en cations A (cations durs, les interactions avec les ligands sont de nature électrostatique) et cations B (cations « mous », interactions de caractère covalent) (**Sigg et al. 1992**). Pour les métaux de transition, la stabilité des complexes peut être décrite par la série de Irving-Williams (fonction du nombre croissant d'électrons d) et augmente telle que :



Ce type de représentation met en évidence que Cu sera fortement lié aux ligands organiques.

Les calculs de spéciation n'ont été effectués qu'avec les composés inorganiques puisque les concentrations de ceux-ci ont été mesurées.

#### IV.1.2.2. Interactions solide-soluté

L'adsorption sur les particules, les échanges d'ions, la précipitation et la co-précipitation (avec la calcite, les phases solides de Fe, de Mn) jouent également un rôle significatif sur la distribution des éléments traces, conduisant à la fixation des ions métalliques sur ou dans une phase solide.

Les oxyhydroxydes de Fe(III) et de Mn(III,IV) ont un fort pouvoir adsorbant. En milieu réducteur leur dissolution libère en solution Fe(II) et Mn(II) ainsi que les éléments incorporés dans leur structure ou adsorbés à leur surface.

Les argiles représentent un compartiment dans lequel peut se trouver une fraction importante de métaux traces (**Charlatchka 1996**). Les cations de faible énergie d'hydratation comme  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Rb^+$  et  $Cs^+$  y sont fortement retenus. Au contraire, les cations à forte énergie d'hydratation, comme  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$ , sont sous forme échangeables (**Diaz Pinthier 1999**). Les éléments de transition quant à eux s'entourent d'une sphère d'hydratation et sont en général échangeables sur les argiles.

La capacité de sorption des métaux traces ( $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) sur la calcite est suffisamment grande pour permettre leur adsorption (**Zachara et al. 1991**). De plus, la calcite peut fixer les éléments traces par co-précipitation et par précipitation de surface.

En conditions réductrices, la présence de  $Fe^{2+}$  en quantité importante peut entraîner la précipitation de  $FeS$ ,  $FeCO_3$  ou  $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ . Bien qu'il soit difficile de faire une distinction entre précipitation et co-précipitation des éléments traces avec des sulfures de fer, les sulfures ont aussi un rôle important en milieu anoxique dans la disparition de Cu, Ni, Co, Zn, Pb et Cd (**Balistrieri et al. 1992**).

#### IV.1.2.3. Influence des conditions d'oxydoréduction

Le potentiel d'oxydoréduction du milieu est aussi un facteur déterminant de la solubilité des éléments traces et de leur réactivité.

Les mécanismes prépondérants sont les réactions d'oxydoréduction et/ou l'entraînement (piégeage) associé à la précipitation ou la dissolution des oxydes. Les éléments traces sont donc influencés de deux façons par les réactions d'oxydoréduction.

- Directement impliqués dans les réactions redox tels que les couples Cr(VI)/Cr(III), Cu(II)/Cu(I), U(VI)/U(IV), Co(III)/Co(II).

- Associés à un élément majeur ou mineur (adsorption, co-précipitation) qui lui est directement impliqué dans les réactions redox. Les phases solides de Fe(III) et de Mn(IV,III) ont un fort pouvoir adsorbant (grande surface spécifique) pouvant modifier la distribution des éléments traces (**Balistrieri et al. 1992, Viollier 1995**). Dans la plupart des sols, les oxydes de Fe et de Mn représentent la phase de rétention privilégiée de beaucoup de métaux traces.

L'étude de 12 éléments (Li, Rb, Sr, Ba, Cu, Zn, Ni, Co, U, Cr, Cd et Pb) a été réalisée en raison de leur intérêt géochimique et/ou de cette double origine naturelle et anthropique.

## IV.2. Résultats

Les résultats sont donnés en annexe 8. Les cas du thorium et du césium ne seront pas discutés dans ce travail. En effet, les teneurs en Th sont généralement inférieures à la limite de détection et les variations spatiales et temporelles du Cs ont un comportement erratique laissant penser que les mesures sont inutilisables.

### IV.2.1. Eaux de rivière

Les teneurs en éléments traces dans les eaux de rivière ont été mesurées tous les deux mois pendant l'année 2000. Cette étude relate une tendance de leurs comportements dans les eaux de rivière.

Le tableau IV-1 nous présente les concentrations moyennes mesurées à l'entrée, dans le drain et la sortie du marais ainsi que celles mesurées à l'exutoire du bassin hydrologique pour la période 94-96 (**Oubelkase 1998**).

Globalement, les teneurs en éléments traces dans le Négron sont du même ordre de grandeur que celles mesurées à l'exutoire du bassin pour les années 94-95-96 (**Oubelkase 1998**). Cependant, les eaux du Négron sont moins concentrées en éléments métalliques tels que Ni, Zn et U (et dans une moindre mesure Sr et Ba) et inversement pour le cadmium. Ces éléments proviennent essentiellement des apports anthropiques liés à l'agriculture (engrais). En 2000, les agriculteurs ont sans doute changé leurs produits fertilisants comparés à la période 94-96. Ils contiennent moins d'uranium, nickel, zinc et plus de cadmium (élément lié aux engrais phosphatés). Nous avons aussi remarqué une augmentation des teneurs en phosphore dissous en 2000 comme pour le cadmium par rapport à la période 94-96 confirmant cette hypothèse (tableau III-1 p70).

	Moyenne 2000			Moyenne 94-95-96	Ecart amont-inter	Ecart amont-aval
	amont	inter	aval			
<b>Sr</b>	3 394	3 704	3 565	4291	9%	5%
<b>Li</b>	1 407	1 453	1 401	1441	3%	1%
<b>Ba</b>	147	158	143	182	7%	-2%
<b>Cr</b>	44	46	55		1%	<b>25%</b>
<b>Ni</b>	20	49	28	<b>59</b>	<b>145%</b>	<b>40%</b>
<b>Rb</b>	30	24	27	24	<b>-20%</b>	<b>-10%</b>
<b>Zn</b>	23	26	22	<b>46</b>	<b>13%</b>	-4%
<b>Cu</b>	17	15	18	18	<b>-12%</b>	6%
<b>Co</b>	5,9	7,0	6,5		<b>19%</b>	<b>10%</b>
<b>U</b>	4,3	5,2	4,9	<b>10,4</b>	<b>21%</b>	<b>14%</b>
<b>Cd</b>	0,97	1,37	1,13	<b>0,35</b>	<b>41%</b>	<b>16%</b>
<b>Pb</b>	0,34	0,25	0,12	0,39	<b>-26%</b>	<b>-65%</b>

**Tableau IV-1** : Moyennes pour l'année 2000 aux points amont, inter et aval, pour la période 94-96 des teneurs en éléments traces (nM) dans le Négron et les écarts-types amont-inter et amont-aval.

#### IV.2.1.1. Evolutions spatiales

La variabilité spatiale des concentrations en éléments traces dans les eaux du Négron par rapport au marais de Taligny (amont-inter et amont-aval) est plus ou moins importante selon les éléments (tableau IV-1).

Les variations sont faibles (<10%) pour les éléments les plus abondants Sr, Li et Ba. Ces éléments ne semblent pas être influencés par la zone de rétention.

Pour le chrome, les teneurs mesurées à l'entrée et dans le drain sont proches. Mais à la sortie du marais, elles sont plus élevées (25%). Cette augmentation pourrait être liée aux apports du Quincampoix.

Nous observons une faible augmentation des teneurs en Zn, Co et U, et une faible diminution des concentrations en Rb et Cu dans le drain par rapport à l'entrée du marais (15% en moyenne). Ces variations sont moins significatives à la sortie du marais. En effet, les eaux du drain ont en partie réagi dans le marais et à sa sortie, nous observons une contribution du Quincampoix.

Les trois éléments Zn, Co et U sont libérés au niveau de la zone humide soit par dissolution de phases solides, soit par complexation avec la MO augmentant leur solubilité.

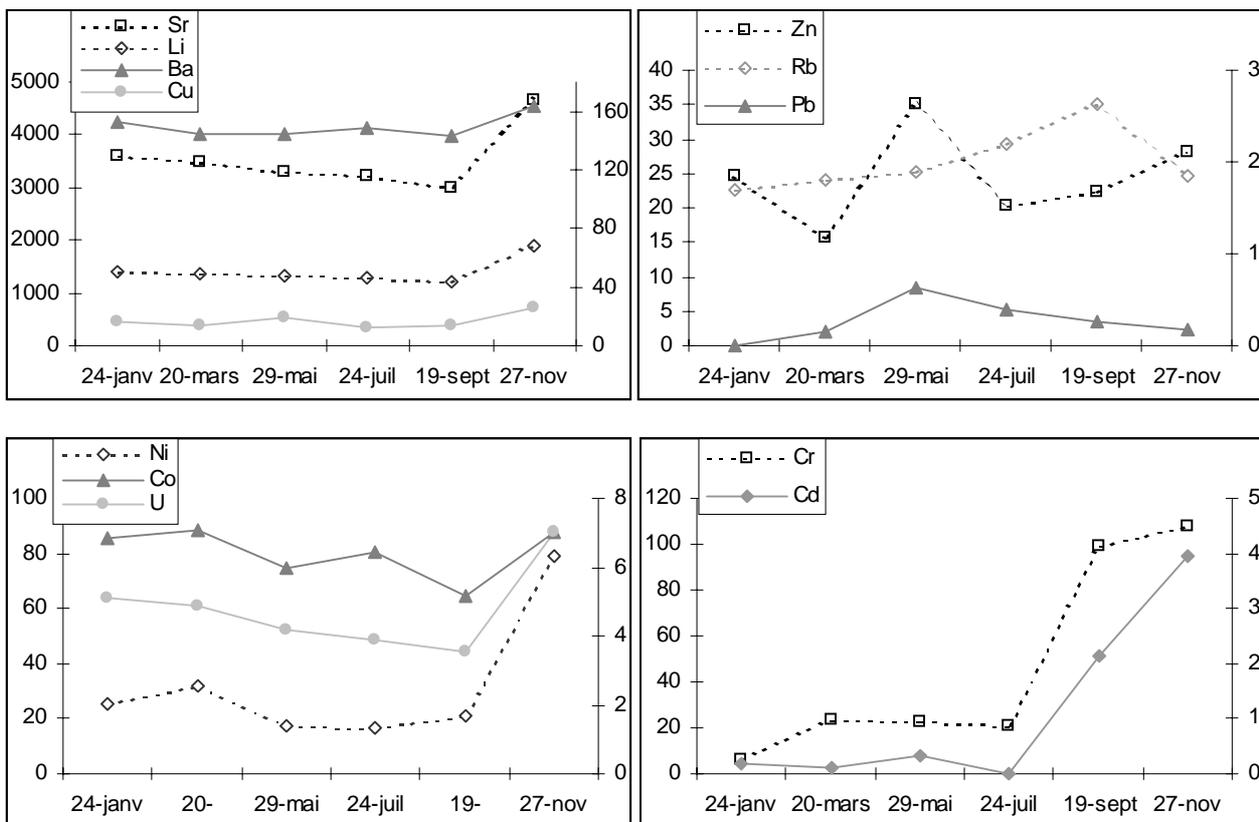
Par contre, les deux éléments Rb et Cu semblent être retenus dans le marais. Le cuivre peut être réduit en Cu(I) (forme peu soluble), se complexer avec la matière organique, précipiter ou co-précipiter avec une phase solide. Quant au rubidium, il est sans doute adsorbé sur les argiles contenues dans les sédiments de la zone humide (**Diaz Pinthier 1999**).

Les variations spatiales amont-inter et amont-aval pour Ni, Cd et Pb sont plus élevées (25 à 145% dans le drain). Les concentrations augmentent pour Ni et Cd au niveau de la zone de rétention : ces deux éléments sont soit libérés au niveau du marais, soit issus d'une nappe plus chargée que le Négron (nappe latérale, nappe profonde). Les concentrations diminuent pour Pb vers l'aval contrairement à ce que nous observons dans les eaux du marais (§ IV.2.2). Le plomb peut se trouver dans les eaux de surface sous forme de complexes moins solubles, se diluer avec des eaux moins riches en Pb que le Négron (eaux de ruissellement) en traversant le marais.

Les études de **Oubelkasse (1998)** avaient montré que les éléments Sr, Ba et U étaient libérés au niveau de la zone de rétention. Les comportements de Sr et Ba sont donc différents dans cette étude. Cette différence pourrait être reliée aux changements de pratiques agricoles entre l'année 2000 et la période 94-96.

#### IV.2.1.2. Evolutions temporelles

Sur la figure IV-1, nous avons présenté les tendances saisonnières des teneurs en éléments traces dissous dans les eaux de rivière pendant l'année 2000.



**Figure IV-1** : Evolutions temporelles des concentrations en éléments traces dissous en nM dans les eaux de rivière.

L'axe des ordonnées à gauche correspond aux courbes en pointillées et à droite aux courbes pleines.

Les concentrations en Sr, Li, Ba et Cu sont assez stables pendant l'année 2000. Elles augmentent en novembre à cause des eaux de ruissellement enrichies de ces mêmes éléments par rapport au Négron.

Les eaux de rivière ont tendance à être plus concentrées en Rb, Zn et Pb en été qu'en hautes eaux. Ces éléments proviennent sans doute des eaux souterraines (observé par **Oubelkasse (1998)** pour le cas du rubidium).

Par contre, les teneurs en Ni, Co et U sont plus élevées en hautes eaux qu'en basses eaux. Présents dans les produits fertilisants, ils proviennent essentiellement du lessivage des sols. D'après **Oubelkasse (1998)**, U, Cu et Ba présentent ces mêmes variations saisonnières mais les résultats de 2000 ne nous montrent que des tendances.

Les concentrations en Cr et Cd sont faibles de janvier à fin juillet. Puis en septembre-novembre, elles augmentent pour atteindre des valeurs assez élevées. Le cadmium est un élément lié aux engrais phosphatés (**Thévenot et al. 1998**). L'augmentation des teneurs en cadmium dans les eaux de rivière est en phase avec celle observée avec les ions orthophosphate dissous (figure III-11) ce qui semble indiquer que ces deux éléments (Cr, Cd) proviendraient essentiellement des eaux de ruissellement enrichies en produits fertilisants.

Dans les eaux de rivière, seul le strontium est corrélé positivement avec le calcium et le magnésium (respectivement  $R^2=0,761$  et  $R^2= 0,886$ ). Il a la même origine que ses homologues majeurs.

#### IV.2.1.3. Conclusions sur les eaux de rivière

Cette étude nous donne les tendances des comportements des éléments traces dans les eaux de rivière. Nous avons essayé d'évaluer l'impact de la zone humide en comparant les concentrations amont-inter et amont-aval. Les éléments Sr, Li, Ba et Cr ne semblent pas être influencés par la zone humide. Par contre, les éléments Ni et Cd (Zn, Co et U dans une moindre mesure) semblent être soit libérés de la zone de rétention, soit apportés par une nappe plus chargée que le Négron. Les éléments Rb, Cu et Pb quant à eux semblent être soit retenus, soit dilués au niveau du marais.

Ces éléments sont influencés par les apports anthropiques notamment l'agriculture. De ce fait, en période de ruissellement important, nous observons généralement une augmentation de leurs concentrations dans le Négron.

## IV.2.2. Eaux du marais

Afin d'étudier la répartition dans l'espace et le temps des teneurs en éléments traces dans les eaux du marais, nous avons présenté les évolutions temporelles des concentrations d'un élément pour les sept piézomètres, sur chaque figure. Les teneurs ont été mesurées aux niveaux 2 et 3 pour les piézomètres où on observe une alternance des conditions redox (P1, P5 et P7), et ceux situés en milieu réducteur (P3 et P6). Pour les piézomètres situés en milieu oxydant (P2 et P4), seul le niveau tourbeux a été examiné. La concentration moyenne pendant l'année 2000 du Négron ainsi que celles mesurée en P2-2 (caractéristique de la nappe latérale) sont reportées sur les graphiques. Les concentrations moyennes mesurées pendant la période 94-96 du Chavenay et du Quincampoix sont présentées respectivement en P1 et P7.

Nous présenterons les résultats sur les alcalins et alcalino-terreux (Li, Rb, Sr et Ba) puis sur les éléments de transition (Co, Ni, Cu et Zn), l'uranium, le chrome, le cadmium, et le plomb.

L'ordre d'abondance des éléments traces dans les eaux du marais est proche de celui du Négron sauf pour Rb qui est présent en plus faible quantité dans le marais.

### IV.2.2.1. Alcalins et alcalino-terreux (Li, Rb, Sr, Ba)

#### IV.2.2.1.1. Strontium, lithium

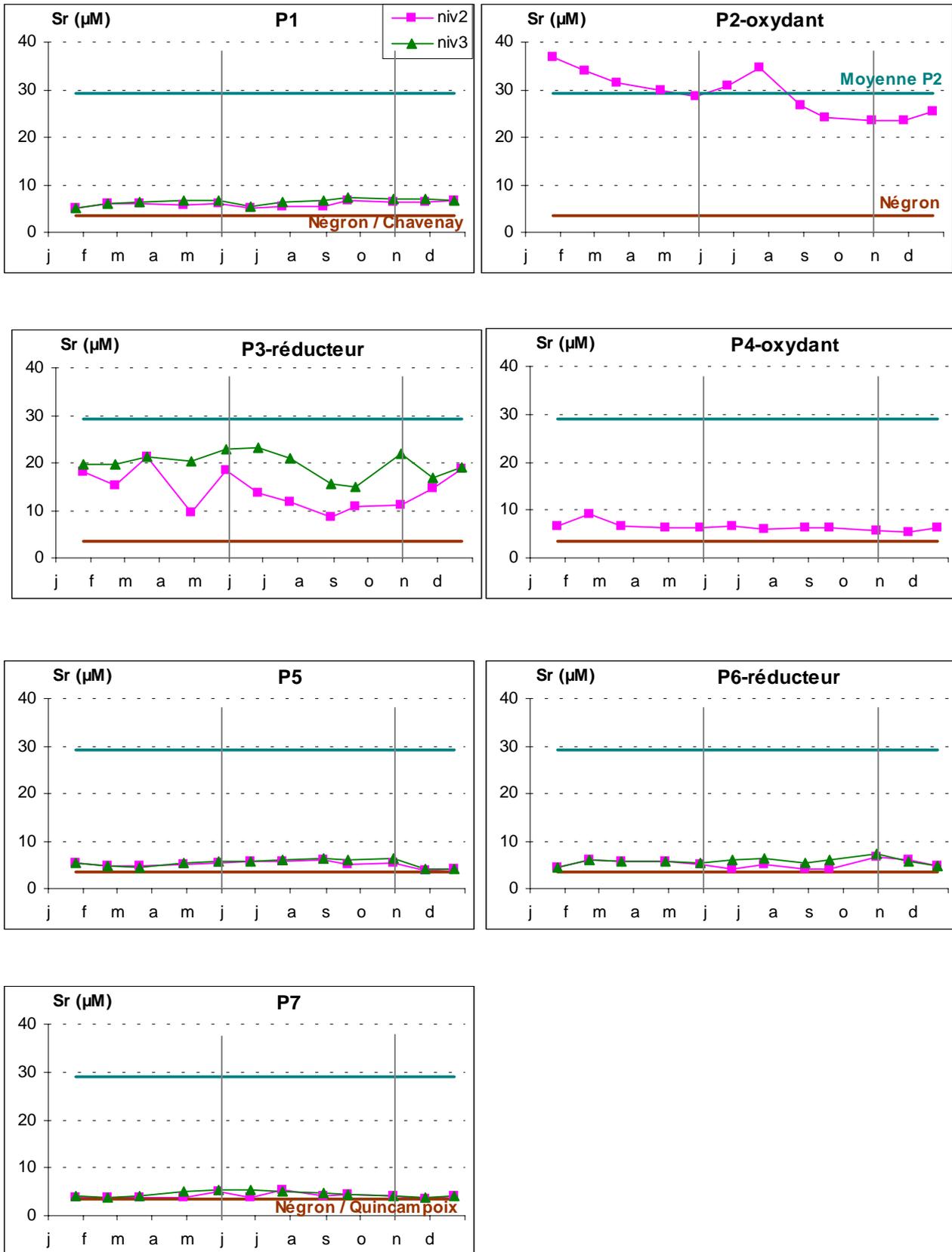
D'après les calculs de spéciation, les éléments Sr et Li sont essentiellement présents sous forme d'ions libres dans le marais ( $\text{Sr}^{2+} > 80\%$ ,  $\text{Li}^+ > 90\%$ ). Les eaux du marais sont sous-saturées par rapport à la strontianite ( $\text{SrCO}_3$ ) et la célestite ( $\text{SrSO}_4$ ).

Les évolutions spatiales et temporelles des teneurs en Sr et Li sont les mêmes (figures IV-2, IV-3). Les eaux arrivant en P2 et P3 se distinguent des autres piézomètres.

En P2-2 et P3, les teneurs en Sr et Li sont élevées comparées à celles mesurées au niveau des autres piézomètres et dans le Négron.

- En P2-2, elles diminuent de janvier à mai et augmentent en période de basses eaux pour se stabiliser de septembre à décembre. Les concentrations sont comprises entre 23 et 37  $\mu\text{M}$  en Sr, entre 3,4 et 5,4  $\mu\text{M}$  en Li.

Les eaux arrivant en P3 sont plus chargées en lithium qu'en P2-2 et inversement pour le strontium. Les concentrations oscillent entre 8,5 et 23  $\mu\text{M}$  en Sr, entre 2,6 et 6  $\mu\text{M}$  en Li. Elles varient significativement et suivent les mêmes évolutions temporelles. De plus, les signaux augmentent avec la profondeur. Les teneurs augmentent de janvier à mai avec un pic négatif en P3-2, le 28/04/00, attribué à une dilution avec les eaux du Négron. Puis elles diminuent jusque fin août et augmentent légèrement jusque fin décembre.



**Figure IV-2 :** Evolution de la concentration en strontium en  $\mu\text{M}$  dans les eaux du marais pendant l'année 2000.

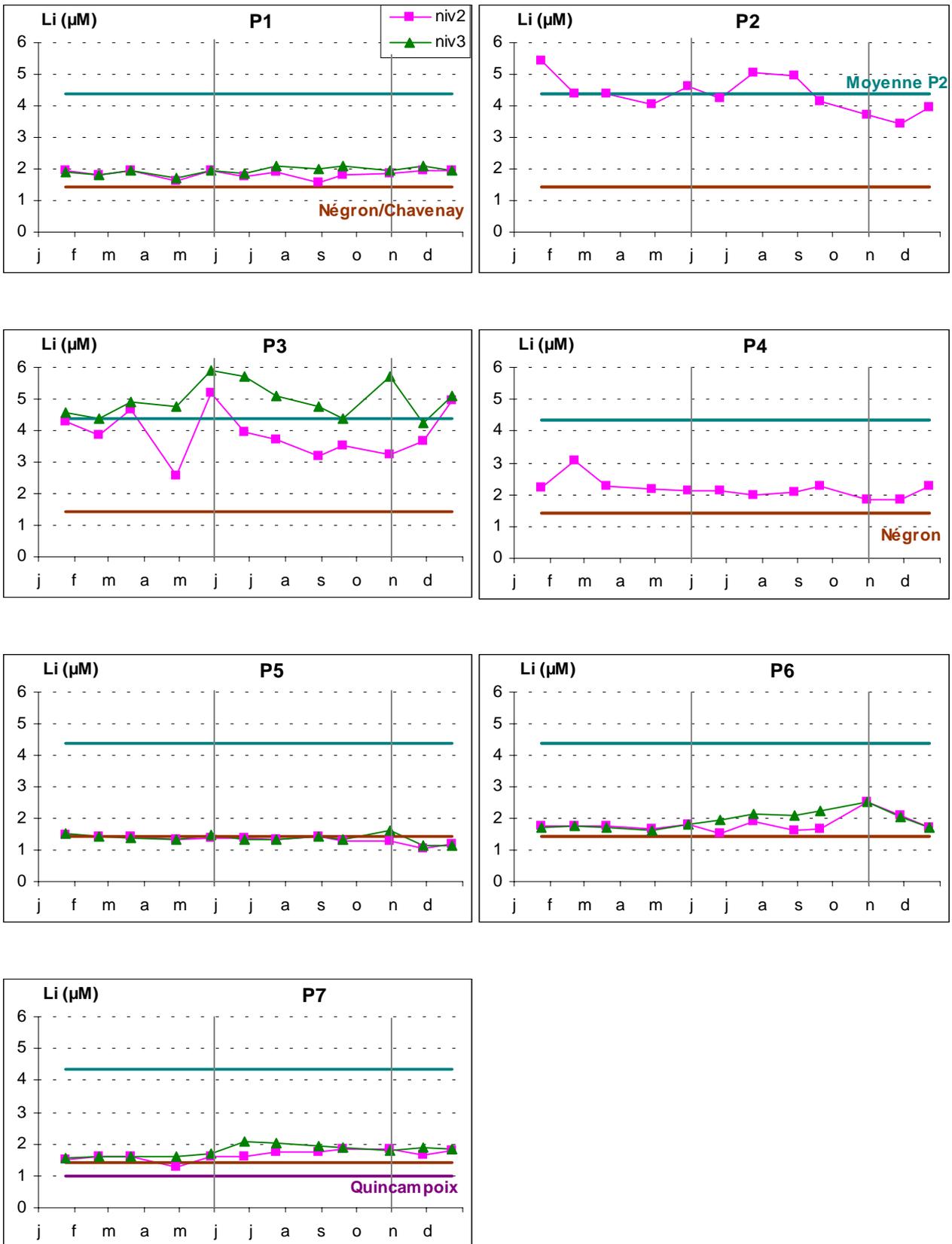
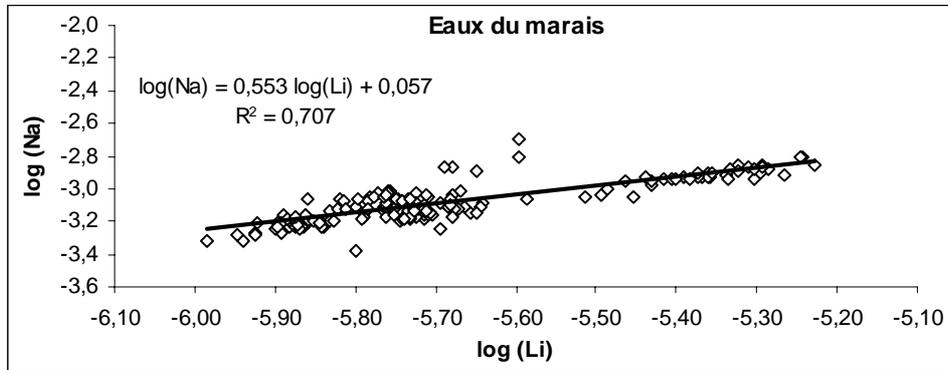
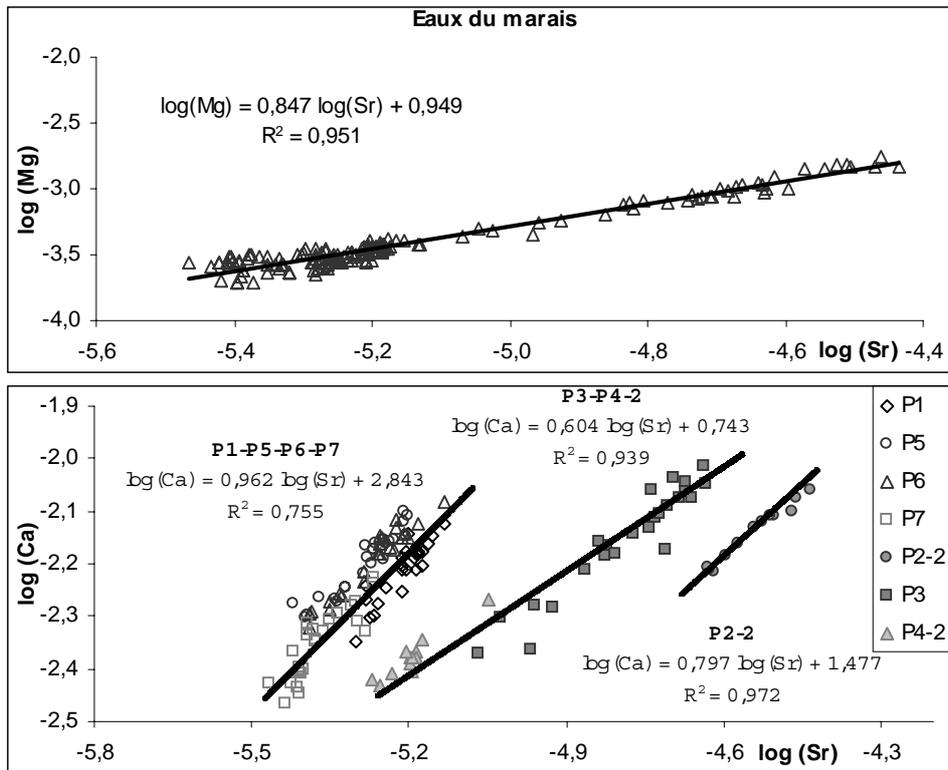


Figure IV-3 : Evolution de la concentration en lithium en µM dans les eaux du marais pendant l'année 2000.

- Au niveau des autres piézomètres (P1, P4, P5, P6 et P7), les concentrations en Sr et Li sont assez stables pendant la période étudiée. Elles sont plus faibles qu'en P2-2 et P3, et généralement plus élevées que dans le Négron. Elles oscillent entre 3,4 et 9  $\mu\text{M}$  en Sr, entre 1 et 3  $\mu\text{M}$  en Li.



**Figure IV-4** : Relation entre les concentrations en lithium et sodium dans les eaux du marais.



**Figure IV-5** : Relation entre les teneurs en strontium et les ions magnésium, calcium dans les eaux du marais.

En P4-2, le 22/02/00, une augmentation des concentrations en Sr et Li est détectée en phase avec une hausse de la conductivité et des teneurs en  $\text{Ca}^{2+}$  : les eaux arrivant en P4-2 se mélangent avec la nappe latérale provenant des coteaux turoniens plus chargée.

Pour P6, en période de hautes eaux, les deux niveaux sont confondus ; en basses eaux, le signal de P6-2 diminue légèrement et celui de P6-3 augmente pour atteindre une valeur maximale le 30/10/00. Nous avons sans doute une nappe plus chargée que la nappe alluviale qui alimente P6-3 (nappe profonde).

Dans les eaux du marais, les concentrations en lithium sont corrélées avec les ions  $\text{Na}^+$  (figure IV-4). Le lithium est présent dans les minéraux en substitution de son homologue majeur  $\text{Na}^+$ . Ce qui indique que  $\text{Na}^+$  et  $\text{Li}^+$  ont la même origine, et proviennent essentiellement des micas et argiles.

Dans les eaux du marais, le strontium est corrélé positivement au magnésium (figure IV-5) indiquant que ces deux éléments ont la même origine et/ou subissent les mêmes processus.

Le rapport des concentrations Sr/Ca (eq./eq.) est constant pendant la période étudiée et est différent selon l'alimentation des piézomètres (figure IV-5). Par comparaison avec le rapport calculé dans les eaux du Négron :

- en P1, P7 : le rapport est proche (voisin de  $0,98.10^{-3}$ ) ;
- en P5, P6 : le rapport est légèrement plus faible (égal à  $0,83.10^{-3}$ ) ;
- en P2-2, P3, P4-2 : le rapport est plus élevé ( $\text{P2-2} > \text{P3-3} > \text{P3-2} > \text{P4-2}$ ). Ce rapport est voisin de  $4.10^{-3}$  en P2-2 et de  $1,53.10^{-3}$  en P4-2.

Les piézomètres essentiellement alimentés par les eaux du Négron et la nappe alluviale (sauf P4-2) ont un rapport proche de la moyenne des bassins carbonatés français (**Meybeck 1986**). Par contre, pour les piézomètres approvisionnés par la nappe latérale, le rapport Sr/Ca est élevé. Les teneurs élevées en strontium sont sans doute une des caractéristiques de la nappe latérale arrivant dans le marais. En effet, les substrats et sols turoniens sont plus chargés en Sr que les formations cénomaniennes (annexe 1).

En résumé, les eaux arrivant en P2 et P3 sont chargées en Sr et Li ; ces deux éléments caractérisent la nappe latérale provenant des coteaux turoniens. La nappe alluviale, quant à elle, est légèrement plus chargée en Sr et Li que les eaux du Négron. En P4-2, nous observons une contribution de la nappe latérale par effet de diffusion de P4-3 vers P4-2.

La zone de rétention ne sert ni de puits ni de source vis-à-vis du strontium et du lithium, éléments qui ne sont pas influencés par les changements de conditions redox et par la présence de composés organiques.



Figure IV-6 : Evolution de la concentration en baryum en nM dans les eaux du marais pendant l'année 2000.

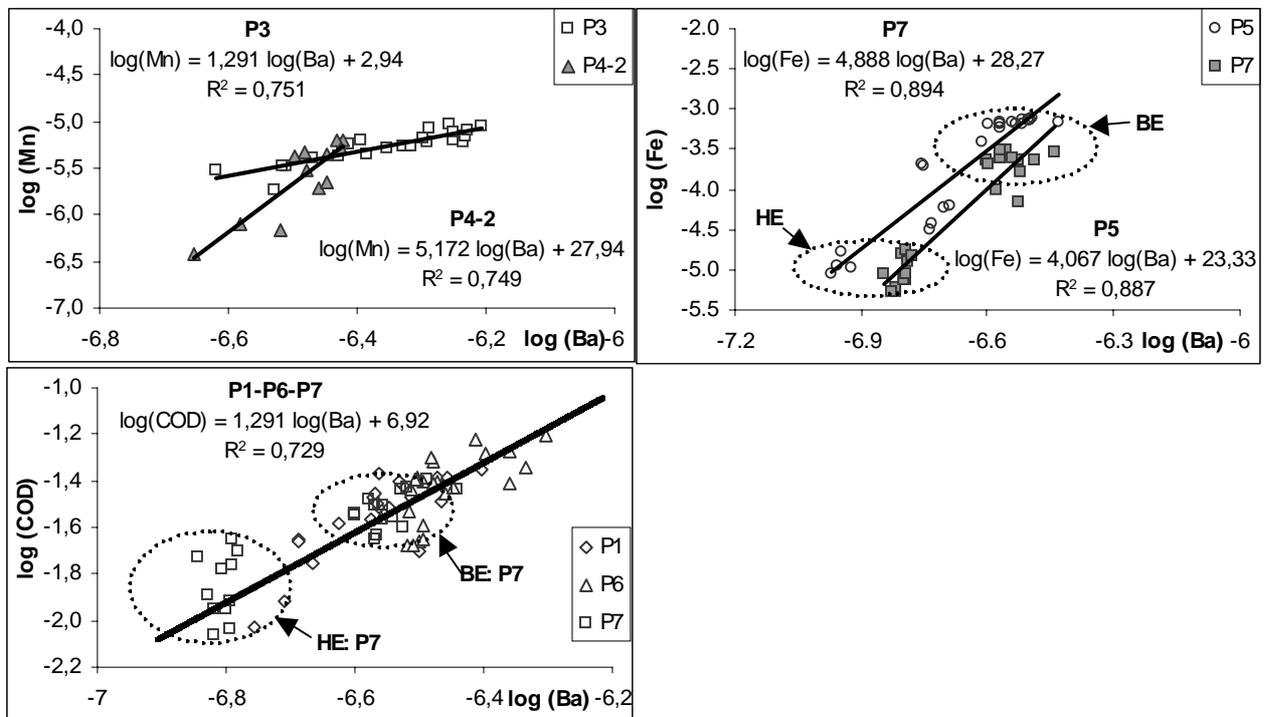
#### IV.2.2.1.2. Baryum

D'après les calculs de spéciation, le baryum est présent majoritairement sous forme d'ions libres ( $Ba^{2+} > 60\%$ ). En P2-2 et P3, la deuxième forme est le complexe avec les ions sulfate ( $BaSO_4^0 \approx 30\%$ ).

Les concentrations en Ba en solution sont contrôlées par la barytine ( $BaSO_4$ ). Par rapport à cette phase solide, les eaux sont :

- sous-saturées en P7 ;
- à l'équilibre en P1, P4 (BE) et P5 (HE) ;
- sur-saturées en P2, P3, P4 (HE), P5 (BE) et P6.

Ces variations spatiales et temporelles sont liées aux évolutions des concentrations mesurées dans les eaux du marais (figure IV-6).



**Figure IV-7 :** Relation entre les teneurs en baryum et en manganèse, en fer et en COD.

Les concentrations mesurées en P2-2 sont stables et sont en moyenne égales à 331 nM. Elles sont environ deux fois plus concentrées que les eaux du Négron.

Au niveau de P3, les eaux sont plus chargées en Ba qu'en P2-2 alors que ces deux piézomètres sont alimentés par la nappe latérale. Les concentrations oscillent entre 241 et 620 nM. Nous observons de bonnes corrélations entre le baryum et le calcium, le strontium, le lithium, le sulfate (éléments caractérisant la nappe latérale). Nous pouvons supposer que la nappe latérale est caractérisée par des teneurs élevées en Ba.

Au niveau de P3, le baryum et le manganèse en solution sont corrélés positivement (figure IV-7) indiquant que les cycles de ces deux éléments sont associés. Les teneurs en Mn

et en Ba en solution évoluent de la même façon : elles sont faibles en P2-2 et augmentent en P3. Nous pouvons supposer qu'en milieu oxydant (P2-2), le baryum est adsorbé sur les oxyhydroxydes de Mn et qu'en milieu réducteur (P3), il est libéré lors de leur dissolution.

Au niveau des piézomètres influencés par la nappe alluviale et les eaux de rivière, nous observons des variations temporelles et spatiales des concentrations en Ba.

Au niveau de P1, les concentrations en Ba varient significativement et sont assez élevées comparées aux eaux du Négron. A l'étiage, les concentrations sont plus faibles qu'en hautes eaux et comprises entre 175 et 395 nM en Ba. Une chute de la concentration en Ba est observée le 26/06/00 pour les deux niveaux, attribuée à une dilution avec des eaux peu chargées en Ba (eaux de ruissellement).

En P4-2, nous mesurons des concentrations assez stables (en moyenne égales à 329 nM) et proches de celles mesurées en P2-2. Le baryum peut diffuser du niveau P4-3 influencé par la nappe latérale venant des coteaux turoniens (chargée en baryum) vers P4-2 essentiellement alimenté par les eaux de rivière.

Pour P6, nous observons les mêmes évolutions temporelles et verticales que pour Sr et Li (avec des variations plus significatives). Les teneurs oscillent entre 276 et 500 nM en Ba. A l'étiage, nous avons une contribution d'une nappe plus chargée en P6-3 que les eaux de rivière et la nappe alluviale.

Pour P5 et P7, nous observons des variations saisonnières pour les deux niveaux. En hautes eaux, les concentrations sont proches de celles mesurées dans le Négron et de mai à novembre, elles augmentent pour atteindre environ 300 nM en Ba. Au niveau de ces deux piézomètres, nous observons les mêmes évolutions saisonnières qu'avec le fer. Nous mesurons de faibles concentrations en hautes eaux (milieu oxydant) et elles sont élevées en basses eaux (milieu réducteur). De plus, nous avons mis en évidence une corrélation positive entre le fer et le baryum (figure IV-7). Ainsi, le baryum est lié au cycle du fer dans les eaux du marais lorsque nous observons une alternance des conditions d'oxydoréduction. En milieu oxydant, le baryum semble être associé aux oxyhydroxydes de fer, et en milieu réducteur, le baryum est libéré en solution avec le fer.

De plus, le baryum est corrélé au carbone organique dissous au niveau des piézomètres alimentés par la nappe alluviale (figure IV-7) confirmant que la distribution du baryum en solution est influencée par les variations des conditions d'oxydoréduction.

En résumé, la nappe latérale est caractérisée par des concentrations élevées en Ba et la nappe alluviale par des concentrations intermédiaires entre cette nappe et les eaux de rivière. Dans les eaux du marais, la distribution du baryum en solution est contrôlée par les processus de précipitation/dissolution de la barytine  $BaSO_4$ . De plus, au niveau de la nappe latérale, les concentrations en baryum sont corrélées avec le Mn et, lorsque nous observons une alternance

des conditions redox nette (P5 et P7), le baryum semble être lié au cycle du fer. Nous pouvons penser que le baryum est libéré en solution lorsque le milieu est réducteur ; le baryum adsorbé peut être libéré en solution par dissolution des oxyhydroxydes de Fe(III) et/ou de Mn (III, IV).

Dans les eaux du Négron, nous n'avons pas détecté d'augmentation de la concentration en Ba vers l'aval du marais contrairement à ce qu'avait observé **Oubelkasse (1998)**. Cependant, l'étude des eaux du marais a mis en évidence que le baryum est libéré de la zone de rétention lors de la dissolution des oxyhydroxydes de Fe et de Mn en milieu réducteur.

#### IV.2.2.1.3. Rubidium

Les évolutions spatiales et temporelles du Rb sont reportées sur la figure IV-8. Les concentrations en Rb sont généralement plus faibles que dans le Négron sauf en P1 et en P7 (essentiellement en basses eaux). En P2-2 et P3, les concentrations ont tendance à être plus élevées à l'étiage qu'en période de hautes eaux et sont environ trois fois plus faibles que dans le Négron. Elles sont en moyenne égales à 10 nM en P2-2 et à 6 nM en P3 contre 27 nM dans le Négron. Ainsi, la nappe latérale provenant des coteaux turonien semble être caractérisée par de faibles concentrations en Rb.

En P1 et P7, les teneurs en rubidium varient de façon significative pendant la période étudiée et sont élevées par rapport aux autres piézomètres. Elles sont comprises entre 11 et 49 nM en P1, entre 25 et 68 nM en P7.

- Pour P1, elles sont assez faibles par rapport au Négron et constantes de janvier à mai. Puis, elles augmentent pour atteindre celles mesurées dans le Négron en P1-3, et celles détectées dans le Chavenay (**Oubelkasse 1998**) en P1-2 fin août. Une chute des teneurs en Rb est observée en septembre avec les pluies d'automne.
- Pour P7, en période de hautes eaux, les deux niveaux sont proches de ceux du Négron tandis qu'à l'étiage, les concentrations augmentent avec des signaux plus élevés en P7-3 qu'en P7-2.

Le rubidium majoritairement apporté par les eaux souterraines (élément qui provient essentiellement de l'altération des roches) est caractérisé par des concentrations élevées à l'étiage et faibles en périodes de hautes eaux dans les eaux de rivière (**Oubelkasse 1998**). Or les deux piézomètres (P1 et P7) situés à la confluence du Négron avec les affluents de rive gauche sont influencés par ceux-ci ce qui peut expliquer la variation saisonnière des concentrations en Rb.

En P4-2 et P5, les teneurs en Rb sont faibles et constantes pendant la période étudiée. Elles sont en moyenne égales à 4 et 6 nM respectivement.

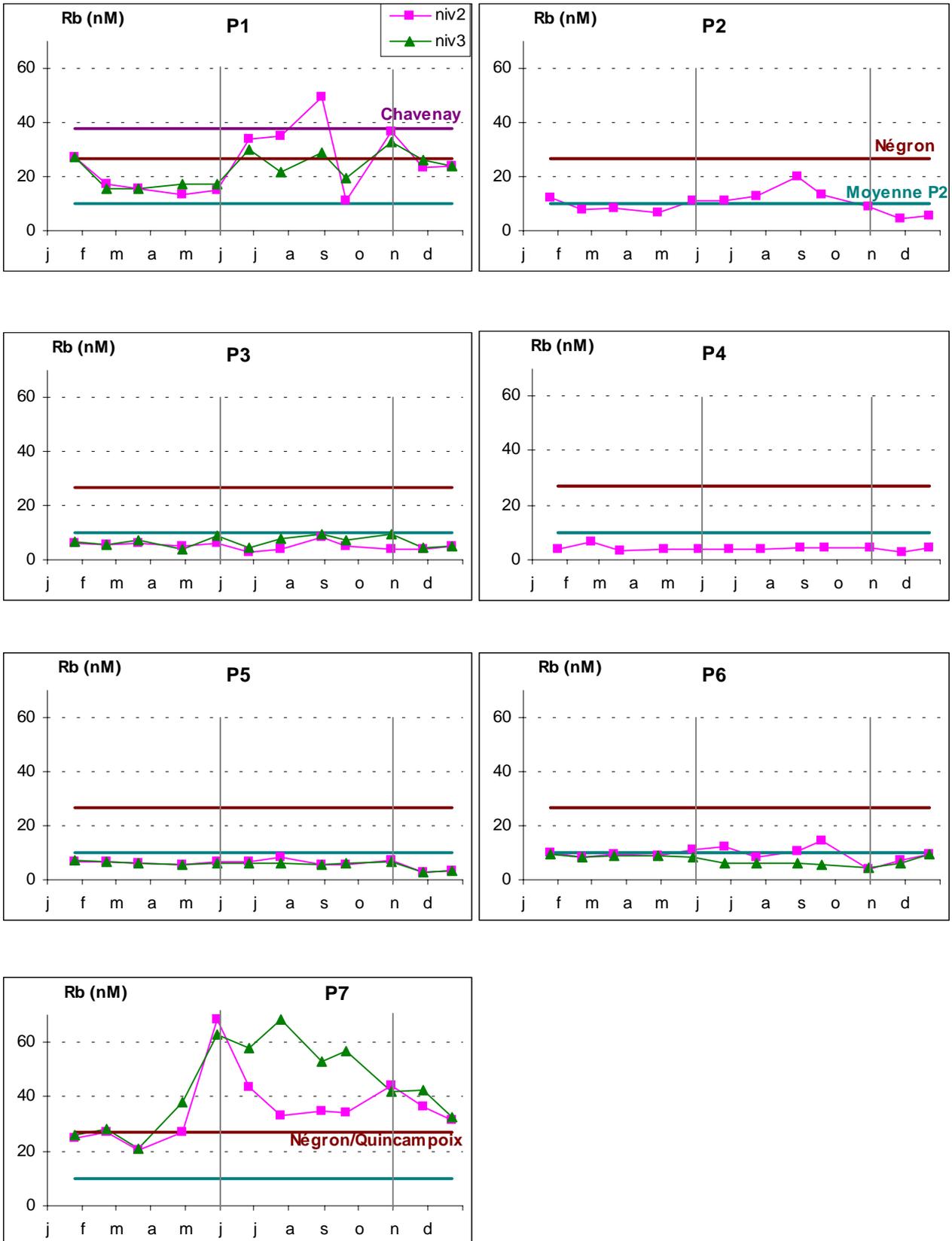
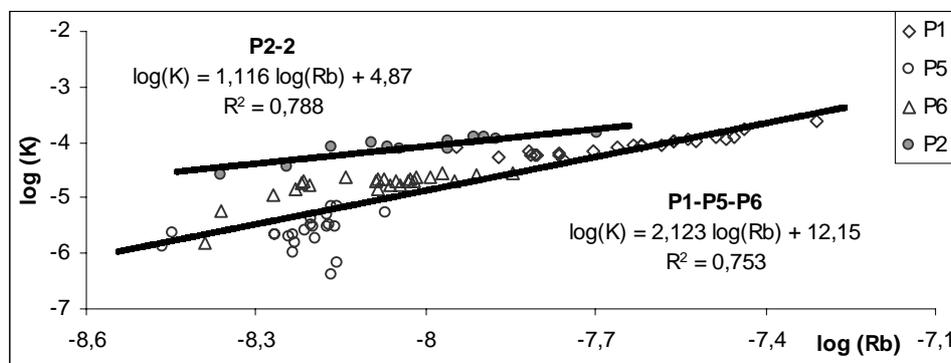


Figure IV-8 : Evolution de la concentration en rubidium en nM dans les eaux du marais pendant l'année 2000.

Au niveau de P6, en période de hautes eaux, les deux niveaux sont confondus et proches de 10 nM. A l'été, les signaux de P6-2 augmentent tandis que ceux de P6-3 diminuent légèrement. Sur la période étudiée, les concentrations sont en moyenne égales à 8 nM.

Dans les eaux du marais, le potassium et le rubidium ont des comportements similaires et sont corrélés positivement (figure IV-9) sauf en P7. La distribution de ces deux éléments est régie par les mêmes processus. Le rubidium a la même origine minéralogique que le potassium. Ces deux éléments sont connus pour être retenus sélectivement sur les argiles (**Diaz Pinthier 1999**) et assimilés par la végétation (**Picouet et al. 2002**). Aussi, le rubidium est adsorbé sur les argiles et/ou assimilé par la végétation. Cependant en P7, nous observons une augmentation des concentrations en Rb à l'été attribuée à une contribution des eaux souterraines riches en Rb (**Oubelkasse 1998**) ou à une contribution du Quincampoix.



**Figure IV-9** : Relation entre les teneurs en rubidium et en potassium.

#### IV.2.2.2. Eléments de transition (Co, Ni, Cu, Zn)

Les évolutions spatiales et temporelles en Co, Ni, Cu et Zn sont différentes. Aussi, la présentation des résultats de ces éléments de transition se fera séparément. Le chrome qui a un comportement similaire au cadmium sera présenté ultérieurement.

##### IV.2.2.2.1. Cobalt

Les évolutions temporelles des concentrations en cobalt dans le marais sont présentées figure IV-10. Globalement, elles sont plus élevées que celles du Négron (6,4 nM en moyenne pour l'année 2000). Les concentrations moyennes du Chavenay et du Quincampoix ne sont pas reportées sur la figure IV-10 car elles n'ont pas été mesurées pendant la période 94-96.

Les eaux arrivant en P3 sont chargées en Co comparées aux autres piézomètres. Les concentrations varient significativement en fonction du temps et de la profondeur. Elles sont plus élevées en période de hautes eaux et diminuent à l'été avec un pic négatif observé le 28/04/00, en P3-2. Elles sont plus élevées en P3-3 qu'en P3-2 et oscillent entre 21 et 126 nM.

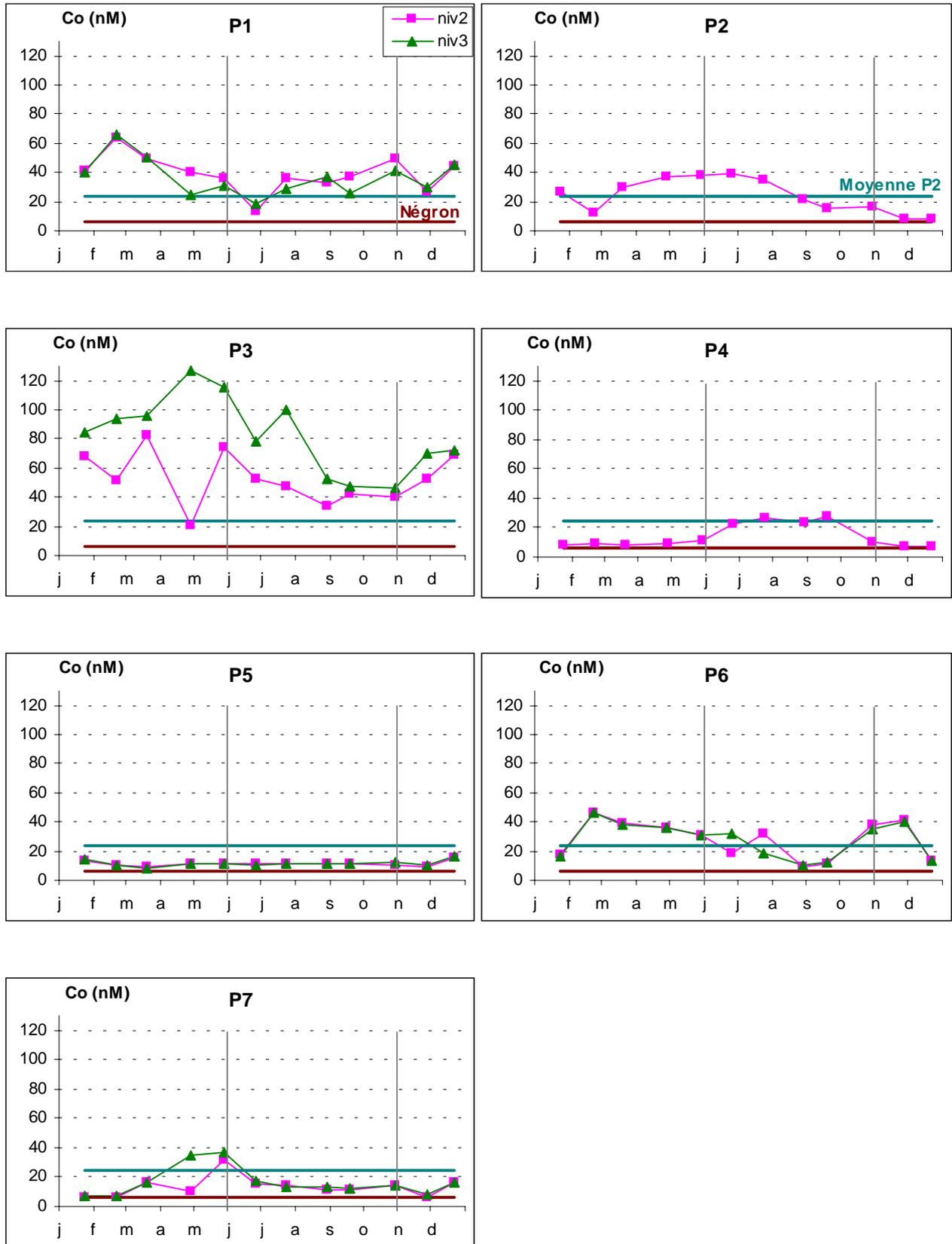
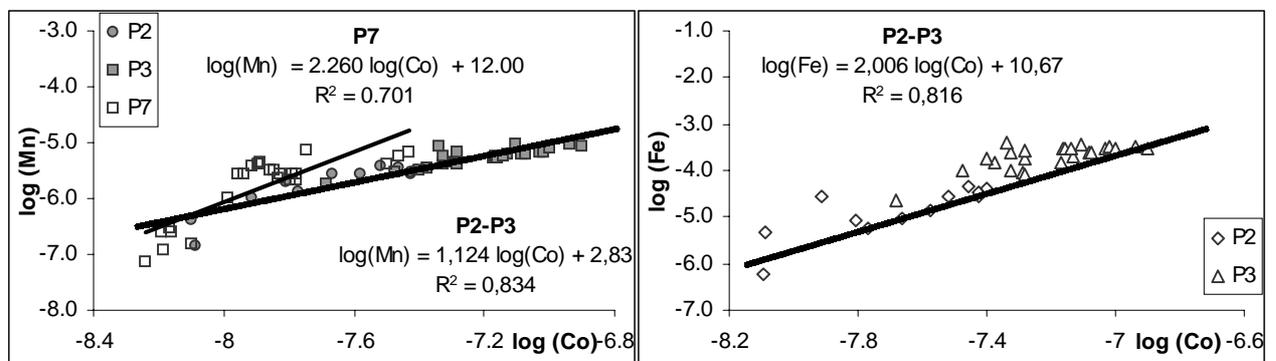


Figure IV-10 : Evolution de la concentration en cobalt en nM dans les eaux du marais pendant l'année 2000.

En P3, les évolutions spatiales et temporelles suivent celles de la conductivité, des teneurs en  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  c'est-à-dire les éléments caractérisant la nappe latérale venant des coteaux turoniens. Cependant, les eaux arrivant en P2-2 ne sont pas chargées en Co alors que ce piézomètre est aussi alimenté par la nappe latérale. Les concentrations en Co oscillent entre 8 et 40 nM.

Au niveau de ces deux piézomètres, le cobalt et le baryum ont les mêmes évolutions spatiales et temporelles (corrélation positive :  $R^2 = 0,775$ ). De plus le cobalt est corrélé avec le fer et le manganèse en solution (figure IV-11) ce qui indique que leurs cycles sont liés. En P3, le milieu est réducteur tandis qu'en P2 les conditions sont oxydantes. Le cobalt est sans doute associé aux oxyhydroxydes de Fe(III) et de Mn(III,IV) en milieu oxydant et est libéré en solution lors de leur réduction au niveau de P3. Le cobalt semble être régi par les mêmes processus que le baryum.

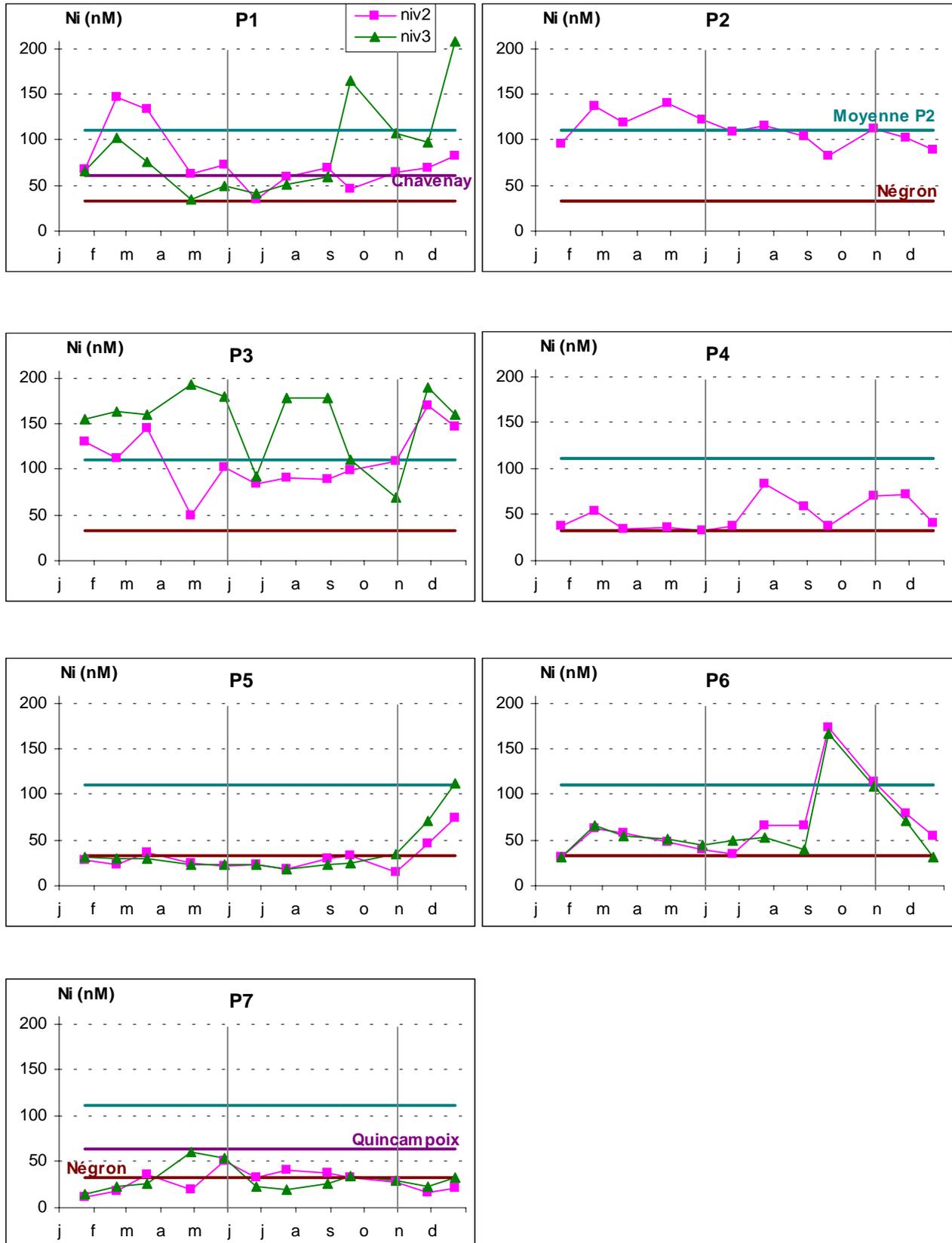


**Figure IV-11** : Relation entre les teneurs en cobalt et celles en manganèse et fer en solution.

Au niveau des autres piézomètres, les variations temporelles sont moins significatives. En P1 et P6, nous observons des variations saisonnières avec des concentrations plus élevées en périodes de recharge et de hautes eaux qu'à l'étiage. Les signaux des deux niveaux sont proches. Les concentrations oscillent entre 14 et 66 nM en P1, et entre 10 et 46 nM en P6.

Au niveau de P4-2, P5 et P7, les concentrations en Co varient peu et sont proches de celles mesurées dans le Négron (essentiellement en hautes eaux). En P4-2, elles augmentent à l'étiage et oscillent entre 7 et 28 nM. En P5, les deux niveaux sont confondus, stables ; les teneurs sont en moyenne égales à 12 nM. Pour P7, elles sont comprises entre 6 et 37 nM et sont plus élevées au printemps (avril, mai).

Le cobalt a tendance à évoluer de la même façon que le manganèse en solution en P7 : les cycles de ces deux éléments sont liés. Au niveau de ce piézomètre, la distribution du cobalt est influencée par les réactions mais aussi par les mélanges différents au cours du temps avec le Quincampoix. Cependant, cette corrélation n'est pas observée au niveau des



**Figure IV-12:** Evolution de la concentration en nickel en nM dans les eaux du marais pendant l'année 2000.

autres piézomètres influencés par la nappe alluviale. Nous avons sans doute une compétition entre plusieurs processus qui participent à la distribution du cobalt en solution et qui masquent les corrélations.

En résumé, la nappe latérale est caractérisée par des concentrations élevées en cobalt. Au niveau des nappes latérale et alluviale, le cobalt est associé aux oxyhydroxydes de Fe(III) et/ou de Mn(III,IV) en milieu oxydant, et est libéré en solution en milieu réducteur avec Fe(II) et/ou Mn(II). Cependant, d'autres processus semblent participer à la distribution du cobalt en solution (précipitation, adsorption ou co-précipitation).

Ainsi, l'étude des eaux du marais confirme les résultats obtenus sur les eaux de rivière : le cobalt est mis en solution vers l'aval de la zone humide.

#### **IV.2.2.2.2. Nickel**

Les concentrations en Ni sont élevées en P1, P2-2, P3 et P6 (septembre, octobre) comparées à celles mesurées dans le Négron et dans les autres piézomètres (figure IV-12). Elles varient significativement pendant la période étudiée pour P1 et P3.

En P3, elles sont comprises entre 50 et 193 nM et suivent les mêmes évolutions spatiales et temporelles que le cobalt. En P2-2, les teneurs en Ni sont assez élevées et sont comprises entre 83 et 141 nM. Elles ont tendance à diminuer pendant la période étudiée. Les concentrations élevées en Ni mesurées au niveau de ces deux piézomètres sont sans doute une des caractéristiques de la nappe latérale provenant des coteaux turoniens. Nous n'avons détecté aucune corrélation entre le nickel et le COD, le fer, le manganèse sauf en P3-2 où le nickel tend à évoluer comme le fer en solution.

Pour P1, les concentrations sont comprises entre 35 et 208 nM et suivent des évolutions saisonnières significatives avec des concentrations plus élevées en hautes eaux qu'à l'étiage. Les eaux arrivant en P1-2 sont chargées en Ni de janvier à juin par rapport à P1-3 puis les deux signaux sont proches jusque fin août. A partir de septembre jusque fin décembre, le niveau P1-3 est plus chargé en Ni qu'en P1-2. En hautes eaux, les eaux arrivant en P1 sont influencés par le Chavenay et le Négron enrichis en Ni. En période de basses eaux, le nickel peut précipiter sous forme de sulfure ou co-précipiter avec une phase solide (calcite, sidérite, vivianite).

Pour P6, les signaux des deux niveaux sont confondus. Les teneurs en Ni sont assez stables de janvier à fin août (proches de 50 nM) et augmentent brusquement en septembre à 170 nM en moyenne avec les pluies d'automne. Puis elles diminuent jusque fin décembre à environ 40 nM. Le nickel provient sans doute des eaux de ruissellement enrichies en Ni.

Au niveau de P4-2, P5 et P7, les teneurs en Ni varient peu dans le temps et sont proches de celles mesurées dans le Négron.

- En P4-2, elles augmentent légèrement à l'été et sont comprises entre 32 et 83 nM.
- Au niveau de P5, elles sont assez faibles jusqu'en octobre (proches de 25 nM pour les deux niveaux) et augmentent en novembre, décembre à 74 nM pour P5-2, à 112 nM pour P5-3.
- Pour P7, elles sont assez faibles et augmentent légèrement au printemps et en été. Elles sont comprises entre 11 et 60 nM.

Dans les eaux du marais, le nickel ne semble être lié ni au cycle du manganèse, ni à celui du fer, ni à celui du COD sauf en P4-2 où le nickel est corrélé positivement avec le COD ( $R^2=0,817$ ). Les processus contrôlant la distribution du nickel en solution ne semblent pas être liés à un mécanisme prépondérant.

La nappe latérale provenant des coteaux turoniens est donc caractérisée par des concentrations assez élevées en nickel comparées à la nappe alluviale et au Négron. De plus, le nickel ne semble pas être libéré de la zone de rétention. Cependant nous avons observé une forte augmentation des teneurs en Ni vers l'aval dans les eaux de rivière qui peut être attribuée à une contribution de la nappe latérale enrichie en Ni.

#### IV.2.2.2.3. Cuivre

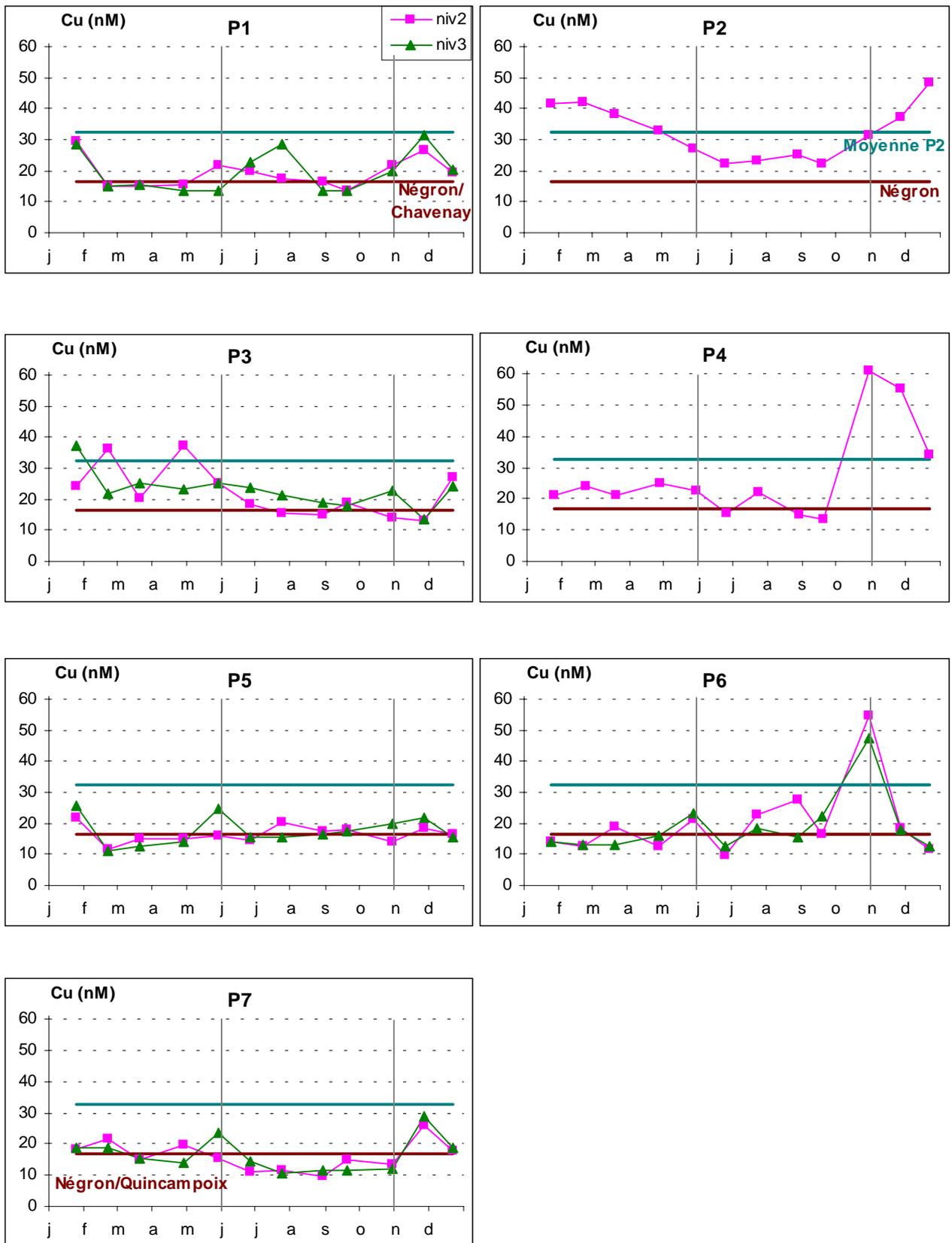
Les évolutions temporelles des concentrations en cuivre dans les eaux du marais sont présentées figure IV-13. Les signaux des niveaux 2 et 3 sont généralement assez proches.

D'après les calculs de spéciation, le cuivre est essentiellement sous forme réduite Cu(I) sauf en P2 et P4 où la forme prédominante est Cu(II) (surtout en période de hautes eaux).

Les eaux arrivant en P2-2 sont plus concentrées que les eaux de rivière et varient entre 22 et 48 nM. Les teneurs suivent des variations saisonnières et sont assez élevées en période de hautes eaux comparées à l'été. D'après les calculs de spéciation, en hautes eaux, la forme prédominante du cuivre est  $\text{Cu}^{2+}$  et à l'été, la forme majoritaire du cuivre en solution est la forme réduite  $\text{Cu}^+$  qui est moins soluble.

Au niveau de P3, les concentrations sont plus faibles qu'en P2-2 et légèrement plus élevées que dans le Négron. Elles sont comprises entre 13 et 37 nM. En période de basses eaux, les teneurs en Cu diminuent légèrement.

Au niveau de P4 et P6, les concentrations en Cu sont assez stables entre janvier et septembre puis augmentent le 30/10/00 pour atteindre des valeurs élevées. Ensuite, elles diminuent légèrement jusque fin décembre. Les teneurs oscillent entre 14 et 61 nM en P4-2, et entre 10 et 55 nM en P6. Les fortes concentrations en Cu détectées fin octobre sont sans doute apportées par des eaux de ruissellement enrichies en Cu. En effet, les composés à base de



**Figure IV-13** : Evolution de la concentration en cuivre en nM dans les eaux du marais pendant l'année 2000.

cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ) sont fréquemment utilisés comme pesticides. Mais cette hypothèse n'a pu être confirmée car nous n'avons pas mesuré les teneurs en Cu dans les eaux du Négron à cette période.

Les concentrations mesurées au niveau de P1, P5 et P7 sont plus faibles que celles détectées en P2, P4 et P6. Elles sont comprises entre 10 et 30 nM et sont proches des teneurs mesurées dans les eaux de rivière.

Ainsi, la nappe latérale est caractérisée par des concentrations élevées en hautes eaux et plus faibles à l'étiage et, la nappe alluviale est caractérisée par des teneurs en Cu proches de celles du Négron.

Nous n'avons observé aucune corrélation entre le cuivre en solution et le COD, le fer et le manganèse dissous sauf en P4-2 où le cuivre est corrélé négativement avec le manganèse ( $R^2=0,772$ ). Cependant, le cuivre est connu pour former des complexes solubles avec la MO que nous n'avons pas identifié dans le cadre de cette étude.

Nous observons une faible diminution des teneurs en Cu dans les eaux de rivière par comparaison amont-inter et amont-aval. Le cuivre est réduit en Cu(I) dans le marais qui est peu mobile et/ou complexé avec la MO dans la zone humide. Élément essentiel de la croissance de la végétation, il peut être assimilé.

#### IV.2.2.2.4. Zinc

Les évolutions temporelles pendant l'année 2000 des concentrations en zinc dans les eaux du marais sont présentées figure IV-14. Elles sont plus élevées que dans les eaux du Négron qui sont en moyenne égales à 24 nM.

D'après les calculs de spéciation, le zinc est majoritairement sous forme d'ions libres (>50%), la deuxième forme étant le complexe  $\text{ZnHCO}_3^+$ .

Au niveau des piézomètres P1 et P3, les teneurs en Zn sont les plus variables comme pour le cobalt et le nickel.

Les concentrations en zinc suivent les mêmes évolutions temporelles en P2-2 et P3. Elles augmentent de janvier à fin avril pour diminuer jusqu'en juillet. Puis elles se stabilisent et augmentent légèrement en novembre, décembre. Les teneurs mesurées en P2-2 varient entre 25 et 110 nM, et en P3 entre 32 et 155 nM. La nappe latérale venant des coteaux turoniens est caractérisée par des concentrations élevées en zinc (surtout en hautes eaux).

Les concentrations mesurées au niveau des autres piézomètres (P1, P5, P6 et P7) sont globalement plus élevées en période de basses eaux qu'en hautes eaux.

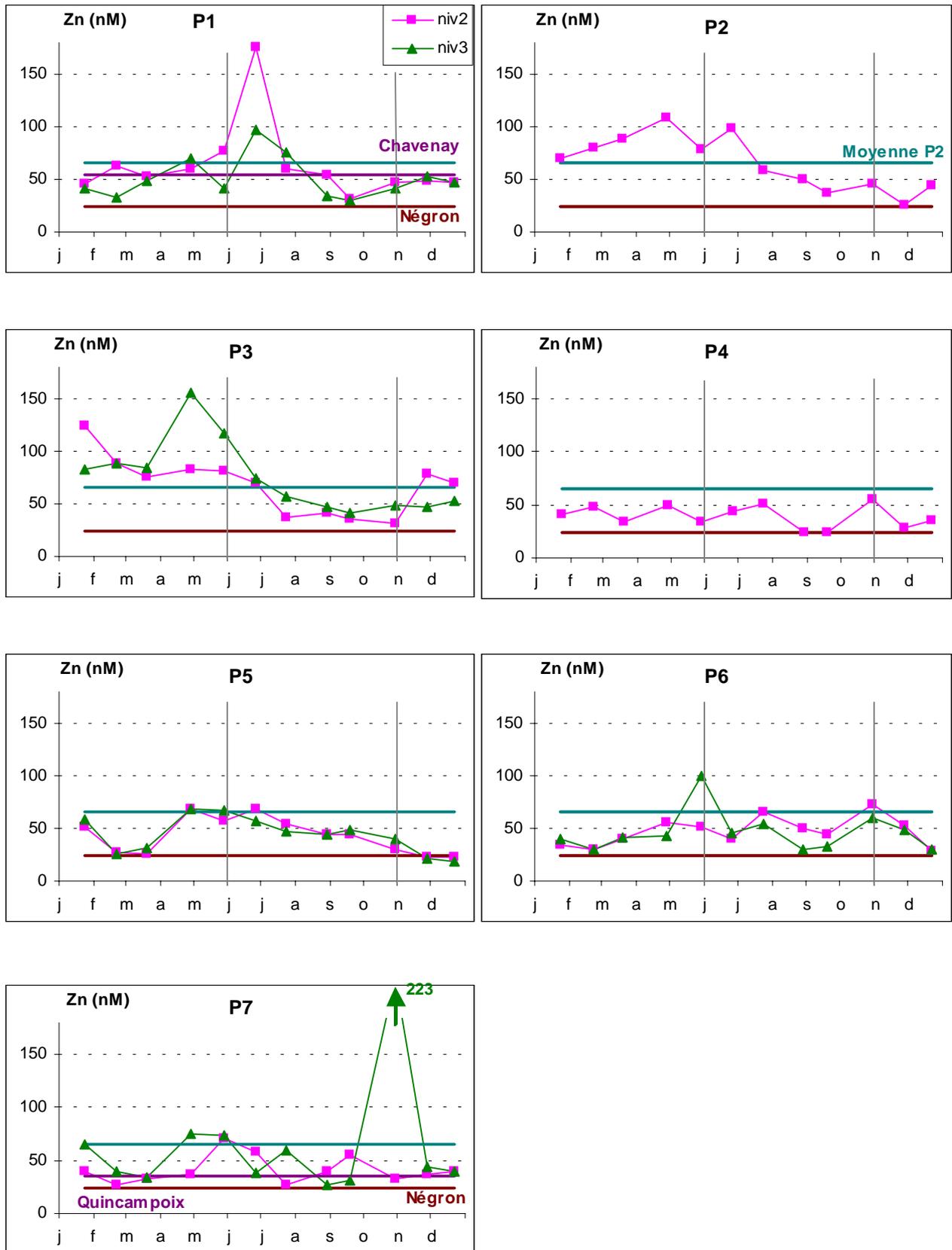
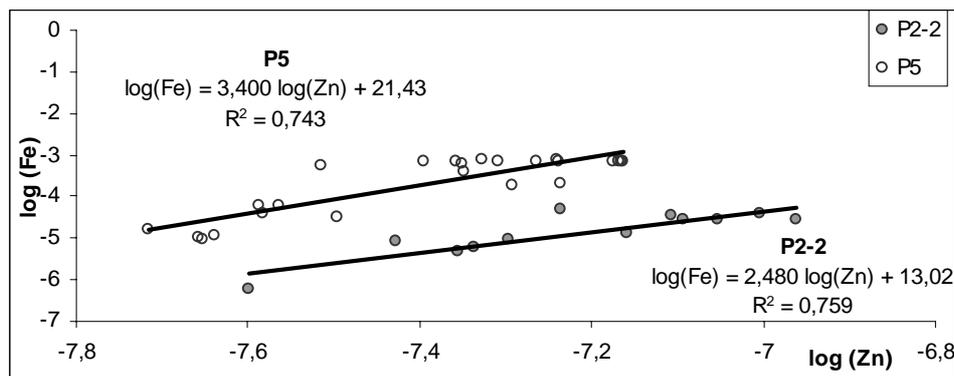


Figure IV-14 : Evolution de la concentration en zinc en nM dans les eaux du marais pendant l'année 2000.

- En P1, elles sont comprises entre 30 et 175 nM. Les signaux de P1-2 sont généralement plus élevés que ceux de P1-3 avec des variations significatives le 26/06/00 attribuées à des eaux de ruissellement enrichies en Zn.
- Au niveau de P5, les signaux des deux niveaux se suivent et oscillent entre 20 et 70 nM. Nous observons des évolutions saisonnières avec des concentrations proches de celles mesurées dans le Négron en hautes eaux et des concentrations plus élevées (proches de 50 nM) à l'été.
- En P6, les teneurs en Zn varient entre 28 et 100 nM avec un pic positif en P6-3 en mai.
- Pour P7, les concentrations sont comprises entre 27 et 223 nM (P7-3, 30/10/00). Cette dernière valeur est sans doute une pollution (soit de prélèvement, soit d'analyse) et est à prendre avec précaution.

En P4-2, les concentrations en zinc sont légèrement plus élevées que celles mesurées dans le Négron et varient peu pendant l'année étudiée (entre 24 et 56 nM). Le zinc provient sans doute de la nappe latérale par diffusion du niveau P4-3 vers P4-2.



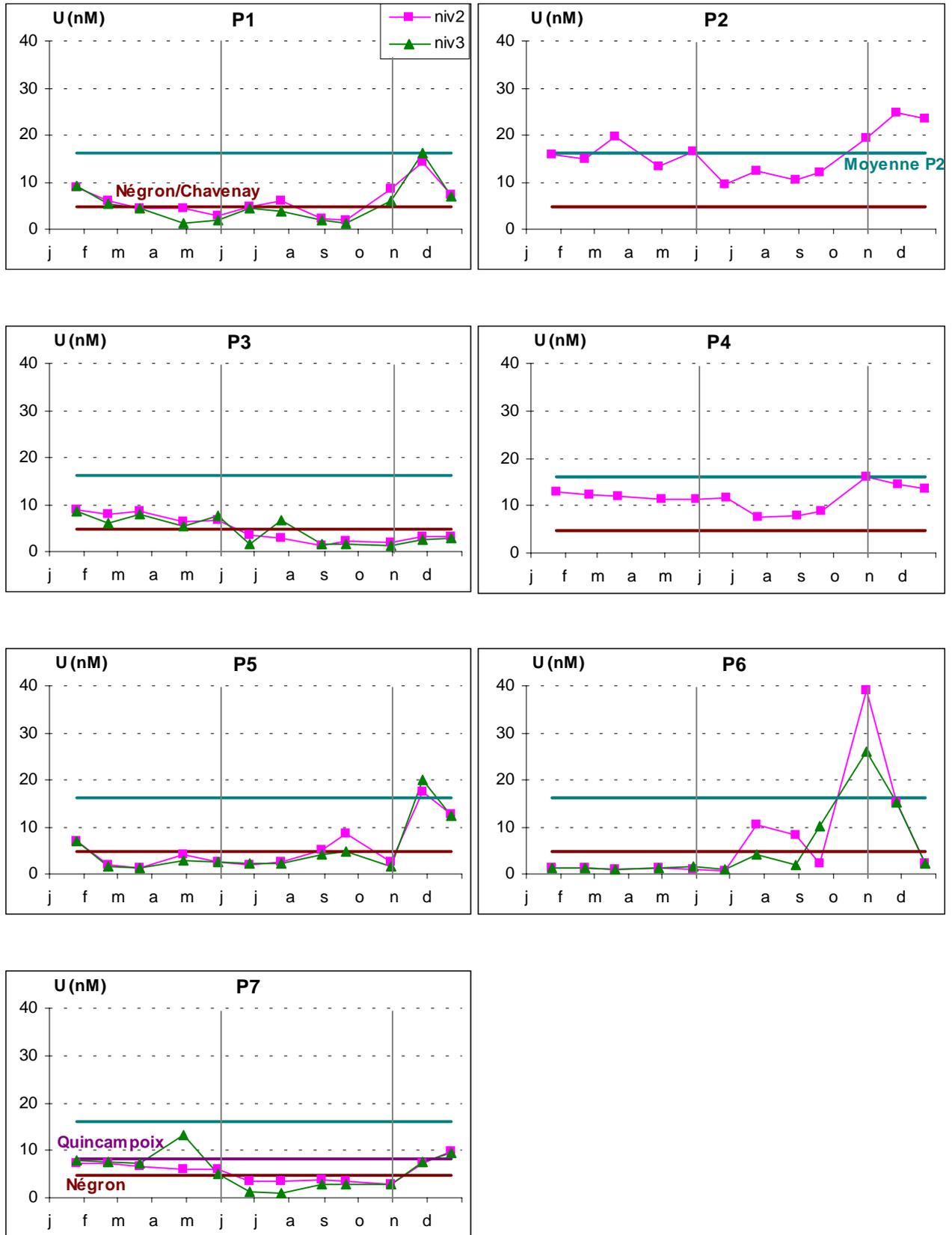
**Figure IV-15** : Relation entre les teneurs en zinc et en fer en solution dans les eaux du marais.

Nous n'avons pas détecté de corrélation entre le zinc et le COD ou le manganèse en solution. Par contre, le zinc est corrélé positivement avec le fer en solution en P2-2 et P5 indiquant que ces deux éléments sont associés. Cette corrélation n'est pas observée pour les autres piézomètres. Les processus régulant la distribution du zinc sont sans doute en compétition et nous n'avons pas pu évaluer le mécanisme prépondérant.

Dans les eaux de rivière, nous avons observé une faible augmentation de la teneur en Zn vers l'aval de la zone humide. Il est sans doute libéré par dissolution des oxyhydroxydes de Fe(III) et/ou de Mn(IV/III) en milieu réducteur.

#### IV.2.2.3. Uranium

Les évolutions des teneurs en uranium sont présentées figure IV-16. Pour chaque piézomètre, les signaux des deux niveaux sont proches et suivent les mêmes évolutions temporelles.



**Figure IV-16 :** Evolution de la concentration en uranium en nM dans les eaux du marais pendant l'année 2000.

L'uranium est un élément connu sous deux degrés d'oxydation. En milieu oxydant, il est sous forme de U(VI), soluble et en milieu réducteur sous forme de U(IV), peu soluble.

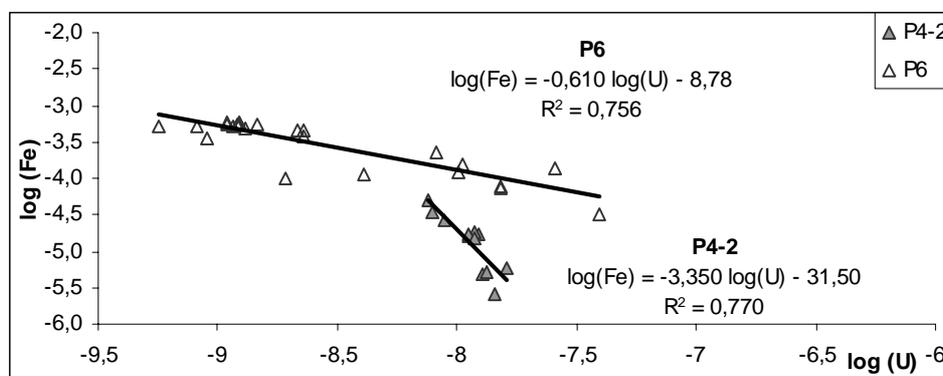
En P2-2 et P4-2, les concentrations en uranium en solution sont plus élevées que dans les eaux du Négron et les autres piézomètres. De plus, elles sont plus élevées en période de hautes eaux qu'à l'étiage. Au niveau de P2-2, elles oscillent entre 9 et 25 nM et pour P4-2 entre 8 et 16 nM. Nous pouvons penser que l'uranium est essentiellement sous forme de U(VI) soluble au niveau de ces deux piézomètres (milieu oxydant).

Pour P6, les teneurs en U varient significativement entre 0,6 et 39 nM. Elles sont faibles et constantes de janvier à juin puis elles augmentent fin juillet à 10 et 4 nM respectivement pour P6-2 et P6-3. Ensuite elles diminuent légèrement jusqu'en septembre et atteignent des valeurs élevées le 30/10/00 pour diminuer jusqu'en décembre. En automne, nous avons sans doute une contribution des eaux de ruissellement chargées en uranium.

Au niveau de P1, P3, P5 et P7, les teneurs sont globalement inférieures à 10 nM et sont plus élevées en hautes eaux qu'en basses eaux.

- En P1, les teneurs varient entre 1 et 16 nM. En hautes eaux, les concentrations sont légèrement plus élevées que dans le Négron et inversement en basses eaux.
- Pour P3, les concentrations sont comprises entre 1 et 9 nM. Elles diminuent de janvier à août et se stabilisent jusqu'à la fin de l'année 2000.
- En P5, elles sont faibles par rapport au Négron sauf en novembre et décembre. Elles oscillent entre 1 et 20 nM.
- En P7, les teneurs sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les eaux de rivière (Négron, Quincampoix) et sont comprises entre 1 et 13 nM.

Les évolutions des teneurs en uranium semblent être liées aux conditions redox. En effet, en milieu oxydant (P2 et P4), les concentrations sont plus élevées que dans le Négron et dans les autres piézomètres, en milieu réducteur (P3 et P6), elles sont plus faibles.



**Figure IV-17:** Relation entre les teneurs en uranium et en fer dans les eaux du marais.

De plus, en période de hautes eaux, elles sont généralement plus élevées qu'à l'étiage mais aucune corrélation n'est obtenue entre l'uranium et les teneurs en COD, en Mn et Fe dissous excepté en P4-2 et P6 (figure IV-17). Ici, nous observons une corrélation négative entre l'uranium et le fer dissous. Contrairement au fer, l'uranium est mobile en milieu oxydant et est peu soluble en milieu réducteur.

Aussi, l'uranium n'est pas clairement lié aux variations des conditions d'oxydoréduction. De plus, les relations binaires de l'uranium avec les ions carbonate, sulfate, phosphate ne sont pas suffisamment significatives pour mettre en évidence leurs associations.

#### IV.2.2.4. Chrome et cadmium

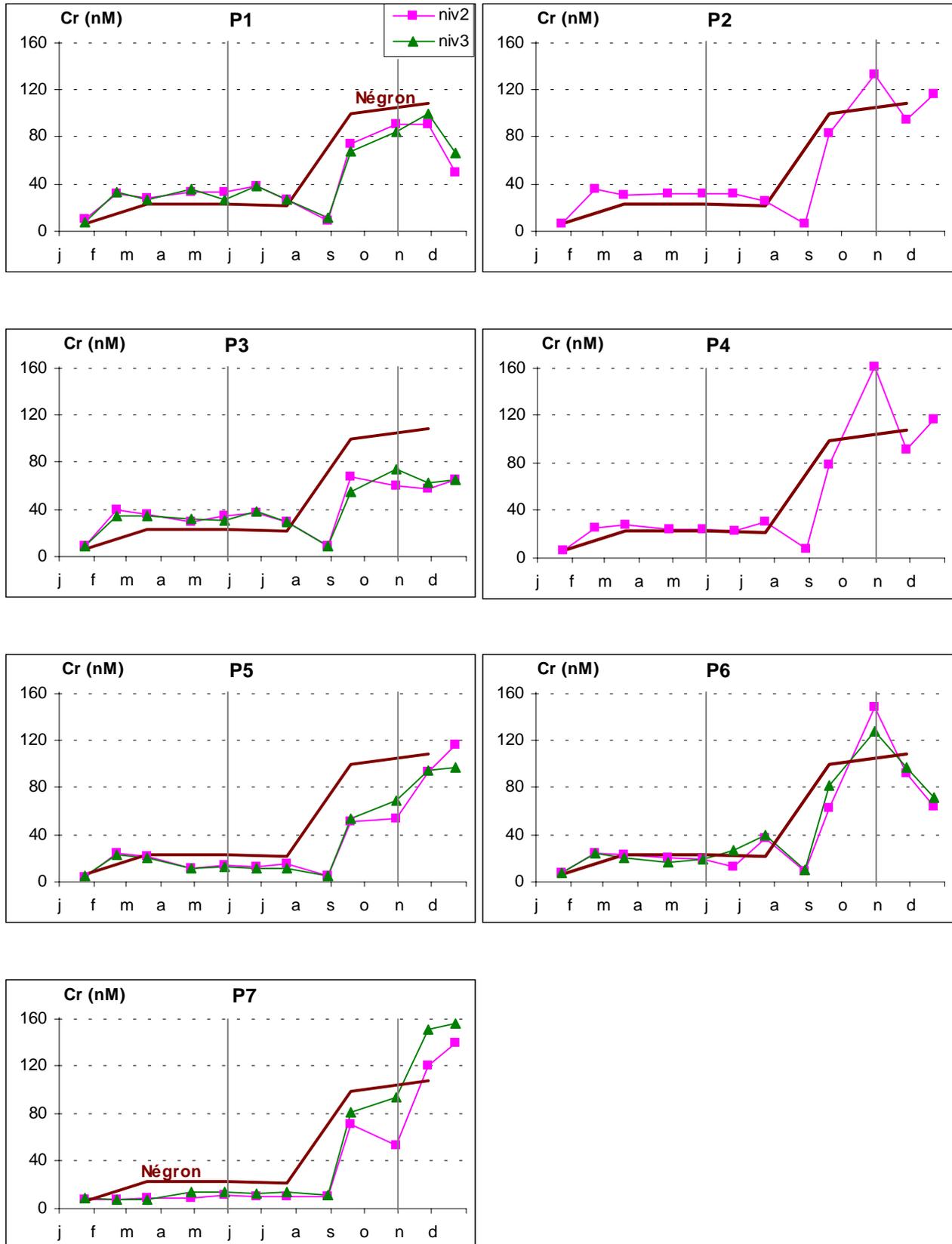
Les teneurs en chrome et en cadmium dans les eaux du marais suivent les mêmes évolutions temporelles que dans les eaux du Négron (figures IV-18, IV-19). Les concentrations de ces deux éléments sont assez stables de janvier à septembre et augmentent brusquement fin octobre. Sur les figures, lorsque les concentrations sont inférieures à la limite de détection les points ne sont pas représentés.

Les concentrations en chrome sont stables et proches de celles mesurées dans le Négron de janvier à septembre (inférieures à 40 nM). En P1, P2 et P3 elles sont légèrement plus élevées que dans le Négron et, en P5 et P7 plus faibles. Puis elles augmentent de septembre à décembre pour atteindre des valeurs élevées de 160 nM.

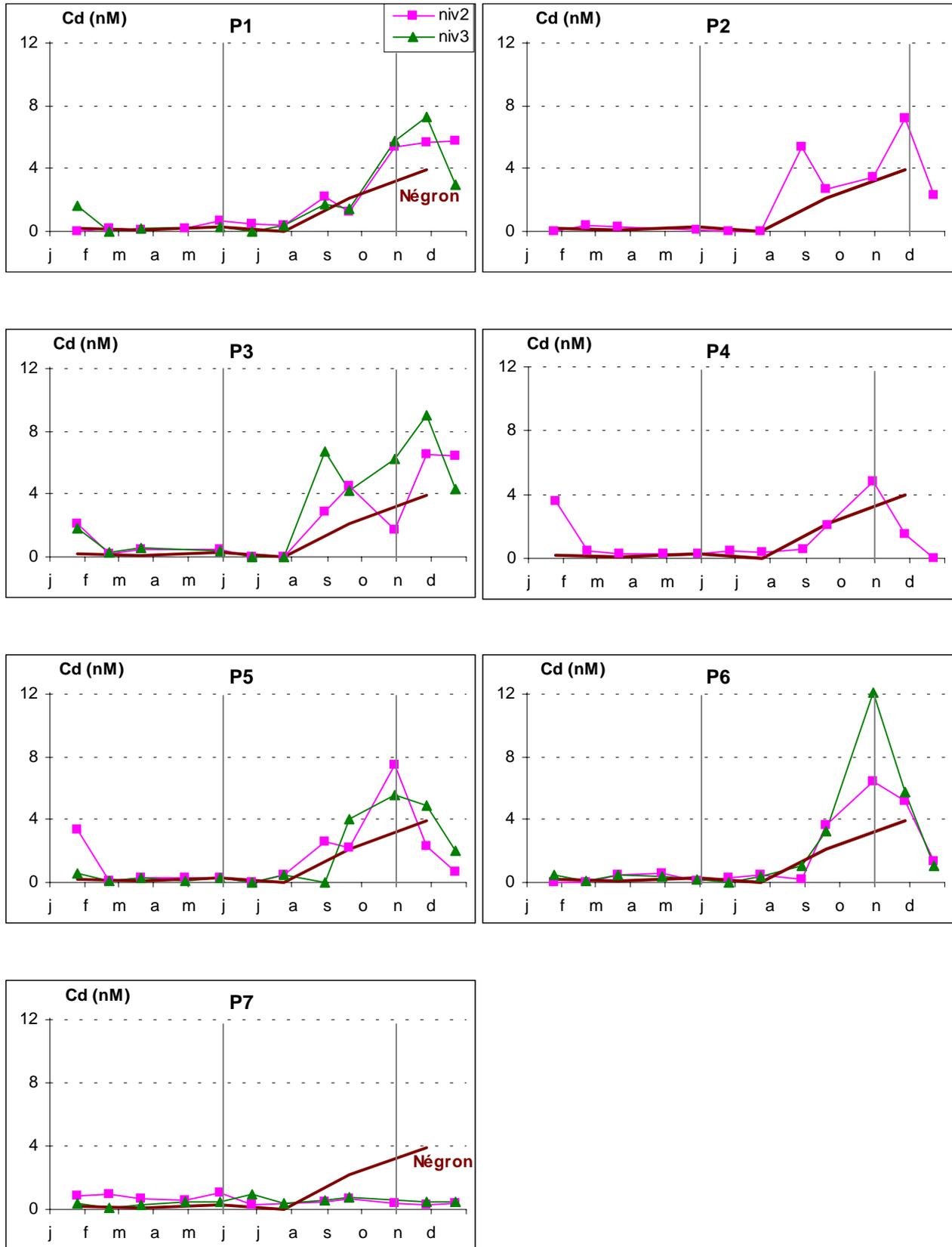
Nous n'avons déterminé aucune corrélation entre le chrome et le COD, le fer ou le manganèse en solution. Le chrome qui est connu pour être mobile en milieu oxydant et peu soluble en milieu réducteur (comme l'uranium) ne semble pas être lié aux variations des conditions d'oxydoréduction. Aussi, nous pouvons penser que la distribution du chrome n'est pas influencée par la zone de rétention mais essentiellement par les apports anthropiques.

Le cadmium en solution est présent essentiellement sous forme d'ions libres  $\text{Cd}^{2+}$  (>65%), la deuxième forme étant  $\text{CdHCO}_3^+$ .

Dans les eaux du marais (excepté en P7), les concentrations en cadmium sont faibles et stables de janvier à juillet pour P1, P2, P3 et P5 et, de janvier à août pour P4 et P6. Puis les teneurs en Cd augmentent significativement entre septembre et octobre comme dans le Négron sauf en P7 où elles sont stables pendant l'année 2000. En automne, les eaux du marais sont généralement plus concentrées en cadmium que les eaux de rivière. Le cadmium a pu s'accumuler en basses eaux et semble être libéré de la zone humide en hautes eaux, en période de forts écoulements.



**Figure IV-18** : Evolution de la concentration en chrome en nM dans les eaux du marais pendant l'année 2000.



**Figure IV-19** : Evolution de la concentration en cadmium en nM dans les eaux du marais pendant l'année 2000.

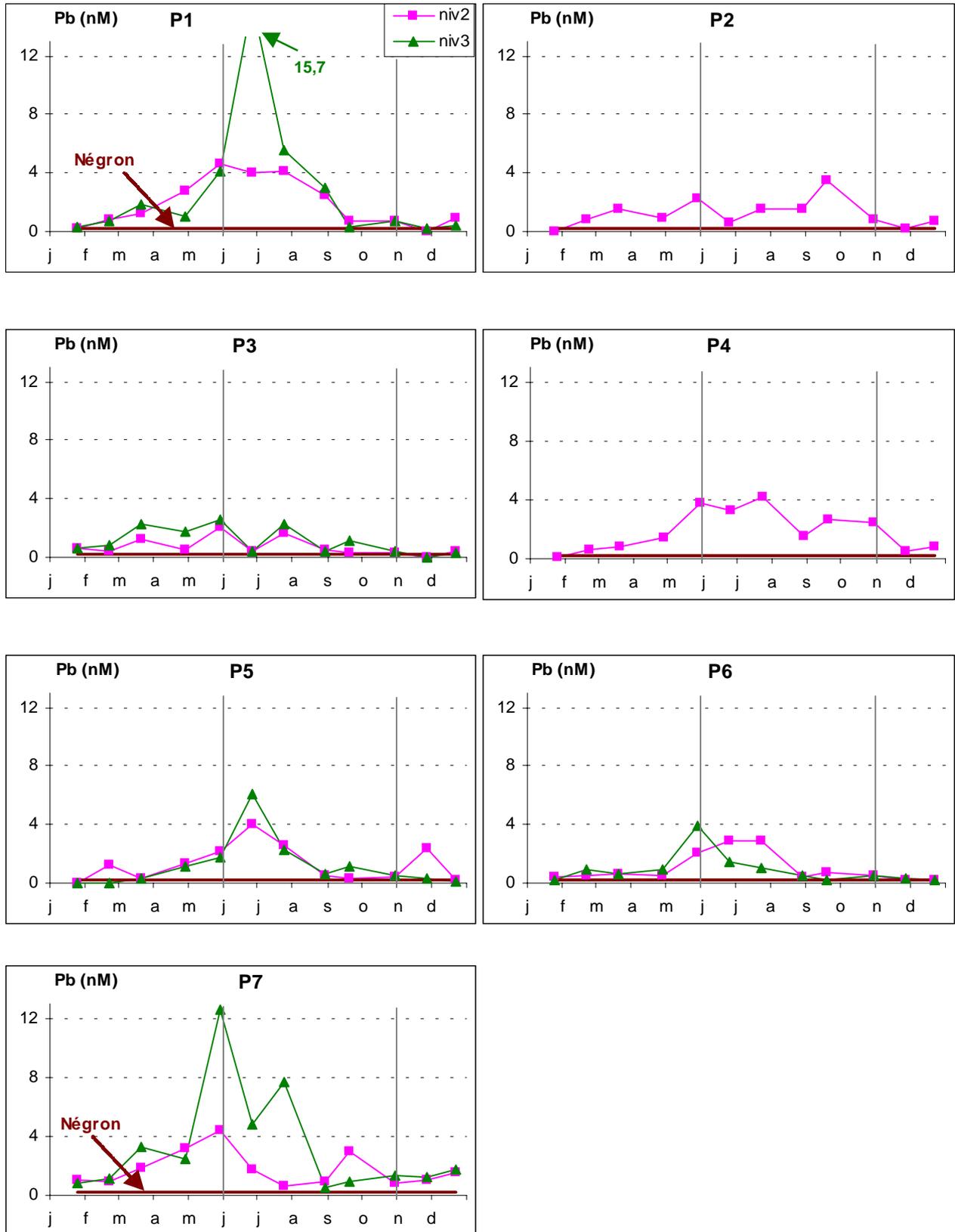


Figure IV-20 : Evolution de la concentration en plomb en nM dans les eaux du marais pendant l'année 2000.

En P7, les concentrations en Cd sont stables pendant la période étudiée ; il est soit retenu dans le marais, soit dilué avec les eaux du Quincampoix.

Ainsi, la nappe latérale, la nappe alluviale et les eaux de rivière ne se distinguent pas entre elles vis-à-vis des concentrations en chrome et cadmium. Le chrome ne semble pas être influencé pas la zone de rétention contrairement au cadmium. En effet, ce dernier qui est un élément associé aux engrais phosphatés semble être libéré du marais en période de hautes eaux.

#### IV.2.2.5. Plomb

Globalement, en période de basses eaux, les teneurs en Pb sont plus élevées qu'en hautes eaux (figure IV-20). Les eaux du marais sont plus chargées en plomb que les eaux du Négron pendant l'année étudiée.

D'après les calculs de spéciation, le plomb en solution est essentiellement sous forme de  $\text{PbCO}_3^0$  (>65%), la deuxième forme étant  $\text{PbHCO}_3^+$ .

Pour P2-2 et P3, les teneurs sont assez faibles comparées aux autres piézomètres et plus élevées que dans le Négron. Elles sont stables et sont en moyenne égales à 1,22 nM en P2-2 et à 0,90 nM en P3. La nappe latérale est caractérisée par des concentrations stables et élevées en Pb par rapport au Négron.

Pour les piézomètres influencés par la nappe alluviale, les signaux des deux niveaux se suivent. Généralement, les teneurs en Pb augmentent de décembre à juin et diminuent jusqu'en septembre pour se stabiliser jusqu'à la fin de l'année. Les teneurs mesurées en P1-3 et P7-3 atteignent des valeurs élevées en juin, supérieures à 10 nM.

Ainsi, la nappe latérale venant des coteaux turoniens est caractérisée par des concentrations assez stables en Pb contrairement à la nappe alluviale où nous observons des variations saisonnières. Nous n'avons détecté aucune corrélation avec le COD, le fer et le manganèse en solution. La distribution du Pb dans les eaux du marais ne semble être liée ni aux variations des conditions d'oxydoréduction, ni à la minéralisation de la matière organique.

Le plomb est un élément peu mobile et a une grande affinité avec la matière organique. A l'étiage, au niveau des piézomètres influencés par la nappe alluviale, le plomb peut se complexer avec la matière organique en composés solubles et se libérer de la zone de rétention.

### IV.3. Discussion

#### IV.3.1. Alcalins et alcalino-terreux

Les alcalins et alcalino-terreux ne sont pas directement liés aux conditions redox aussi le traitement de ces éléments sera effectué en terme d'apport d'eaux.

##### IV.3.1.1. Caractéristiques de la nappe latérale

Les évolutions spatio-temporelles des teneurs en Li, Sr et Ba se distinguent au niveau de P2 et P3 par rapport aux autres piézomètres. En effet, les concentrations de ces trois éléments sont élevées et leurs évolutions temporelles sont similaires. Ces deux piézomètres sont essentiellement alimentés par la nappe latérale, caractérisée par des concentrations élevées en Sr, Li et Ba et faibles en Rb.

Globalement, les eaux arrivant en P3-3 sont plus chargées en ions calcium, sulfate, sodium, lithium et baryum qu'en P2-2 et moins concentrées en ions magnésium et strontium. Comme la calcite peut précipiter,  $Mg^{2+}$  et  $Sr^{2+}$  peuvent remplacer le calcium pour s'insérer dans le réseau de la calcite ce qui expliquerait ces plus faibles concentrations.

Nous n'avons pas mesuré les teneurs en éléments traces au niveau de P2-3 en juin-juillet caractérisant la nappe latérale. Nous avons été conduit à estimer les concentrations en éléments traces de la nappe latérale en étudiant le niveau P3-3. En effet, le 29/05/00, les eaux arrivant en P3-3 ont des caractéristiques proches de la nappe latérale (conductivité, teneurs en éléments majeurs) sauf en magnésium (tableau IV-2). Les concentrations en Li et Ba mesurées en P3-3 le 29/05/00 seront prises pour caractériser la nappe latérale. Pour déterminer la teneur en Sr caractéristique de la nappe des coteaux, nous avons considéré que le rapport des concentrations en Mg et Sr en P2-3 (26/06/00 et 24/07/00) et P3-3 (29/05/00) sont les mêmes (ce qui est raisonnable d'après la relation entre les éléments Mg et Sr (figure IV-5)).

	cond.	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Sr	Li	Ba
Nappe latérale	2000	9,5	2,0	1,6	7,7	7,6	1,4	42	5,9	0,62
P3-3 29/05/00	1950	9,7	1,1	1,4	8,6	6,8	1,8	23	5,9	0,62

**Tableau IV-2** : Caractéristiques de la nappe venant du coteau turonien et des eaux arrivant en P3-3 le 29/05/00.

Conductivité (cond.) en  $\mu S.cm^{-1}$ , concentrations en mM sauf Sr, Li, Ba en  $\mu M$ .  
Les valeurs portées en italique ont été estimées.

Les eaux arrivant en P3-3 présentent des teneurs élevées en COD, Fe, Mn, Sr, Li, Ba, (bonnes corrélations entre ces éléments).

- Les teneurs élevées en Sr, Li et Ba sont donc les caractéristiques de la nappe latérale.
- Les teneurs élevées en COD, Fe et Mn pendant toute l'année indiquent que la matière organique se minéralise et que le milieu est réducteur libérant en solution  $Fe^{2+}$  et  $Mn^{2+}$ .

#### **IV.3.1.2. Caractéristiques de la nappe alluviale**

La nappe alluviale est caractérisée par des concentrations stables en strontium et lithium, un peu plus élevées que le Négron et par des concentrations intermédiaires entre la nappe latérale et le Négron en baryum. La barytine peut précipiter et la distribution du Ba est liée aux cycles du fer impliquant des variations saisonnières de sa concentration.

Les concentrations en Sr, Li et Ba sont environ deux fois plus élevées en P4-2 que dans les eaux du Négron. Cependant, d'après l'étude des éléments majeurs, P4-2 est essentiellement alimenté par le Négron et P4-3 par la nappe latérale. En P4-2, il semble que l'on ait une contribution de la nappe latérale en éléments traces (Sr, Li et Ba) par diffusion.

La nappe alluviale est aussi caractérisée par de faibles concentrations en rubidium comparées aux eaux du Négron. Il est corrélé positivement avec son homologue majeur, le potassium. Comme lui, le rubidium est soit assimilé par la végétation, soit retenu sélectivement sur les argiles. La zone humide fonctionne comme un puits vis-à-vis du rubidium.

#### **IV.3.2. Baryum et cobalt**

De bonnes corrélations des concentrations en Ba et Co sont obtenues avec le fer et le manganèse.

- Au niveau des piézomètres influencés par la nappe latérale, le baryum est lié au cycle du manganèse et le cobalt à ceux du fer et du manganèse.
- Au niveau des piézomètres où l'on observe une alternance des conditions redox (P1, P5 et P7), le baryum est associé aux cycles du fer et au COD et, le cobalt à celui du manganèse.

La distribution de ces deux éléments semble être régie par les mêmes processus. Nous observons des corrélations binaires pour certains piézomètres nous informant sur les groupes d'éléments réagissant de la même façon. Cependant, il peut y avoir des compétitions entre les différents processus qui masquent ces corrélations.

#### Baryum

Les résultats de spéciation montrent que les eaux sont généralement en équilibre ou saturées par rapport à la barytine. Ce qui indique que la solubilité de la barytine contrôle la distribution du baryum.

Le baryum est corrélé positivement aux teneurs en manganèse dissous (nappe latérale) et en fer dissous (nappe alluviale) indiquant qu'il est associé aux oxyhydroxydes de Fe et de Mn. Il est adsorbé sur les oxyhydroxydes de Fe(III) et de Mn(III,IV) en milieu oxydant et est libéré en solution en milieu réducteur avec Fe(II) et Mn(II) (**Hem 1985, Viollier 1995, Donahoe & Liu 1998**). **Sugiyama et al. (1993) in Viollier (1995)** ont montré que les alcalino-terreux traces étaient préférentiellement associés au  $MnO_x$  plutôt que les oxyhydroxydes de fer. Dans cette étude, le baryum est associé au cycle du manganèse et lorsque nous observons une alternance nette des conditions redox, il est aussi associé à celui du fer.

Ainsi, trois facteurs principaux semblent contrôler la distribution de Ba : la solubilité de la barytine, la sorption sur les oxydes de Mn et sur les oxyhydroxydes de Fe.

### Cobalt

Dans les eaux du marais, le comportement du cobalt est similaire à ceux de Mn et Fe dissous indiquant sans doute qu'ils sont contrôlés par les mêmes processus. Les principaux facteurs contrôlant la distribution du cobalt dans les eaux naturelles sont la co-précipitation sur les oxyhydroxydes de Fe(III) et de Mn(III,IV) (**Hem 1985, Shaw et al. 1990, Balistrieri et al. 1992, Viollier 1995**). Quand il est associé aux oxyhydroxydes de Mn, l'état d'oxydation du cobalt est généralement  $Co^{3+}$ .

Le cobalt a une affinité plus élevée pour les oxyhydroxydes de Mn que pour ceux de Fe (**Balistrieri et al. 1992**). L'enrichissement de Co sur les oxydes de Mn peut être attribué à une oxydation de Co(II) adsorbé en Co(III). Ainsi, il est probable que le Co associé aux oxydes de Mn soit libéré (et réduit) lors de leur réduction.

En P1 et P6, les teneurs en Co suivent des évolutions saisonnières significatives avec des concentrations plus élevées en hautes eaux qu'à l'étiage. Au niveau de ces deux piézomètres, le Co peut précipiter sous forme de sulfure et/ou co-précipiter avec des phases solides (calcite, barytine, sidérite, vivianite).

Ainsi, la distribution du cobalt dans les eaux du marais semble être associée à plusieurs processus : la sorption sur les oxyhydroxydes de Fe et de Mn, les réactions d'oxydoréduction et la co-précipitation.

### IV.3.3. Nickel

Les processus principaux participant à la distribution du nickel sont la co-précipitation et l'adsorption sur les oxyhydroxydes de Fe et de Mn (**Hem 1985, Achterberg *et al.* 1997**). Dans les eaux du marais, seulement en P3-2, le nickel évolue de la même façon que le fer dissous indiquant que les cycles de ces deux éléments sont sans doute associés. Des études sur les eaux interstitielles ont montré que le cycle de Ni est plutôt associé à celui du manganèse qu'au fer (**Shaw *et al.* 1990**).

En P1, nous observons des variations saisonnières des teneurs en Ni avec des concentrations élevées en hautes eaux et plus faibles à l'étiage, en milieu réducteur. Il peut précipiter sous forme de sulfure ou co-précipiter avec une phase solide (calcite, sidérite, vivianite).

Les faibles corrélations entre Ni et le COD, Fe, Mn peuvent indiquer que le nickel a moins d'affinité pour les oxyhydroxydes de Fe et de Mn que le cobalt. Cette hypothèse a été suggérée par **Balistrieri *et al.* (1992)**, **Gassama *et al.* (1994)**, **Viollier (1995)** qui ont étudié des eaux lacustres.

Les mécanismes contrôlant la distribution du nickel sont sans doute en compétition impliquant de faibles corrélations avec les éléments majeurs, le fer, le manganèse et le COD. De plus, sa concentration est modifiée par des apports anthropiques masquant les corrélations.

### IV.3.4. Zinc

Dans les eaux du marais, le zinc en solution n'est pas corrélé au COD, au fer et au manganèse sauf en P2-2 et P5 où le zinc est corrélé positivement au fer en solution. Au niveau des piézomètres où nous observons une alternance des conditions redox (P1, P5 et P7), les teneurs en zinc sont plus élevées en période réductrice et plus faibles en période oxydante. Le zinc existe sous un seul degré d'oxydation. Aussi, il est sans doute associé au cycle du fer dans les eaux du marais. Cependant, ces deux éléments ne sont pas clairement liés. De plus, la forte concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  (ion compétiteur vis-à-vis des éléments traces) peut influencer sur sa distribution en diminuant le nombre de liaisons entre les métaux traces et les substances humiques (**Wood 1996**). Plusieurs processus contrôlant la distribution du zinc en solution semblent donc être en compétition.

Dans notre étude, le zinc ne semble pas être influencé par l'activité biologique (notamment avec la silice dissoute) contrairement aux études de **Balistrieri *et al.* (1992)**.

### IV.3.5. Uranium et cuivre

L'uranium est généralement transporté en milieu oxydant sous forme de U(VI) ou d'ions uranyl  $UO_2^{2+}$ , complexé avec les ions carbonate, sulfate ou phosphate. En conditions anoxiques, U(IV) est immobilisé, sous forme  $UO_2$ .

D'après les études de **Idiz *et al.* (1986)** dans un marais tourbeux, le mécanisme prépondérant contrôlant les concentrations en uranium en solution est la complexation avec la MO. L'uranium sous forme oxydé U(VI) ( $UO_2^{2+}$ ) est associé aux acides humiques et fulviques avec les groupements carboxyliques. La complexation de U par les ligands organiques peut augmenter la solubilité de U dans les eaux naturelles lorsque les concentrations en COD sont élevées (**Idiz *et al.* 1986, Disnar & Sureau 1990, Wood 1996**). Les complexes solubles de l'uranium avec les substances humiques peuvent être dominant par rapport aux complexes avec les ions carbonates à pH faiblement acide (**Wood 1996**).

Dans cette étude, l'uranium n'est pas corrélé avec les éléments majeurs, le fer, le manganèse et le COD sauf en P4-2 et P6 où il est anticorrélé au fer dissous.

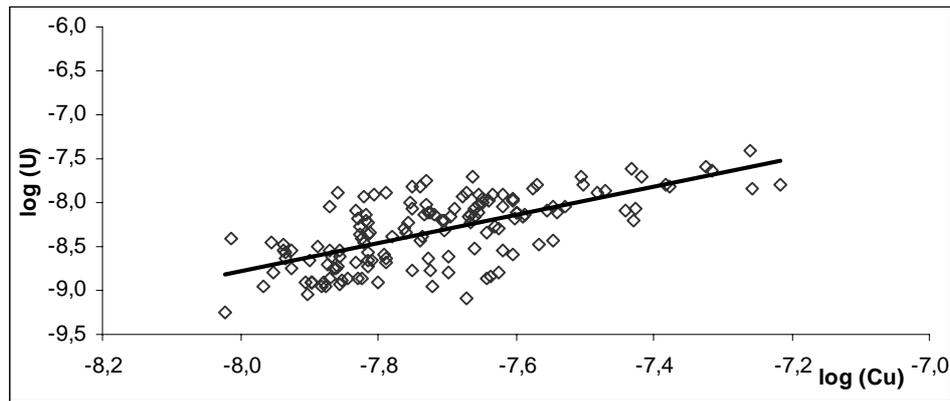
Comme pour l'uranium, les différents processus contrôlant la distribution du cuivre sont les réactions d'oxydoréduction, l'adsorption sur les oxyhydroxydes de Fe et de Mn, et la complexation avec la matière organique en formant des composés solubles (**Balistrieri *et al.* 1992, Stumm & Morgan 1996, Olivié-Lauquet *et al.* 2001**). En milieu réducteur, les concentrations en cuivre sont contrôlées par la solubilité de leurs minéraux sulfurés (**Viollier 1995**).

Dans les eaux du marais, le cuivre ne semble pas être associé aux cycles du fer et du manganèse. D'après les calculs de spéciation, il est présent sous deux degrés d'oxydation Cu(I) et Cu(II). Les piézomètres alimentés par la nappe latérale sont plus chargés en Cu que ceux approvisionnés par la nappe alluviale. Les teneurs en cuivre sont plus élevées en milieu oxydant qu'en condition anoxique mais les corrélations binaires ne sont pas significatives pour mettre en évidence les éléments réagissant de la même façon.

L'étude des corrélations du Cu avec le rapport Mg/Sr a montré que la variation de la teneur en Cu n'est pas fonction d'un mélange de masse d'eau. Nous avons un contrôle réactionnel de sa distribution en solution que nous n'avons pu mettre en évidence.

Aussi, nous n'avons pu mettre en évidence l'association de ces deux éléments à la matière organique, aux cycles du fer et du manganèse. Par contre, les concentrations en Cu et U ont tendance à évoluer de la même façon dans les eaux du marais (figure IV-21).

Ces deux éléments subissent sans doute les mêmes processus : ils sont directement impliqués dans les réactions d'oxydoréduction et sont complexés avec la matière organique (formation de complexes solubles avec la matière organique).



**Figure IV-21** : Relation entre les teneurs en cuivre et en uranium dans les eaux du marais.

#### IV.3.6. Chrome, cadmium et plomb

Dans les eaux du marais, les éléments Cr, Cd et Pb ne semblent pas être associés aux cycles du Fe, du Mn et au COD.

##### Chrome

Nous n'avons pu mettre en évidence l'influence des conditions redox sur la distribution du chrome en solution dans le marais de Taligny. Plusieurs processus en compétition sont sans doute responsable de la distribution du chrome dans les eaux du marais masquant les corrélations. De plus, sa concentration est influencée par les apports anthropiques.

Le développement de conditions anoxiques a une influence importante sur la spéciation redox du chrome dissous avec la forme dominante Cr(III) en conditions anoxiques (**Achterberg *et al.* 1997**). En milieu oxydant, le chrome Cr(VI) est sous forme mobile (ions chromate :  $\text{CrO}_4^{2-}$ ). Les études de **Sedlak & Chan (1997)** montrent que Cr(VI) peut être réduit par Fe(II) en milieu anoxique.

- Dans ce cas, nous avons la formation de colloïdes d'hydroxydes de Cr(III) qui se lient aux phases solides ; le chrome est immobilisé.
- En revanche si des polluants organiques se trouvent simultanément en teneurs assez élevées, la réduction du chromate donne lieu à la formation de complexes solubles de Cr(III) ; dans ce cas, le chrome demeure mobile et peut représenter une part importante du chrome dissous.

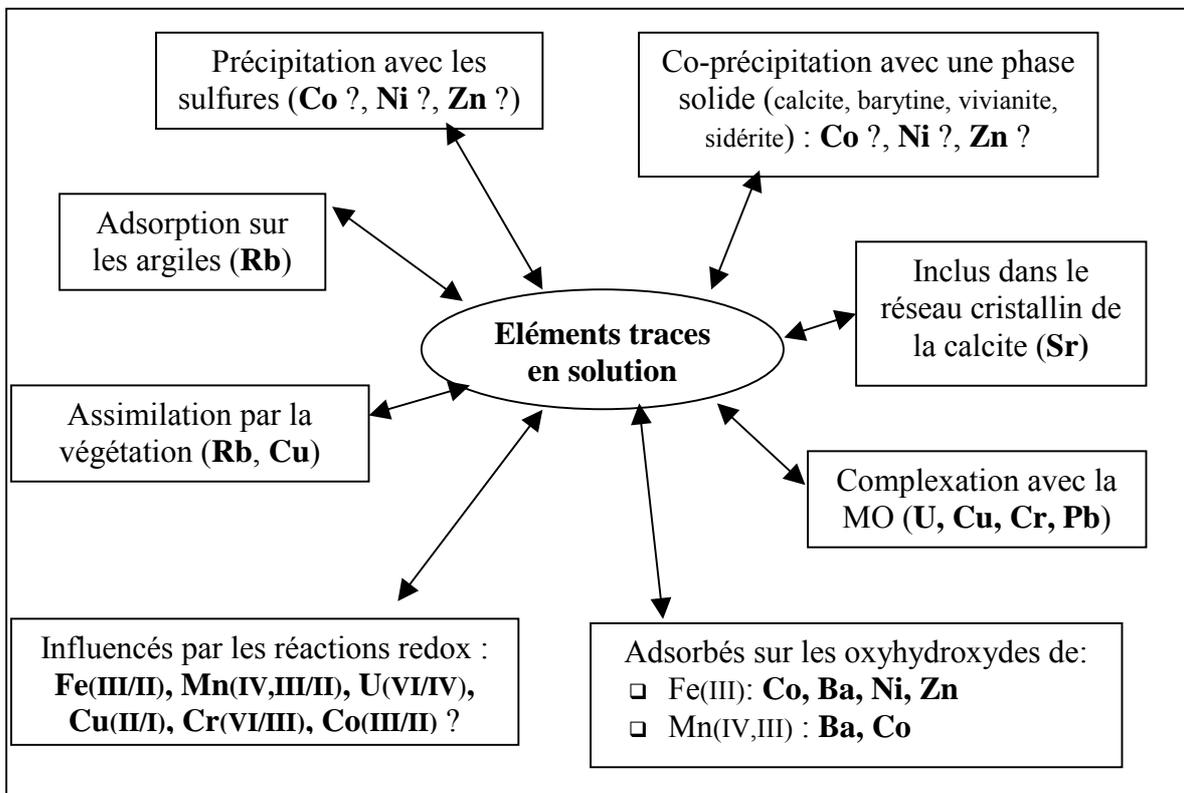
Dans les eaux du marais, les teneurs en COD sont élevées aussi, en conditions réductrices, Cr(III) peut être complexé par la matière organique sous forme soluble. Ce qui expliquerait que l'on n'observe pas de variation des teneurs en Cr en solution en fonction des conditions d'oxydoréduction.

##### Cadmium

Les évolutions temporelles du cadmium suivent celles détectées dans le Négron. Le comportement du cadmium, élément connu pour être mobile et lié aux engrais phosphatés, indiquent qu'en période de recharge des nappes (lessivage des sols dénudés), le Négron et le marais sont alimentés par les eaux de ruissellement enrichies en Cd. D'après **Balistrieri et al. (1992)** les cycles du cadmium et des ions phosphates sont liés ce qui n'est pas observé dans cette étude. A l'étiage, Cd semble être retenu dans le marais et en période d'écoulements importants, il est libéré de la zone de rétention. Il est sans doute associé aux matières en suspension.

### Plomb

Les études de **Christenden et al. (1999)** ont montré que le plomb en solution est en majorité complexé avec la matière organique dissoute lorsque les teneurs en COD sont élevées. Les teneurs en plomb en solution sont plus élevées à l'étiage qu'en hautes eaux et ne sont pas corrélées aux variations des teneurs en Mn, en Fe et en COD. Le plomb est soit essentiellement apporté par les eaux souterraines (caractérisé par des concentrations élevées en basses eaux et faibles en hautes eaux dans les eaux de rivière), soit libérés lors de la réduction des oxyhydroxydes de Fe et de Mn, soit complexés avec la matière organique en formant des composés solubles.



**Figure IV-22** : Récapitulatif des processus participant à la distribution des éléments traces dans le marais de Taligny.

La figure IV-22 récapitule les processus contrôlant la distribution des éléments traces dans les eaux du marais de Taligny.

#### IV.4. Conclusions

Les relations binaires nous informent sur les groupes d'éléments réagissant de la même façon. Cependant, il peut y avoir des compétitions entre les différents processus qui masquent ces corrélations.

Le comportement distinct de Li, Sr et Ba, éléments qui ne sont pas directement impliqués dans les réactions d'oxydoréduction, nous confirme que l'on a bien deux nappes de compositions chimiquement différentes qui alimentent le marais : la nappe venant des coteaux turoniens et la nappe alluviale. Le lithium et le strontium ont le même comportement que leur homologue majeur, respectivement le sodium et le magnésium.

Le rubidium suit les mêmes variations spatio-temporelles que son homologue majeur, le potassium. Il est soit retenu sur les argiles, soit assimilé par la végétation dans le marais. La zone humide sert de puits vis-à-vis du rubidium.

Les concentrations en baryum sont contrôlées par la phase solide  $\text{BaSO}_4$  (barytine). De plus, il est associé aux cycles du Mn au niveau des piézomètres influencés par la nappe latérale et au cycle du fer lorsque nous observons une alternance des conditions redox.

Les teneurs en cobalt, nickel et zinc sont plus élevées dans les eaux du marais que dans le Négron. Ces trois éléments sont libérés de la zone de rétention. Le cycle du cobalt est lié aux cycles du manganèse et du fer. En effet, en milieu réducteur, les oxyhydroxydes de Fe (III) et de Mn (III/IV) sont réduits libérant en solution le cobalt, Fe(II) et Mn(II). Par contre, les cycles du nickel et du zinc semblent être seulement associés à celui du fer mais les corrélations ne sont pas nettes. Plusieurs processus participant à la distribution de ces deux éléments sont en compétition masquant les corrélations. Ils peuvent précipiter sous forme de sulfures ou co-précipiter avec les phases solides (calcite, barytine, sidérite, vivianite), être complexés par la matière organique.

Les concentrations en uranium et cuivre semblent être régies par les mêmes processus mais leur comportement est assez complexe. Ils sont directement impliqués dans les réactions redox. Cependant, il ne sont pas clairement corrélés aux variations des conditions d'oxydoréduction et forment sans doute des complexes solubles avec la matière organique en milieu réducteur.

Pour le chrome, le cadmium et le plomb, les processus régissant ces éléments n'ont pu être mis en évidence car soit :

- plusieurs processus sont combinés ;
- l'alimentation du marais est complexe mettant en jeu les eaux de rivière et deux nappes de compositions chimiques différentes ;
- une diffusion entre les différents niveaux ne permettant pas de distinguer l'influence de la matière organique vis-à-vis des éléments traces ;
- les teneurs élevées en calcium.

Cette étude montre que les processus contrôlant la distribution des éléments traces dans le marais sont complexes et que de nombreux mécanismes peuvent plus ou moins régir leur comportement.

## Chapitre V. Processus d'élimination du nitrate dans le marais

En hautes eaux, la quantité de nitrate mesurée dans le marais est plus faible que dans les eaux de rivière et il n'est pas détecté à l'étiage (figure III-27). Ces faibles teneurs peuvent être attribuées :

- à la consommation du nitrate par la végétation,
- au processus de réduction dissimilative du nitrate en azote gazeux (dénitrification),
- au processus de réduction dissimilative du nitrate en ammonium (DNRA).

Des études sur l'élimination du nitrate dans les zones humides sont fréquemment reportées dans la littérature mais les processus de disparition ne sont généralement pas discutés. Afin de mettre en évidence l'incidence du marais sur le transfert des nutriments, il est important d'identifier les processus liés à la faible concentration en nitrate mesurée dans celui-ci.

Dans ce but, nous avons déterminé si la baisse de la teneur en nitrate observée (désignée par la suite sous le terme de dénitratisation) est due aux processus de dénitrification ou réduction dissimilative en ammonium, chimique et/ou bio-induite, les processus d'assimilation du nitrate ne pouvant être étudiés. Nous avons réalisé plusieurs expériences au laboratoire sur des échantillons de sédiments prélevés en divers sites du marais et mis en contact avec des solutions synthétiques contenant du nitrate. Lors de ces manipulations, nous avons suivi l'évolution des teneurs en nitrate et en ammonium dans la solution au cours du temps.

Les expériences ont été réalisées en l'absence d'oxygène malgré des études récentes (**Patureau *et al.* 1998**) montrant que ces réactions pouvaient aussi se produire en conditions aérobies, en présence de micro-organismes dénitrifiants aérobies.

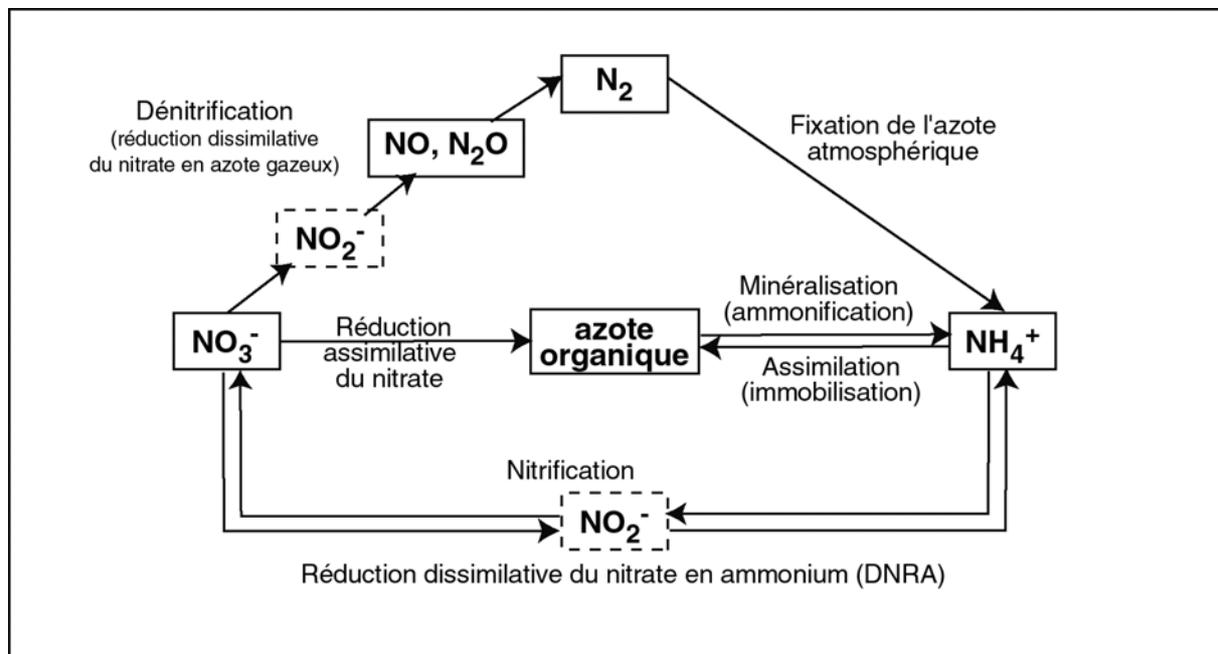
### V.1. Les différents processus

Le schéma de la figure V-1 récapitule le cycle de l'azote dans les zones humides d'eaux douces d'après **Bowden (1987)**.

#### V.1.1. Dénitrification

L'ion nitrate est la forme thermodynamiquement stable de l'azote dans les eaux de surface à l'équilibre avec l'atmosphère. Il peut être réduit en oxyde d'azote ou en azote moléculaire  $N_2$  lors du processus de dénitrification. Ce processus essentiellement assuré par

des microorganismes peut localement présenter une composante chimique (**Verdegem & Baert 1984, 1985 ; Mariotti 1994 ; Lebideau 1996 ; Bidois 1999**).



**Figure V-1 :** Cycle simplifié de l'azote dans les zones humides d'eaux douces (d'après **Bowden 1987**).

#### V.1.1.1. Dénitrification biologique

Les processus biologiques sont le fait de bactéries qui utilisent dans leur chaîne respiratoire le nitrate comme accepteur final d'électrons, au lieu de l' $\text{O}_2$ . Cette réduction dissimilative de  $\text{NO}_3^-$  s'opère selon une succession de plusieurs étapes de réductions :  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$  (**Mariotti 1986**). Ces réactions sont catalysées respectivement par les enzymes nitrate réductase, nitrite réductase, oxyde nitrique réductase et oxyde nitreux réductase.

Les bactéries responsables de la dénitrification biologique sont anaérobies facultatives et sont très diverses (**Knowles 1982**). Elles peuvent être autotrophes (utilisation de substrats minéraux) ou hétérotrophes (utilisation des molécules organiques comme source d'électrons).

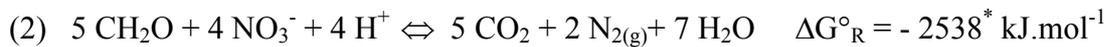
D'un point de vue énergétique, la dénitrification est très compétitive vis-à-vis de la respiration (**Mariotti 1986, 1994 ; Stumm & Morgan 1996**) ; elle peut donc se produire lorsque le milieu est appauvri ou dépourvu en oxygène.

La dénitrification correspond à la demi-réaction rédox suivante :



Les demi-réactions couplées à la réaction (1) peuvent correspondre soit à l'oxydation du carbone organique (CH<sub>2</sub>O), soit à l'oxydation d'un composé minéral (par exemple la pyrite FeS<sub>2</sub> ou d'autres composés soufrés).

- La réaction d'oxydation de la matière organique (symbolisée par CH<sub>2</sub>O pour plus de commodité) par le nitrate catalysée par des bactéries hétérotrophes s'écrit :



Une source de carbone organique est indispensable aux bactéries dénitrifiantes hétérotrophes.

- La réaction d'oxydation d'un substrat minéral (pyrite) catalysée par des bactéries autotrophes s'écrit:



L'activité dénitrifiante dans un milieu naturel dépend de la température du milieu, de la teneur en oxygène dissous, de la teneur en matière organique biodégradable et de la teneur en nitrate dans les eaux (**Terry & Nelson 1975, Knowles 1982, Johnston 1991**).

#### V.1.1.2. Dénitrification chimique

Le processus de « dénitrification chimique » est moins étudié. Les études théoriques sur la dénitrification chimique montrent la possibilité de réduction de l'ion nitrate en N<sub>2</sub> lors de l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique. Les calculs des énergies libres de réaction montrent que la dénitrification est possible chimiquement par oxydation du fer ferreux. La présence de métaux tels que le cuivre catalyse ces réactions (**Buresh & Moraghan 1976**).



Le fer ferreux dans les sédiments peut provenir de la dissolution des minéraux qui le contiennent (pyrite, sidérite, magnétite, vivianite, argile, micas) et de la réduction du fer ferrique (**Appelo & Postma 1993**).

Afin d'étudier la réduction chimique du nitrate par le fer ferreux, **Verdegem & Baert (1985)** ont effectué des expériences au laboratoire. Ils ont mis en contact une solution de nitrate (à 7.10<sup>-4</sup> M) avec une solution contenant CaCO<sub>3</sub>, FeCO<sub>3</sub> et CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> comme phases solides et une solution synthétique contenant les ions Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (sous atmosphère d'hélium ; T=25°C). Dans une première expérience, 2,5.10<sup>-3</sup> M de FeSO<sub>4</sub> sont ajoutés de manière à ce que la concentration en Fe<sup>2+</sup> soit plus élevée qu'à l'équilibre avec

\* : Données thermodynamiques de Stumm & Morgan, 1996

\*\* : log(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)=log(N<sub>2</sub>)=0 et pH=7 (25°C)

FeCO<sub>3</sub>. Dans une seconde expérience, FeCO<sub>3</sub> est la seule source d'ions Fe<sup>2+</sup> (teneurs comprises entre 1,5 et 2,5.10<sup>-4</sup> M). Leurs résultats ont montré que les cinétiques de réduction chimique du nitrate est fonction de la concentration en fer en solution ; une augmentation de l'activité de Fe<sup>2+</sup> entraîne un accroissement de la vitesse de disparition du nitrate avec une même importance. Cependant la forme azotée résultante n'a pas été identifiée comme très souvent lors d'études effectuées sur les processus de disparition du nitrate.

### V.1.2. Réduction dissimilative en ions ammonium

La production d'ammonium dans les sols est attribuée soit au processus de minéralisation de la matière organique, soit au processus de réduction dissimilative des ions nitrate en ammonium (DNRA : Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonium).

Le processus de DNRA est généralement décrit comme un processus anaérobie (**Bowden 1987, Korom 1992, Greiner 1997, Sanchez 1997, Bonin et al. 1998**) mais peu d'informations existent concernant l'influence de l'oxygène sur la DNRA ainsi que sur la distribution entre les processus de DNRA et de dénitrification (**Fazzolari et al. 1998**).

La dissimilation en ammonium fait intervenir des microorganismes tels que les *Clostridium* (**Castet & Guiraud 1987**).

La réduction des ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ne représente pas une réelle épuration de l'azote ; les ions ammonium ne sont qu'une forme temporaire de stockage de l'azote. En présence d'oxygène, l'ammonium est instable et transformé en nitrate via le processus de nitrification.

### V.1.3. Nitrite

Le nitrite est une forme instable de l'azote en milieu naturel. Les ions nitrite peuvent être des produits intermédiaires dans les processus de la minéralisation de la matière organique azotée, de DNRA, de nitrification. Ils peuvent aussi être formés par réduction du nitrate lors de la première étape de la dénitrification et être réduits en azote gazeux. En milieu aérobie, ils sont amenés à se transformer en nitrate et, en milieu anaérobie, ils sont transformés en azote gazeux, si les conditions du milieu sont propices à la dénitrification (**Bowden 1987, Jonhston 1991, Stumm & Morgan 1996**).

### V.1.4. Adsorption

Le nitrate ne semble pas être retenu dans les sols par échange d'ions (**Stumm & Morgan 1996**). Par contre, l'ammonium, cation de faible énergie d'hydratation, est fortement retenu par les argiles (**Diaz Pinthier 1999**).

### V.1.5. Assimilation

La réduction assimilative du nitrate ou réorganisation (synthèse d'acides aminés et autres molécules organiques) peut aussi représenter un mécanisme participant à l'élimination du nitrate. Ce processus est lié à la croissance des végétaux et varie en fonction des saisons. Dans cette étude, les expériences effectuées au laboratoire ne permettent pas de l'identifier.

## V.2. Stratégie expérimentale

Dans un premier temps, nous avons mis en évidence la disparition du nitrate dans un échantillon de sédiment préalablement enrichi et incubé en anaérobiose (**Sanchez 1997**), ensuite, nous avons identifié les produits de réaction du nitrate.

### V.2.1. Principe

Des sédiments prélevés dans le marais de Taligny sont mis en contact avec une solution synthétique contenant du nitrate (à environ 1,25 mM, concentration moyenne mesurée dans les eaux du Négron), préparée à partir de  $\text{NaNO}_3$ , dans des conditions d'anaérobiose.

Afin de différencier les dénitrations chimiques et bio-induites, nous avons effectué des essais sur des sédiments frais et stérilisés. La décroissance de la teneur en nitrate devrait permettre de calculer la potentialité des microorganismes des sédiments à éliminer le nitrate.

Les argiles cénomaniennes sont porteuses de pyrite et sont susceptibles de permettre le mécanisme de dénitrification autotrophe (**Lebideau 1996**). La dénitrification a lieu selon la réaction (3) dans ces conditions. L'augmentation de la concentration en sulfate et en fer associée à la disparition du nitrate est typique de la dénitrification sur pyrite (**Mariotti 1986**, **Korom 1992**, **Lebideau 1996**). Dans la discussion, nous comparerons les évolutions des teneurs du nitrate et du sulfate dans le but de définir si la décroissance en nitrate est due à la dénitrification autotrophe. Un échantillon sera « dopé » en argiles cénomaniennes dans ce même but.

### V.2.2. Prélèvements des sédiments

Des prélèvements de sédiments dans le marais, situés sous le niveau piézométrique, ont été effectués les 10/09/01 et 16/04/02 à l'aide d'une tarière. Les prélèvements ont été réalisés à plusieurs endroits dans le marais, de qualité différente et contenant probablement différents types de microorganismes.

Les prélèvements des couches superficielles ont été effectués à différentes profondeurs afin d'étudier l'influence de la teneur en matière organique contenue dans les sédiments :

- \* en dehors du marais, au niveau du piézomètre P2 entre 118-138 cm (silts et graviers peu grossiers) et 140-155 cm (silts argileux), appelés respectivement **P2-2** et **P2-3**,
- \* au niveau du piézomètre P4 entre 72-92 cm (tourbe) et 140-162 cm (argile brunâtre), appelés respectivement **P4-2** et **P4-3**,
- \* au niveau du piézomètre P6 entre 90-110 cm (tourbe) et 130-150 cm (argile grise), appelés respectivement **P6-2** et **P6-3**,
- \* au niveau du piézomètre P7 entre 90-110 cm (tourbe), entre 130-150 cm (silts argileux), appelés respectivement **P7-2** et **P7-3**.

Parmi ces sédiments, trois types de sédiments différents sont distingués :

- les silts grossiers (SG) P2-2 et P2-3 prélevés en dehors du marais,
- les tourbes (T),
- les silts argileux (SA) dont les teneurs en matière organique, en argile et en silt sont variables.

Les échantillons de sédiments ont été conservés dans des sachets en plastique (dans lesquels nous avons enlevé l'air), à l'abri de la lumière, au réfrigérateur. Chaque échantillon est divisé en trois : une partie est conservée au frais, à l'abri de la lumière que l'on appellera sédiment frais, une autre partie est stérilisée et une troisième série sert à déterminer les teneurs en eau contenues dans le sédiment.

### **V.2.3. Stérilisation des sédiments**

#### **V.2.3.1. Les différentes méthodes**

Pour chaque sédiment prélevé, une partie des sédiments est stérilisée afin d'éliminer les micro-organismes qu'elle contient. Les méthodes de stérilisation ont été peu étudiées sur la modification du sédiment.

Les études de **Wolf *et al.* (1989)**, **Tuominen *et al.* (1994)** comparent l'efficacité de plusieurs méthodes de stérilisation.

- L'ajout d'oxyde de propylène ou d'azoture de sodium ( $\text{NaN}_3$ ) inhibe efficacement l'activité biologique cependant cela provoque une augmentation du pH. La consommation des ions  $\text{H}^+$  est attribuée à l'estérification des groupements carboxyliques des protéines en présence d'oxyde de propylène et à la transformation en acide hydrazoïque de  $\text{NaN}_3$ .
- L'autoclavage de sols montre une baisse de l'activité micro-biologique mais ne détruit pas les spores contenues dans les sédiments. Aussi, l'autoclavage n'est pas une méthode suffisante pour stériliser un échantillon.
- L'irradiation aux rayons gamma réduit l'activité microbienne contenue dans un sol. Elle crée cependant des radicaux libres  $\text{H}^\bullet$  et  $\text{OH}^\bullet$  qui sont très réactifs et peuvent agir comme

agents réducteurs et oxydants, « casser » les liaisons C-C impliquant une augmentation de la teneur en COD et induisant un changement de la réactivité globale de la matière organique.

- L'ajout de  $\text{HgCl}_2$  à un sol inhibe efficacement l'activité bactérienne mais la présence de mercure interfère avec les analyses en  $\text{NH}_4^+$  par la méthode au bleu d'indophénol.
- L'ajout de formaldéhyde dilué à 1% inhibe efficacement l'activité bactérienne. De plus, le formaldéhyde est capable de détruire les spores. Cependant, l'influence du pH dépend beaucoup de sa concentration et de la capacité tampon du sédiment. Aussi la concentration en formaldéhyde doit être déterminée pour chaque type de sol.

### V.2.3.2. Les méthodes utilisées

Deux méthodes de stérilisation ont été testées afin de comparer leur efficacité : lors de la première série d'expériences avec les sédiments prélevés le 10/09/01, les sédiments ont été stérilisés aux rayons UV ; les sédiments prélevés le 16/04/02, quant à eux, ont été stérilisés avec une solution de formol ou formaldéhyde.

#### V.2.3.2.1. Stérilisation aux rayons UV

Les sédiments contenus dans un sachet en plastique (150 mL environ) où l'on a enlevé l'air, sont stérilisés dans une enceinte aux surfaces réfléchissantes contenant une lampe UV de puissance 15 Watts.

Les sédiments sont étalés (1 cm d'épaisseur environ), mélangés durant le traitement dans le sachet et irradiés pendant 48 heures, à température ambiante.

#### V.2.3.2.2. Stérilisation au formol

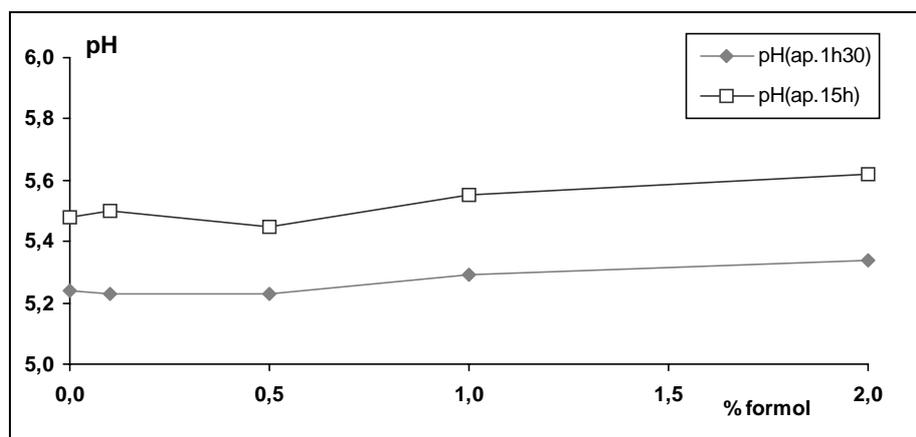
Les sédiments sont stérilisés à l'aide de formol qui est connu pour inhiber l'activité biologique en préservant l'échantillon. Afin de déterminer les teneurs en formol nécessaire pour éliminer les micro-organismes sans modifier la structure du sédiment, l'influence sur le pH a été étudiée (**Tuominen *et al.* 1994**).

Dans cinq erlenmeyers, 20 mL de tourbe prélevée au niveau du piézomètre P6 sont mis en contact avec soit 20 mL d'eau ultra pure (EUP), soit respectivement du formol dilué à 0,1, 0,5 et 1, 2 %. Le pH est mesuré après 1h30 et 15 h de contact et comparé à la valeur de pH initial mesurée avec la tourbe et l'EUP (figure V-2).

Le pH augmente légèrement avec le temps de contact et avec la teneur en formol ce qui indique que l'on a diminution de la teneur en ions  $\text{H}^+$  dans la solution.

L'augmentation du pH avec le temps de contact, quelque soit la concentration en formol, peut être attribuée à l'oxydation de la matière organique contenue dans la tourbe en

utilisant comme accepteur d'électron le nitrate, les oxydes de manganèse, de fer, les ions sulfate présents dans les eaux interstitielles et/ou dans le sédiment.



**Figure V-2** : Evolution du pH en fonction de la teneur en formol d'une solution en contact avec de la tourbe prélevée dans le marais de Taligny.

Une faible augmentation du pH est observée avec l'augmentation de la teneur en formol et est de même amplitude après 1h30 et 15h de contact avec la tourbe. Cette consommation en ions  $H^+$  peut être attribuée à l'oxydation du formol en acide en utilisant comme accepteur d'électron le nitrate, les oxyhydroxydes de Mn, Fe ou le sulfate présents dans les eaux interstitielles, selon les réactions ci-dessous.



La tourbe mise en contact avec le formol à 0,5 % semble moins perturbée qu'avec du formol à 1% et 2%. Le formol est alors à une concentration suffisante pour permettre l'élimination des micro-organismes contenus dans les sédiments (**Tuominen et al. 1994**). Ce seront donc les conditions expérimentales utilisées.

## V.2.4. Méthode expérimentale

### V.2.4.1. Détermination de la teneur en eau

Afin de déterminer la teneur en eau des sédiments qui ont été prélevés, 20 mL de sédiments sont séchés à l'étuve à 40°C pendant 13 jours, après pesée. Les teneurs en eau ont

\* : Données thermodynamiques de Stumm & Morgan, 1996

été calculées par comparaison des masses de sédiments secs et humides. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V-1.

	Silt-grossier (SG)		Tourbe (T)			Silt-argileux (SA)		
	P2-2	P2-3	P4-2	P6-2	P7-2	P4-3	P6-3	P7-3
<b>Teneur en eau 10/09/01</b>	17 %	29 %	58 %	76 %	62 %	39 %	55 %	37 %
<b>Teneur en eau 16/04/02</b>	22 %	24 %	54 %	76 %	68 %	31 %	53 %	47 %

**Tableau V-1** : Teneur en eau des sédiments prélevés dans le marais de Taligny.

La teneur en eau contenue dans les sédiments permet de connaître le facteur de dilution de la solution synthétique en nitrate avec les eaux interstitielles à l'instant initial ( $t_0$ ).

#### V.2.4.2. Expériences

Les expériences ont été effectuées au cours de la semaine suivant les prélèvements.

##### **Première série : sédiments prélevés le 10/09/01**

Dans un erlenmeyer de 250 mL, 100 mL d'une solution synthétique à 1,25 mM environ en nitrate, est désoxygénée par barbotage d'azote gazeux. Après 3 à 4 minutes de barbotage, 100 mL de sédiments (frais ou stérilisés aux rayons UV) sont ajoutés à cette solution désoxygénée.

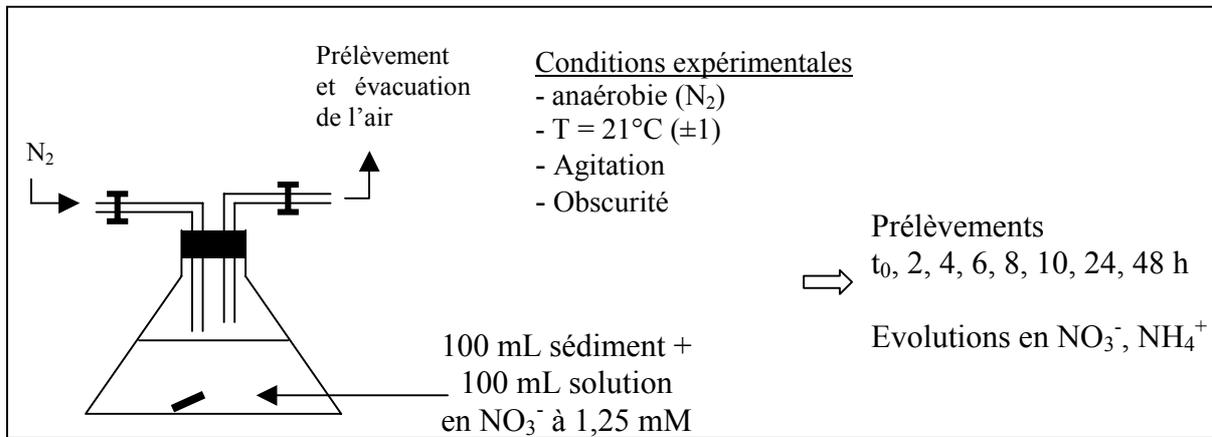
##### **Deuxième série : sédiments prélevés le 16/04/02**

Dans un erlenmeyer de 250 mL, 100 mL de sédiments ont été mis en contact avec 100 mL d'EUP désoxygénée pour les sédiments frais, de formol à 0,5 % désoxygéné pour les sédiments stérilisés (le flacon est fermé hermétiquement). Après une nuit de contact, 50 mL de surnageant est siphonné et un lavage est effectué en ajoutant 50 mL d'EUP désoxygénée. Ensuite, 50 mL de surnageant est siphonné et remplacé par une solution de nitrate à 2,50 mM désoxygénée pour obtenir une concentration finale de 1,25 mM en nitrate environ et de 0,125 % en formol.

Pour les deux séries d'expériences, le flacon est fermé hermétiquement, sans agitation préalable. De l'azote gazeux est injecté dans l'atmosphère de l'erlenmeyer afin d'en chasser l'oxygène, pendant plusieurs minutes. Le contenu de l'erlenmeyer étant alors dans des conditions anaérobies, il peut être homogénéisé avant le prélèvement du premier échantillon correspondant au temps  $t_0$ .

Les erlenmeyers, munis d'un barreau aimanté, sont placés sur des agitateurs magnétiques, à l'obscurité. La température du milieu d'incubation est maintenue à 21°C ( $\pm 1$ ) durant 48 heures. Des prélèvements d'échantillons sont effectués toutes les deux heures

pendant 10 heures puis après 24 et 48 heures d'incubation. Après chaque prélèvement, l'atmosphère de l'erlenmeyer est à nouveau désoxygéné sous flux d'azote (figure V-3).



**Figure V-3** : Schéma descriptif des expériences portant sur les processus de dénitrification.

Les prélèvements sont centrifugés, filtrés sur un filtre à 0,45 µm de porosité, et sont conservés au frais. Les teneurs en ions chlorure, nitrate, sulfate et ammonium sont déterminées dans les trois jours suivant le prélèvement.

Afin de déterminer la part d'ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> produits lors des essais de dénitrification, il est nécessaire de connaître les teneurs initialement contenues dans les eaux. Le nombre de moles de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> produit entre t<sub>0</sub> et t peut être surestimé si nous ne considérons pas cet apport. Aussi, les teneurs en ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> provenant des eaux interstitielles (e-inter) ont été calculées connaissant leurs teneurs à t<sub>0</sub> et celles en Cl<sup>-</sup> mesurées à t<sub>0</sub> et t, selon l'équation suivante :

$$[X]_{e\text{-inter}, t} = [X]_{t_0} * ([Cl^-]_t / [Cl^-]_{t_0}) \text{ avec } X = NH_4^+, SO_4^{2-}$$

$$[X]_{\text{prod. entre } t_0 \text{ et } t} = [X]_t - [X]_{e\text{-inter}, t}$$

### V.2.5. Principe et techniques d'identification des produits de réaction

Nous avons couplé deux techniques : la méthode d'inhibition à l'acétylène et le traçage isotopique <sup>15</sup>N au laboratoire d'Océanographie et de Biogéochimie à l'Université de Marseille. **Michotey & Bonin (1997)** et **Bonin et al. (1998, 1999)** présentent ces deux méthodes et les appareils de mesures utilisés dans le cadre de cette étude.

La technique du blocage à l'acétylène consiste à injecter ce gaz dans le milieu d'incubation. Il bloque la réduction de N<sub>2</sub>O en N<sub>2</sub> qui constitue l'étape finale du processus de dénitrification. L'acétylène a la propriété de bloquer l'activité de l'enzyme N<sub>2</sub>O-réductase. Cette méthode permet de quantifier la réaction de dénitrification, le taux de dénitrification

étant déterminé à partir de la mesure du taux d'accumulation de  $N_2O$  dans le milieu d'incubation. Nous avons mesuré l'accumulation de  $N_2O$  dans le milieu par chromatographie couplée avec un détecteur à capture d'électrons.

Pour les expériences réalisées avec le marquage isotopique, nous avons mis en contact les sédiments avec une solution à 1,25 mM en nitrate contenant 10% de  $^{15}NO_3^-$  (97,4 atom%). Nous avons suivi l'enrichissement au cours du temps en  $^{15}NH_4^+$  par la technique de microdiffusion, en azote gazeux  $N_2$  (de masse 28, 29, 30) et  $N_2O$  (de masse 44, 45, 46) par spectrométrie de masse. Le traçage isotopique  $^{15}N$  permet de quantifier la réaction de DNRA et de préciser si le  $N_2O$  est un produit intermédiaire de la dénitrification. De plus, nous avons mesuré le potentiel de dénitrification par le dosage de  $N_2$  de masse 29 et 30 (Nielsen 1992) : la dénitrification dans la solution ( $D_w$ ) et la dénitrification consécutive à la nitrification ( $D_n$ ). La méthode de calcul est présentée en annexe 9.

La mesure des deux activités (dénitrification et DNRA) a été effectuée sur des échantillons différents. Dans un flacon de 4,5 mL, nous avons mis en contact 1 mL de sédiment et 1 mL de solution synthétique à 1,25 mM en  $NO_3^-$ . Les sédiments ont été prélevés le 18/10/02 et la préparation des incubations est la même que celle présentée dans le paragraphe V.2.4.2 pour la deuxième série. Un prélèvement est réalisé à  $t=0, 2, 4$  et 21 h après l'ajout de l'acétylène.

### V.3. Expériences

Afin de mettre en évidence les processus de dénitrification, nous avons étudié les évolutions des concentrations en nitrate et ammonium sur 48 heures avec les sédiments frais et stérilisés, prélevés en septembre 2001 et en avril 2002.

Les évolutions des concentrations en  $NO_3^-$  et  $NH_4^+$  au cours du temps sont présentées sur les figures suivantes. Les données numériques sont reportées en annexe 10.

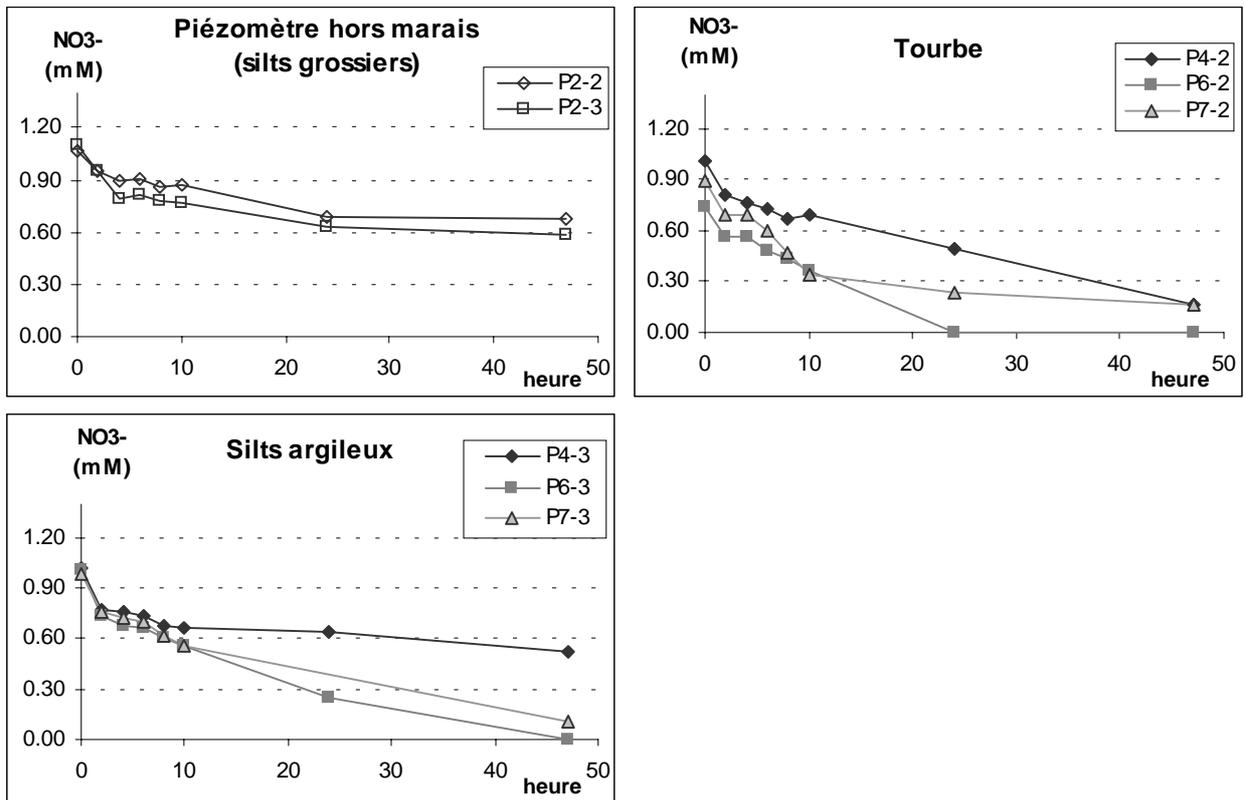
La consommation en nitrate pendant les 48 heures sera exprimée en pourcentage de nitrate disparu par rapport à la concentration mesurée au temps  $t_0$ .

#### V.3.1. Sédiments frais

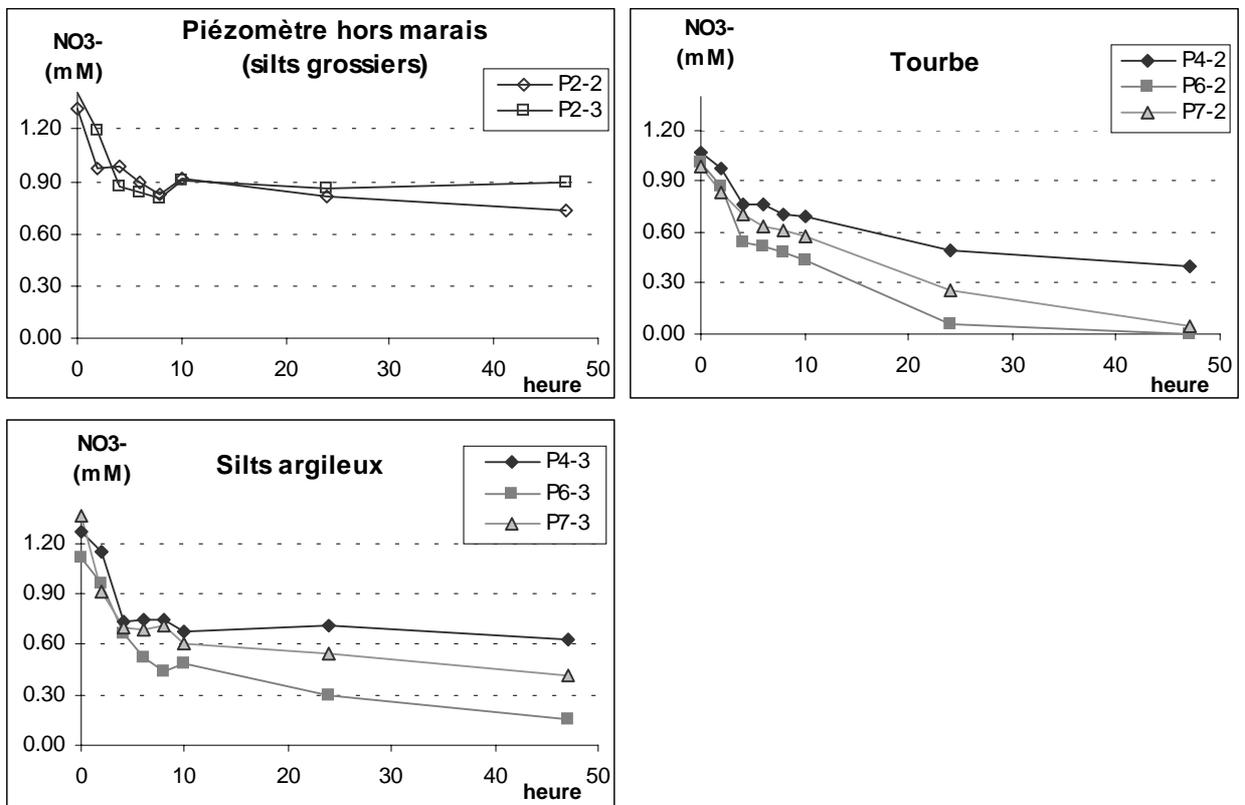
Les deux séries d'expériences réalisées avec les sédiments frais sont traitées dans ce paragraphe.

##### V.3.1.1. Evolution de la teneur en nitrate

Le nitrate est éliminé à une vitesse assez importante avec les huit sédiments : 36 % à 100 % des ions nitrate présents au temps  $t_0$  ont disparu en 48 heures d'essais (figures V-4 et



**Figure V-4 :** Evolution des teneurs en ions nitrate (mM) au contact des sédiments frais prélevés le 10/09/01.



**Figure V-5 :** Evolution des teneurs en ions nitrate (mM) au contact des sédiments frais prélevés le 16/04/02.

V-5). De façon générale, les vitesses d'élimination du nitrate sont élevées durant les quatre premières heures d'expériences, puis elles diminuent.

En 48 heures de contact, les expériences avec les sédiments P2-2 et P2-3 montrent respectivement la disparition de :

- 36 et 46 % du nitrate, pour les sédiments prélevés en septembre.
- 45 et 36 % du nitrate, pour les sédiments prélevés en avril.

Un intervalle de confiance peut être estimé à  $\pm 5\%$ , soit une élimination du nitrate de  $41 \pm 5\%$ .

Avec la tourbe P6-2, nous observons la disparition totale des ions nitrate en solution après 24 heures d'essais. Pour P7-2, 82 % et 95 % du nitrate sont éliminés en 48 heures respectivement en septembre et avril. Pour P4-2, nous détectons l'élimination de 83 % et 63 % du nitrate respectivement pour septembre et avril.

Respectivement, pour les silts argileux P4-3, P6-3 et P7-3, nous observons la disparition de 49, 100, 89 % d'une part et 50, 86, 69 % du nitrate en septembre et avril.

L'élimination du nitrate est donc plus élevée pour les sédiments prélevés en P6, qu'en P7 et qu'en P4, quelque soit le date de prélèvement des sédiments : respectivement, en moyenne 100, 84 et 60 % du nitrate est consommé sur 48 heures.

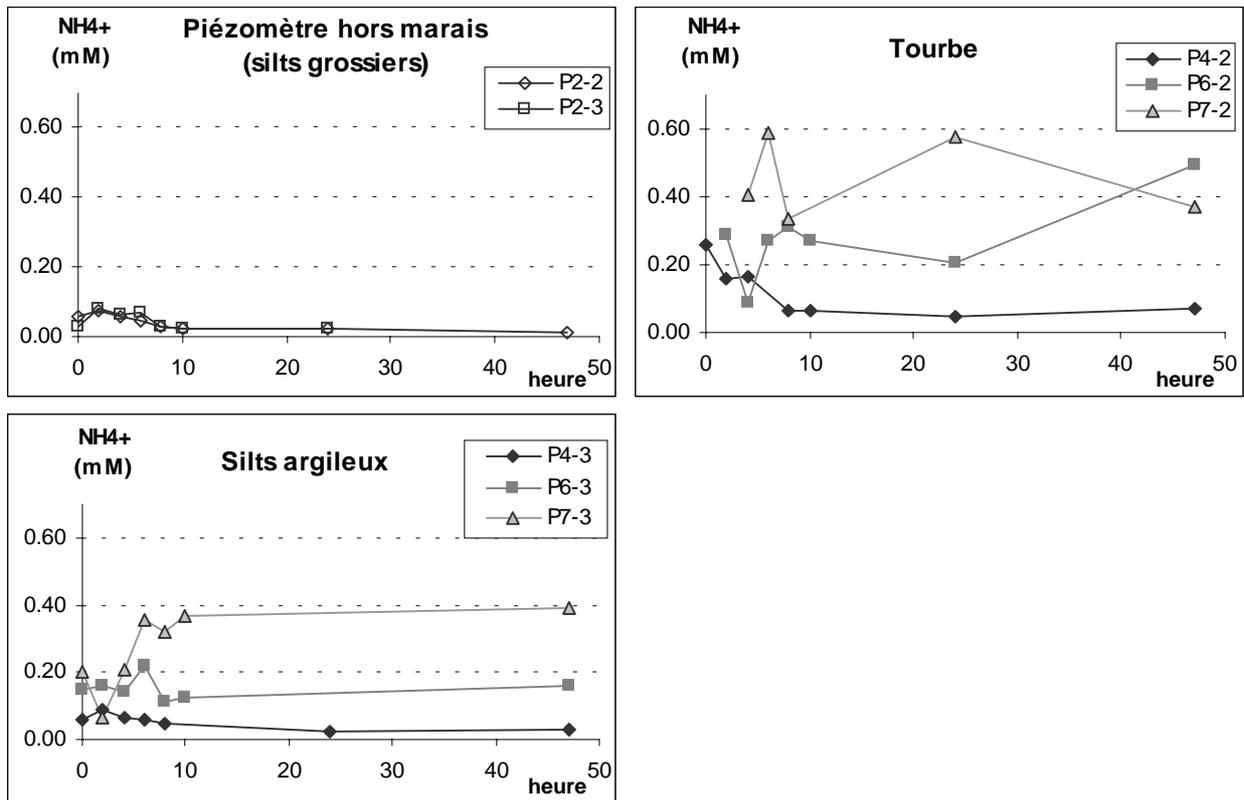
De plus, au niveau de ces piézomètres, la consommation en nitrate est plus élevée pour les tourbes que les silts argileux : en moyenne, 100 et 95% pour P6, 89 et 79% pour P7, 73 et 50 % pour P4, respectivement pour les tourbes et les silts argileux

### **V.3.1.2. Evolution de la teneur en ammonium**

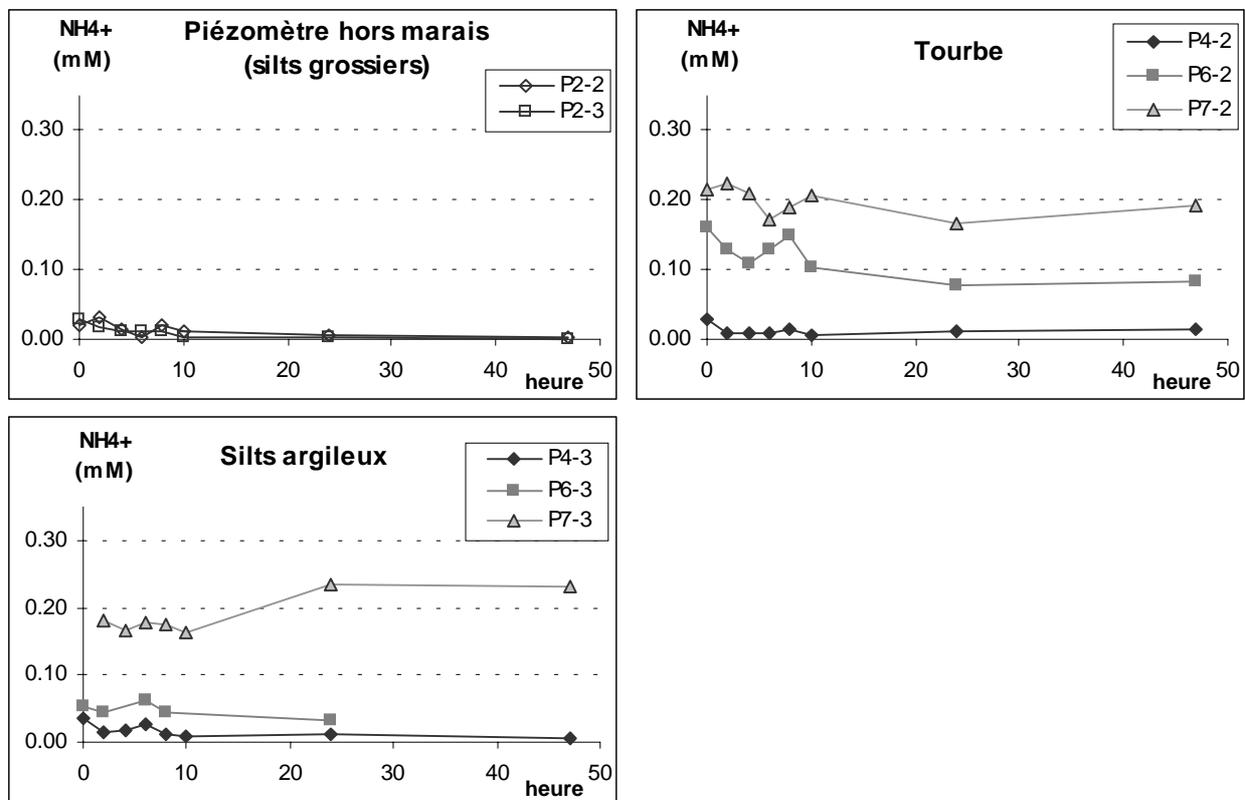
Les évolutions des teneurs en ions ammonium contenus dans le surnageant en fonction du temps sont présentées sur les figures V-6 et V-7. Il faut noter que les échelles des ordonnées sont différentes selon la date de prélèvements des sédiments.

Les teneurs en ions  $\text{NH}_4^+$  sont globalement élevées au temps  $t_0$  et sont comprises entre 0,02 et 0,30 mM. Les ions ammonium peuvent provenir des eaux interstitielles, d'échange d'ions entre  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Na}^+$  à la surface du sédiment ou de la réduction dissimilative en  $\text{NH}_4^+$  (DNRA).

Les expériences réalisées avec les sédiments prélevés à la fin de l'été (septembre), montrent des teneurs plus élevées en solution en  $\text{NH}_4^+$  qu'au printemps (avril) mais les évolutions temporelles semblent assez similaires. Cette différence de concentration est attribuée à une plus forte minéralisation de la matière organique en septembre qu'en avril.



**Figure V-6 :** Evolution des teneurs en ions ammonium (mM) au contact des sédiments frais prélevés le 10/09/01.



**Figure V-7 :** Evolution des teneurs en ions ammonium (mM) au contact des sédiments frais prélevés le 16/04/02.

Des comportements différents sont observés entre les piézomètres :

- Pour les sédiments prélevés en P2, P4 et P6-3, nous observons de faibles concentrations en  $\text{NH}_4^+$  qui diminuent sur 48 heures.
- Pour les tourbes P6-2 et P7-2, nous mesurons des concentrations élevées dès  $t_0$  qui ont tendance à augmenter en septembre et au contraire à diminuer en avril. En septembre, les teneurs varient significativement entre 0,10 et 0,60 mM et nous avons observé une forte coloration brune. Des interférences entre les ions  $\text{NH}_4^+$  et les composés humiques lors des analyses ne permettent pas d'interpréter les résultats de ces séries.
- Pour P7-3, nous mesurons des teneurs élevées dès  $t_0$  qui augmentent sur 48 heures.

Ainsi, une disparition des ions  $\text{NH}_4^+$  en solution est observée durant les expériences sauf pour P7-3. La réduction dissimilative des ions nitrate en ammonium (DNRA) semblent être un processus négligeable dans les eaux traversant le marais excepté pour P7. Cependant, les ions ammonium ont été analysés dans la solution surnageante et ceux qui sont adsorbés sur les sédiments n'ont donc pas été pris en considération.

Nous avons mesuré les concentrations en ions  $\text{Na}^+$  dans le surnageant (cation d'accompagnement du nitrate dans la solution synthétique) indiquant que les ions  $\text{NH}_4^+$  ne sont pas échangés avec les ions  $\text{Na}^+$  présents en solution.

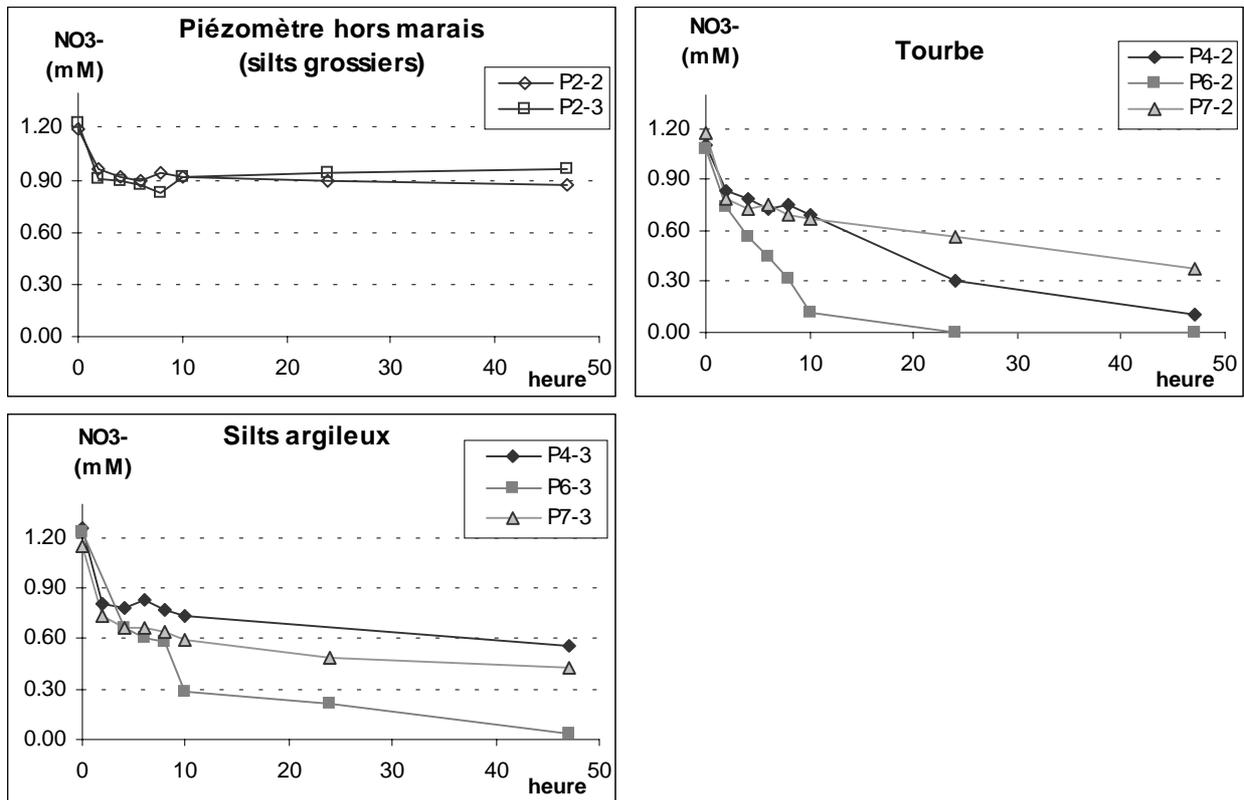
Afin de déterminer si le processus de dénitrification est majoritairement contrôlé par la présence de micro-organismes, nous avons mis en contact une solution contenant du nitrate à environ 1,25 mM avec des sédiments « stérilisés » prélevés dans le marais.

### **V.3.2. Sédiments stérilisés par rayonnement ultra-violet**

Les sédiments prélevés en septembre ont été exposés aux rayonnements ultra-violet (rayons UV) durant 48 heures.

#### **V.3.2.1. Evolution de la teneur en nitrate**

Les huit sédiments stérilisés aux rayons UV en contact avec une solution en  $\text{NO}_3^-$  éliminent les ions nitrate à une vitesse assez importante : 22 % à 100 % de la teneur en nitrate ont disparu en 48 heures (figure V-8). Le nitrate est essentiellement éliminé pendant les deux premières heures d'expériences.



**Figure V-8** : Evolution des teneurs en ions nitrate (mM) au contact des sédiments stérilisés aux rayons ultra-violet, prélevés le 10/09/01.

Les expériences effectuées avec les sédiments stérilisés, P2-2 et P2-3 montrent respectivement, la disparition de 27 et 22 % du nitrate en 48 heures, soit un abattement de  $25 \pm 5$  %.

Avec la tourbe stérilisée P6-2, nous observons la disparition totale du nitrate en 24 heures. Pour les tourbes P4-2 et P7-2, nous mesurons respectivement l'élimination de 90 et 68 % du nitrate en 48 heures.

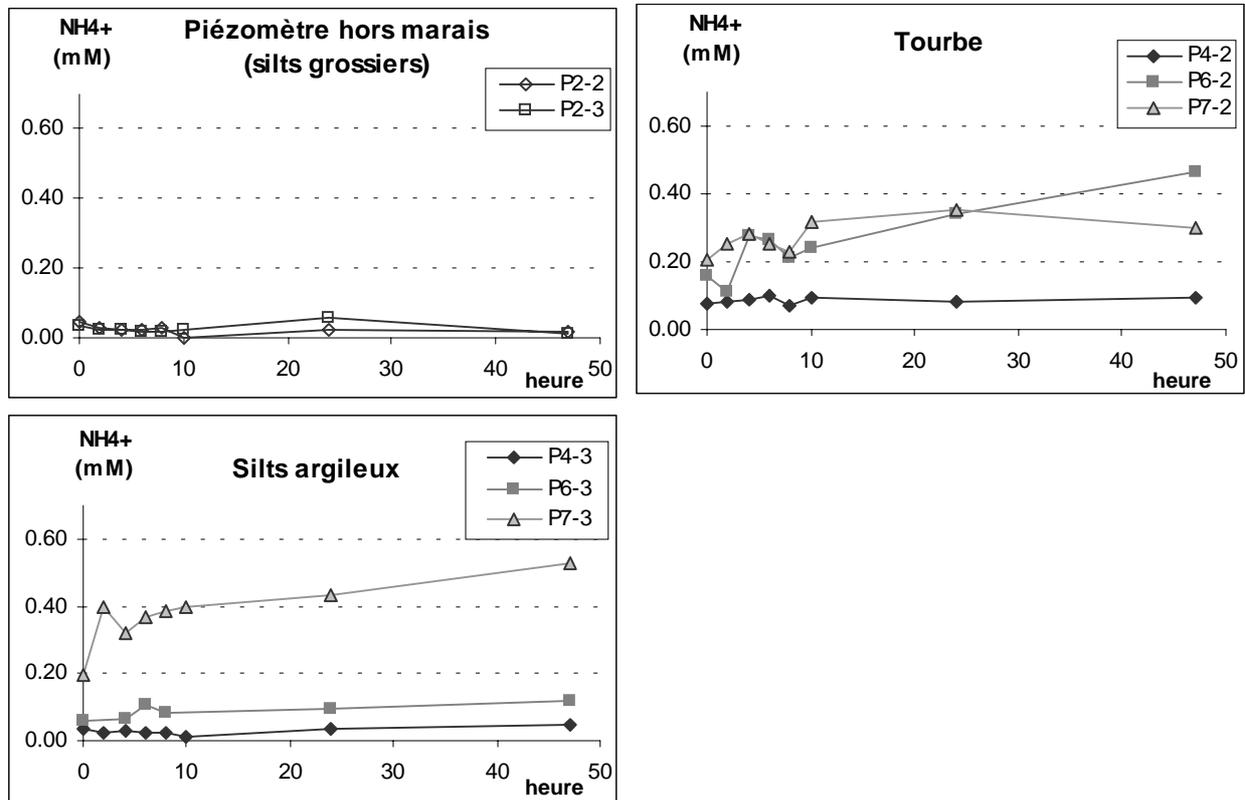
Respectivement, pour les silts argileux P4-3, P6-3 et P7-3, nous détectons la disparition de 56, 100 et 63 % du nitrate en 48 heures.

Ainsi, en présence de silts grossiers irradiés, la consommation en nitrate est plus faible qu'avec les silts grossiers frais ( $41 \pm 5$  % et  $25 \pm 5$  % du nitrate éliminé). Pour les sédiments prélevés en P7, les sédiments irradiés montrent aussi une capacité plus faible à éliminer les ions nitrate :  $86 \pm 5$  % et  $66 \pm 5$  % du nitrate ont disparu respectivement pour les sédiments P7-frais et P7-irradiés.

Par contre, pour les sédiments prélevés en P4 et P6, l'influence de la stérilisation n'est pas observée :  $87 \pm 5$  %,  $53 \pm 5$  % et  $100 \pm 5$  % du nitrate ont disparu pour P4-2, P4-3 et P6 avec les sédiments frais et irradiés.

### V.3.2.2. Evolution de la teneur en ammonium

Les évolutions des teneurs en ammonium dans le surnageant en contact avec les sédiments stérilisés aux rayons UV sont présentées sur la figure V-9. Les concentrations sont assez élevées à  $t_0$  mais sont généralement plus faibles avec les sédiments stérilisés qu'avec les sédiments frais. Une partie des ions  $\text{NH}_4^+$  est sans doute adsorbée sur les sédiments irradiés.



**Figure V-9 :** Evolution des teneurs en ions ammonium (mM) au contact des sédiments stérilisés aux rayons ultra-violet, prélevés le 10/09/01.

Pour les silts grossiers, les teneurs en  $\text{NH}_4^+$  sont faibles (inférieures à 0,05 mM) et constantes au cours des expériences.

Contrairement aux sédiments frais, au niveau de P4, P6 et P7, nous mesurons une augmentation des teneurs en ions ammonium :

- pour P4-2, P4-3 et P6-3, elles augmentent légèrement sur 48 heures ;
- pour P6-2, P7-2 et P7-3, elles atteignent des teneurs assez élevées.

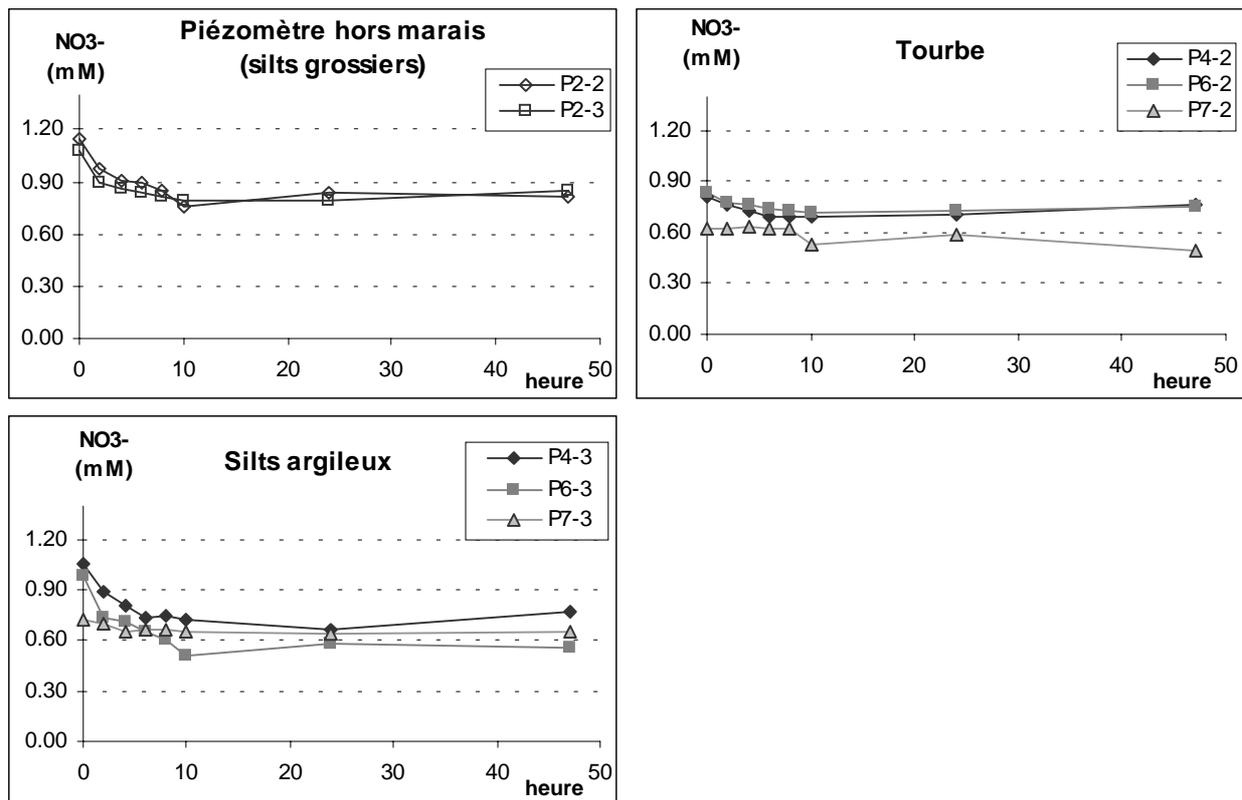
Les ions  $\text{NH}_4^+$  peuvent provenir de la dégradation de la matière organique contenue dans le sédiment ou du processus de DNRA.

### V.3.3. Sédiments stérilisés au formol à 0,5%

Les sédiments prélevés en avril ont été mis en contact avec une solution de formol à 0,5 % en volume.

#### V.3.3.1. Evolution de la teneur en nitrate

Une partie du nitrate présent en solution est éliminée pour les huit sédiments : de 6 % à 43 % en 48 heures (figure V-10). D'une façon générale, le nitrate est essentiellement éliminé pendant les quatre premières heures d'expériences.



**Figure V-10** : Evolution des teneurs en ions nitrate (mM) au contact des sédiments stérilisés au formol à 0,5 %, prélevés le **16/04/02**.

Avec les silts grossiers stérilisés, nous mesurons la disparition de 30 et 21 % du nitrate respectivement pour P2-2 et P2-3 en 48 heures, soit un abattement de  $25 \pm 5$  % du nitrate. Nous observons donc une élimination du nitrate plus faible qu'avec les silts grossiers frais.

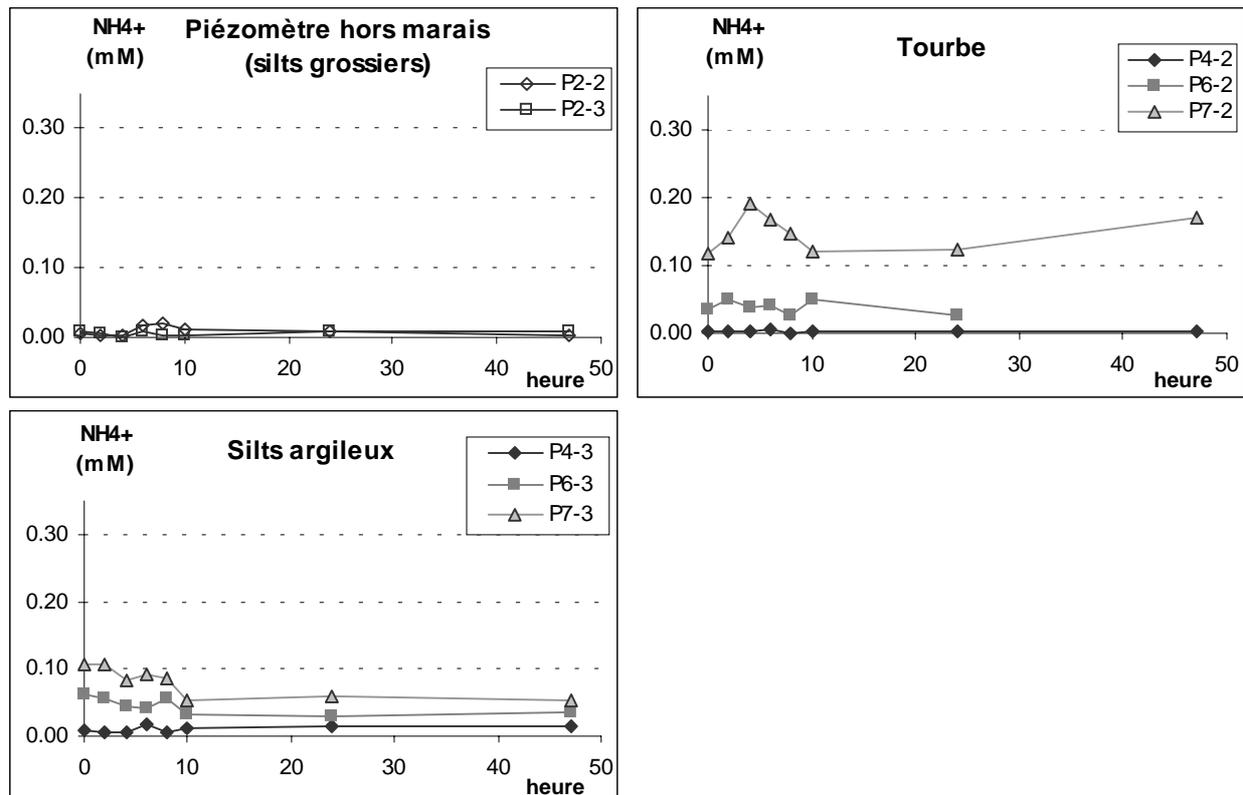
Respectivement, pour les tourbes P4-2, P6-2 et P7-2, nous détectons la consommation de 6, 11 et 19 % du nitrate en 48 heures.

Avec les silts argileux P4-3 et P6-3, nous mesurons une diminution de la teneur en nitrate de 27 et 43 %, respectivement, sur 48 heures et seulement 10 % au contact de P7-3.

Les tourbes et silts argileux stérilisés au formol montrent donc une disparition du nitrate plus faible qu'avec les sédiments frais : moins de 20 % du nitrate ont disparu en présence de tourbe stérilisée et de 10 à 45 % du nitrate sont éliminés pour les silts argileux stérilisés. Ainsi, une plus grande partie du nitrate est éliminée en présence de silts argileux stérilisés qu'avec les tourbes excepté pour P7.

### V.3.3.2. Evolution de la teneur en ammonium

Les évolutions des teneurs en ions ammonium sont présentées sur la figure V-11.



**Figure V-11 :** Evolution des teneurs en ions ammonium (mM) au contact des sédiments stérilisés formol 0,5 %, prélevés le 16/04/02.

Sur 48 heures, les teneurs en ammonium sont faibles et constantes pour les silts grossiers (P2-2 et P2-3), les tourbes P4-2 et P6-2 et le silt argileux P4-3. Avec les silts argileux P6-3 et P7-3, elles sont plus élevées qu'en P4-3 et diminuent essentiellement les dix premières heures.

Par contre, pour la tourbe P7-2, elles sont plus élevées dès  $t_0$ , augmentent les quatre premières heures, puis diminuent.

Sur les 48 heures d'expériences, les concentrations en NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sont plus élevées au niveau de P7 qu'en P6 et qu'en P4. Une baisse des teneurs en ions ammonium est généralement

observée tout au long des expériences (excepté pour P7-2). La disparition du nitrate ne semble donc pas être liée au processus de DNRA pour les expériences effectuées avec les sédiments stérilisés au formol.

### **V.3.4. Identification des produits de réaction**

Avec les sédiments frais et stérilisés, nous avons observé une disparition du nitrate en 48 heures d'incubation. Il ne semble pas être transformé en ions ammonium sauf avec les sédiments irradiés aux rayons UV. Cependant les ions  $\text{NH}_4^+$  sont analysés dans le surnageant et ceux qui sont adsorbés sur le sédiment n'ont pas été quantifiés. Aussi, l'objectif de ces expériences est d'identifier la ou les forme(s) de l'azote résultant de la transformation du nitrate.

Nous avons couplé deux techniques, la méthode du blocage à l'acétylène et le traçage isotopique, afin de montrer si les processus de dénitrification et de DNRA participent à la disparition du nitrate (voir méthode paragraphe V.5.5).

Nous avons aussi dosé les ions ammonium en solution. Ils ont été désorbés des sédiments par une extraction au KCl 2M et les teneurs mesurées tiennent alors compte de ceux qui étaient adsorbés sur les sédiments. Par contre, avec les sédiments stérilisés, nous avons observé des interférences avec le formol qui n'avaient pas été détectées auparavant car les réactifs utilisés ici ne sont pas les mêmes que ceux présentés au paragraphe II.3.3.

Les expériences ont été réalisées avec deux sédiments **P2-3** et **P6-2** frais et stérilisés au formol à 0,5% en volume. Ces deux sédiments ont été étudiés car P2-3 est celui qui élimine le moins de nitrate avec P2-2 et au contraire la tourbe P6-2 le plus.

Nous avons tout d'abord présenté les résultats obtenus avec le silt grossier P2-3 et ensuite ceux obtenus avec la tourbe P6-2.

#### **V.3.4.1.1. Silt grossier P2-3**

Nous avons observé les mêmes comportements pour les incubations effectuées avec **P2-3 frais et stérilisé**.

Tout d'abord, nous avons mesuré respectivement, la disparition de 9 et 16% du nitrate initialement présent en 21h d'incubation, soit un abattement de  $11 \pm 5\%$ . Cette valeur est plus faible que celle mesurée précédemment. Au cours de ces expériences, nous avons moins mélangé les sédiments avec la solution en nitrate ce qui implique un contact entre le sédiment et la solution plus faible.

Nous mesurons une consommation des ions ammonium pour P2-3 frais qui sont sans doute assimilés. Par le traçage isotopique, nous n'observons pas d'enrichissement en  $^{15}\text{NH}_4^+$  produit au cours des expériences avec P2-3 frais et stérilisé indiquant que le processus de DNRA n'intervient pas dans les processus d'élimination du nitrate.

Nous n'avons pas détecté d'accumulation de  $\text{N}_2\text{O}$  par la technique du blocage à l'acétylène, ni la présence de  $\text{N}_2\text{O}$  de masse 44, 45 et 46 par le traçage isotopique. Par contre, nous observons l'accumulation de  $\text{N}_2$  de masse 29 et 30 indiquant une réduction des ions  $\text{NO}_3^-$  en  $\text{N}_2$ .

Nous avons essayé de quantifier la dénitrification du nitrate contenu dans l'eau ( $D_w$ ) et celle consécutive à la nitrification ( $D_n$ ) selon la méthode présentée par **Nielsen (1992)**. Les résultats montrent que nous n'avons pas de dénitrification consécutive à la nitrification ( $D_n < 0$ ). Par contre, nous n'avons pas réussi à quantifier  $D_w$  c'est-à-dire la quantité de  $\text{N}_2$  produit par réduction du nitrate contenu dans la solution. En effet, dès  $t_0$  nous observons une accumulation de  $\text{N}_2$  de masse 29 et 30 indiquant que le processus de dénitrification a débuté et le calcul de  $D_w$  n'a pu être réalisé.

Nous pouvons donc supposer que les conditions environnementales (teneur *in situ* en nitrate, matière organique, présence de sulfure,...) ne permettent pas un bon blocage de l'oxyde nitreux réductase par l'acétylène et qu'une partie du nitrate est dénitrifiée pour P2-3 frais et stérilisé. De plus, le processus de DNRA ne participe pas à la disparition du nitrate.

#### V.3.4.1.2. Tourbe P6-2

Avec **P6-2 frais**, nous observons la disparition de 39% du nitrate présent à  $t_0$  en 21 heures d'incubation (soit une consommation de  $206 \mu\text{mol NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{séd.frais} \cdot \text{j}^{-1}$ ). Cette valeur est faible comparée aux résultats présentés au paragraphe V.3.1.1 car la teneur mesurée à  $t_0$  est égale à 0,46 au lieu de 1,20 mM environ. En effet, entre le moment où nous avons mis la solution de nitrate et l'acétylène quelques minutes se sont écoulées et l'activité micro-biologique a sans doute débuté au temps  $t_0$ .

Nous avons observé la production de  $83 \mu\text{mol NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{séd.frais} \cdot \text{j}^{-1}$  d'ions ammonium en 21 heures d'essais. Ils peuvent provenir de la minéralisation de la MO ou du processus de DNRA. Cependant, les essais effectués avec le marquage isotopique montrent que nous n'avons pas d'enrichissement en ions  $^{15}\text{NH}_4^+$  en 21 heures d'expériences indiquant que le nitrate n'est pas réduit en ammonium. Aussi, la production d'ions  $\text{NH}_4^+$  est due à la minéralisation de la MO.

De plus, nous avons mesuré une accumulation de  $46 \mu\text{mol N}_2\text{O} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{séd. frais} \cdot \text{j}^{-1}$  par la méthode du blocage à l'acétylène seulement après 21 heures d'expériences. Cette valeur est environ dix fois plus élevée que celle mesurée par **Bonin et al. (1999)** pour des sédiments

marins prélevés dans la Méditerranée. Nous avons donc 45% du nitrate consommé qui est réduit en azote gazeux par le processus de dénitrification entre  $t_0$  et la fin de l'expérience.

De plus, nous observons la formation de  $N_2O$  (de masse 44, 45, 46) et de  $N_2$  de masse (28, 29, 30) confirmant qu'une partie du nitrate est dénitrifiée et que  $N_2O$  est un produit intermédiaire de la dénitrification. A partir de l'accumulation de  $N_2$  de masse 29 et 30, nous n'observons pas de dénitrification consécutive à la nitrification ( $D_n$ ). Nous n'avons pas pu quantifier la dénitrification du nitrate contenu dans l'eau ( $D_w$ ) car dès  $t_0$ , la présence de  $N_2$  de masse 29 et 30 est mesurée en quantité importante.

Par contre, avec la tourbe **P6-2 stérilisée**, nous observons une consommation de 7% du nitrate en 21 heures d'incubation ; cette valeur est du même ordre de grandeur que celle reportée dans le paragraphe V.3.3.1.

Nous observons la présence de  $N_2O$  de masse (44, 45, 46) et de  $N_2$  (de masse 28, 29, 30) mais pas d'accumulation de  $N_2O$  par la méthode d'inhibition à l'acétylène. Comme avec les expériences avec P2-3, la méthode du blocage à l'acétylène de la réduction de  $N_2O$  en  $N_2$  n'est pas efficace. Par contre, nous n'avons pas pu quantifier le processus de dénitrification par la méthode du traçage isotopique.

Enfin, nous ne détectons pas d'enrichissement en  $^{15}NH_4^+$  produit au cours des expériences indiquant que le processus de DNRA ne participe pas à l'élimination du nitrate.

En résumé, d'après ces résultats, nous n'observons pas de dénitrification consécutive à la nitrification, ni de processus de DNRA participant à la réduction du nitrate. Lorsqu'une augmentation de la concentration en ions  $NH_4^+$  est observée dans le milieu, il provient de la minéralisation de la MO.

L'étude de l'accumulation de  $N_2$  de masse 29 et 30 dans le milieu indique que le nitrate est dénitrifié en présence de sédiments frais et stérilisés mais nous n'avons pas réussi à le quantifier. La méthode du blocage à l'acétylène sous-estime ce processus attribué à un effet inhibiteur des conditions environnementales. En présence de tourbe fraîche, le nitrate est dénitrifié en quantité importante comparé aux silts grossiers. Avec les sédiments stérilisés, nous observons la dénitrification du nitrate par la méthode du marquage isotopique.

### V.3.5. Adsorption du nitrate sur les sédiments

Nous avons regardé si le nitrate peut s'adsorber sur les sédiments prélevés dans le marais de Taligny. Afin de désorber tous les ions nitrate des sédiments, nous les avons mis en contact avec une solution de KCl (2M) pendant 2 heures. Ensuite, nous les avons lavé à l'eau ultra pure et séché à l'étuve afin d'éliminer les eaux interstitielles. Puis, nous avons mis en contact le sédiment sec avec une solution en nitrate à  $10,07 \cdot 10^{-5}$  M pendant 0, 2, 4, 6 et 8

heures (avec un volume équivalent en sédiment et en solution en nitrate). Nous avons dosé la teneur en nitrate dans le surnageant et comparé cette teneur à  $10,07 \cdot 10^{-5}$  M. Les expériences ont été effectuées avec les sédiments P2-3 et P6-2 et les résultats sont présentés dans le tableau V-2.

Temps (h)	0	2	4	6	8
<b>P2-3</b>	22 %	23 %	22 %	25 %	25 %
<b>P6-2</b>	33 %	n.m.	20 %	n.m.	43 %

**Tableau V-2:** Pourcentage de nitrate adsorbé sur les sédiments du marais.  
n.m. non mesuré

Pour P2-3, dès le temps  $t_0$ , nous observons une diminution de la teneur en nitrate dans le surnageant : entre 20 et 25 % du nitrate présent est adsorbé sur P2-3 ; soit 0,23 mmol en  $\text{NO}_3^-$  peut s'adsorber sur 100 mL de P2-3 frais.

Pour P6-2, le taux de nitrate disparu est variable selon le temps de contact et est en moyenne égale à 32% ; soit 0,21 mmol en  $\text{NO}_3^-$  peut s'adsorber sur 100 mL de P6-2 frais.

Ainsi, une quantité non-négligeable de nitrate peut s'adsorber sur les sédiments prélevés dans le marais de Taligny.

## V.4. Discussion

### V.4.1. Comportement des formes azotées au temps $t_0$

En prenant en compte la dilution avec les eaux interstitielles contenues dans les sédiments, les teneurs en nitrate mesurées au temps  $t_0$  sont généralement supérieures à celles calculées : de 0,03 à 0,48 mM pour les sédiments frais et de 0,17 à 0,51 mM pour les sédiments irradiés :

- Une partie des eaux interstitielles est évaporée entre les prélèvements et les expériences (peu probable) et/ou pendant l'irradiation,
- Les eaux liées aux sédiments peuvent contenir du nitrate,
- Le nitrate peut être désorbé du sédiment.

Cependant au contact de formol, les concentrations en nitrate mesurées à  $t_0$  sont plus faibles que celles calculées pour les tourbes et P7-3.

- Le nitrate peut réagir avec le formol selon les réactions (6) et (7). Nous avons réalisé des expériences en mettant en contact une solution en formol à 0,5 % et en nitrate à 1,25 mM qui ont montré que le formol n'est pas oxydé en présence de nitrate.
- Il peut réagir avec la matière organique dégradée lors de la stérilisation.

- Il peut aussi s'adsorber sur le sédiment.

Les concentrations en ions ammonium dans le surnageant sont élevées au temps  $t_0$  et sont comprises entre 0,02 et 0,30 mM. Nous observons des variations saisonnières des concentrations en  $\text{NH}_4^+$  comme dans les études de **Bonin et al. (1998)** : en période de minéralisation intense de la matière organique (septembre), elles sont plus élevées qu'avec des sédiments prélevés en avril. Des concentrations élevées sont détectées au sein du marais (P4, P6, P7) avec pour P7 les concentrations les plus élevées, quelque soit la date de prélèvement et le traitement. Les ions ammonium proviennent des eaux interstitielles (libérés lors de la minéralisation de la matière organique) et/ou sont échangés à la surface du sédiment.

#### V.4.2. Comparaison entre les essais avec les sédiments frais

Les sédiments se comportent différemment par rapport à la consommation en nitrate. Nous reporterons tout d'abord les résultats obtenus sur la présence d'ions nitrite, produits intermédiaires de disparition du nitrate. Puis nous discuterons ceux obtenus pour les ions ammonium. Enfin, nous comparerons l'efficacité des substrats à éliminer le nitrate (teneur et qualité de la matière organique).

Nous avons observé la présence d'ions nitrite avec les sédiments frais. La quantité d'ions nitrite est plus élevée avec les tourbes qu'avec les silts grossiers et argileux. La production de nitrite indique qu'il provient soit :

- de la minéralisation de la MO ;
- des processus de dénitrification, de DNRA, de nitrification ou d'assimilation.

Nous avons généralement observé la disparition des ions  $\text{NH}_4^+$  au cours des expériences et pas d'enrichissement en  $^{15}\text{NH}_4^+$  au cours des incubations. La réduction dissimilative en ammonium (DNRA) est donc un processus qui ne participe pas à la disparition des ions nitrate. Lorsque nous détectons une augmentation de la concentration en  $\text{NH}_4^+$  en solution, il provient de la minéralisation de la matière organique qui est plus intense à la sortie du marais et en septembre.

Les sédiments prélevés dans le marais et en dehors du marais favorisent l'élimination du nitrate (tableau V-4, page 212) : 41 à 100% du nitrate présent au temps  $t_0$  sont éliminés en moins de 48 heures. La disparition du nitrate est généralement plus rapide pendant les quatre premières heures d'expériences.

Nous observons une certaine hiérarchisation vis-à-vis des substrats sur la disparition du nitrate qui est favorisée lorsque la matière organique est présente en quantité importante dans le sédiment (silts grossiers < silts argileux < tourbes).

- Avec les silts grossiers, prélevés en dehors du marais, nous observons la disparition de  $41 \pm 5$  % du nitrate. Ces sédiments qui contiennent de la matière organique montrent une capacité assez élevée à éliminer le nitrate présent en solution.
- Les tourbes et silts argileux prélevés dans le marais montrent de fortes capacités à éliminer le nitrate contenu dans la solution (disparition de 50 à 100 % sur 48 heures). Les tourbes montrent généralement un abattement en nitrate plus important que les silts argileux (sédiments moins riches en matière organique). De plus, l'élimination du nitrate est plus élevée pour les sédiments prélevés en P6 (100%), qu'en P7 (84%) et qu'en P4 (60%).

La teneur et/ou la nature de la matière organique contenue dans les sédiments semble être le facteur principal affectant les processus d'élimination du nitrate, confirmée par les études de **Reddy *et al.* (1982)**, **Bonin *et al.* (1998)**, **Davidsson & Stahl (2000)**. La dénitrification hétérotrophe est le processus majeur dans tous les sédiments du marais et particulièrement les tourbes.

La disparition du nitrate varie avec les stations et le type de sédiment. Ceci peut être attribué soit à la nature de la matière organique soit à la dynamique hydrologique du milieu.

- La nature de la matière organique contenue dans les sédiments prélevés en P4, P6 et P7 est identique. Cependant, d'après une étude effectuée sur la matière organique au niveau de P4 et P6 par l'équipe de Géochimie organique de l'ISTO, nous avons observé qu'en P4 la matière organique est déjà dégradée (facilement oxydable) et qu'en P6, elle est bien conservée et donc possède un potentiel de réactivité plus grande qu'en P4 confirmant les résultats obtenus sur les processus d'élimination du nitrate.
- De plus, le fonctionnement hydrologique du marais n'est pas le même au niveau de chaque piézomètre. Nous avons une contribution des eaux de rivière pendant toute l'année pour P4, en période de hautes eaux pour P7, et par contre de la nappe alluviale pour P6. La matière organique est sans doute plus réactive lorsque celle-ci n'est influencée que par la nappe alluviale.

Dans la mesure où nous observons une augmentation de la teneur en sulfate dans le surnageant, nous avons testé si le support de la dénitrification est la pyrite. En effet, **Lebideau (1996)** a détecté la présence de pyrite dans les craies et marnes du Cénomaniens. Nous avons essayé de déterminer si la dénitrification couplée à l'oxydation de la pyrite, réaction (3) qui produit des ions sulfate, contribue à la diminution du nitrate en solution. Cette réaction peut être chimique ( $\Delta G^{\circ}_R < 0$ ) ou catalysée par des bactéries autotrophes (processus bio-induit).

Nous avons effectué des expériences en dopant à la pyrite, avec un mélange (50/50 en volume) de tourbe P6-2 et de marne du Cénomaniens prélevée dans le marais. Nous observons la disparition du nitrate mais plus faiblement qu'avec la tourbe seule ; de plus, le rapport de la

quantité d'ions sulfate produits rapportées à la quantité d'ions nitrate consommée est inférieure à la valeur théorique. Ceci indique la présence d'un autre accepteur d'électron capable de réduire les ions nitrate tel que la matière organique.

Ainsi, la production d'ions sulfate ne provient pas de l'oxydation de la pyrite par les ions nitrate mais de la minéralisation de la matière organique et le mécanisme de dénitrification autotrophe est un processus négligeable participant à la disparition du nitrate.

Dans les tableaux V-3 (a et b), nous avons reporté le taux de dénitrification potentiel obtenu par la méthode du blocage à l'acétylène avec la tourbe prélevée en P6 en sachant qu'elle sous-estime cette valeur. Nous observons une grande variabilité du taux de l'activité potentielle dénitrifiante dans les sols superficiels. La nature et la teneur de la matière organique contenue dans le sédiment expliquent ces variations. Par comparaison avec les autres études trouvées dans la littérature, la tourbe prélevée en P6 a une plus forte potentialité à dénitrifier le nitrate excepté avec les sédiments étudiés par **Maag et al. (1997)** (tableau V-3-b). Les valeurs présentées par **Maag et al. (1997)** sont les activités potentielles de dénitrification maximales mesurées à la surface du sol qui sont beaucoup plus élevées qu'en profondeur.

Cependant, la totalité du nitrate disparu n'est pas transformé en azote gazeux. Des expériences sur l'adsorption/désorption du nitrate ont montré qu'il peut s'adsorber en quantité importante sur le sédiment. De plus, il peut être transformé en azote organique lors de la multiplication des micro-organismes dans le milieu.

Références	Activité potentielle dénitrifiante	Temps incubation	Commentaires
Cette étude	<b>92 <math>\mu\text{mol N.L}^{-1}</math> séd.frais.j<sup>-1</sup></b>	21 h	Tourbe Marais de Taligny prélevée en P6 [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] = 1,20 mM
Bonin <i>et al.</i> 1999	12,8 $\mu\text{mol N.L}^{-1}$ séd.frais.j <sup>-1</sup>	24 h	Sédiments marins (Méditerranée) [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] = 10 mM

**Tableau V-3-a :** Comparaison des activités potentielles de dénitrification de différentes études (avec ajout de nitrate mais pas de carbone) en  $\mu\text{mol N-N}_2\text{O.L}^{-1}$  séd.frais.j<sup>-1</sup>.

Références	Activité potentielle dénitrifiante	Temps incubation	Commentaires
Cette étude	4,6 $\mu\text{g N.g}^{-1}$ séd.sec.j <sup>-1</sup>	21 h	Tourbe Marais de Taligny prélevée en P6 [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] = 1,20 mM
Ambus & Lowrance 1991	<i>Valeurs moyennes</i> 0,072 $\mu\text{g N.g}^{-1}$ séd.sec.j <sup>-1</sup> (0-10 cm) 0,005 $\mu\text{g N.g}^{-1}$ séd.sec.j <sup>-1</sup> (niv. nappe)	6 h	Sols d'une zone riparienne forestière (Alapaha) [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] = 14 mM
Ambus & Lowrance 1991	<i>Valeurs moyennes</i> 17,5 $\mu\text{g N.g}^{-1}$ séd.sec.j <sup>-1</sup> (0-10 cm) 0,215 $\mu\text{g N.g}^{-1}$ séd.sec.j <sup>-1</sup> (niv. nappe)	6 h	Sols d'une zone riparienne forestière (Kinston) [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] = 14 mM
Maag <i>et al.</i> 1997	<i>Valeurs maximales</i> 74,4 $\mu\text{g N.g}^{-1}$ séd.sec.j <sup>-1</sup> (0-10 cm)	4-7 j	Prairie humide [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] = 27-750 mg.kg <sup>-1</sup> séd.sec
Maag <i>et al.</i> 1997	<i>Valeurs maximales</i> 624 $\mu\text{g N.g}^{-1}$ séd.sec.j <sup>-1</sup> (0-5 cm)	4-7 j	Roselière [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] = 27-750 mg.kg <sup>-1</sup> séd.sec

**Tableau V-3-b:** Comparaison des activités potentielles de dénitrification de différentes études (avec ajout de nitrate mais pas de carbone) en  $\mu\text{g N-N}_2\text{O.g}^{-1}$  séd.sec.j<sup>-1</sup>.

En résumé, nous avons mis en évidence qu'avec les sédiments frais, la présence de matière organique active les processus d'élimination des ions nitrate et que le processus de dénitrification par des bactéries hétérotrophes joue un rôle important dans les sédiments du marais de Taligny. La tourbe a une forte potentialité à dénitrifier le nitrate comparée aux valeurs de la littérature. De plus, les processus d'adsorption/désorption du nitrate sur les sédiments peuvent participer à la disparition du nitrate en solution.

#### V.4.3. Influence de la stérilisation

Afin de comparer l'efficacité des traitements de stérilisation (rayons UV, formol), les évolutions du pourcentage du nitrate disparu, quelque soit le traitement, sont présentées sur la figure V-12 pour P2-2, caractéristique des silts grossiers, pour P4 et P6. Le tableau V-4 récapitule les taux de nitrate disparus selon la date de prélèvement et le traitement sur 48 heures.

Pour les silts grossiers prélevés en dehors du marais, les stérilisations aux rayons UV et au formol montrent une baisse de la consommation en nitrate. Ceci traduit un ralentissement de l'activité microbienne. Un abattement de  $25 \pm 5$  % du nitrate est observé quelle que soit la méthode de stérilisation contre  $41 \pm 5$  % avec les silts grossiers frais. Aussi, les stérilisations aux rayons UV et au formol ont la même efficacité pour les silts grossiers.

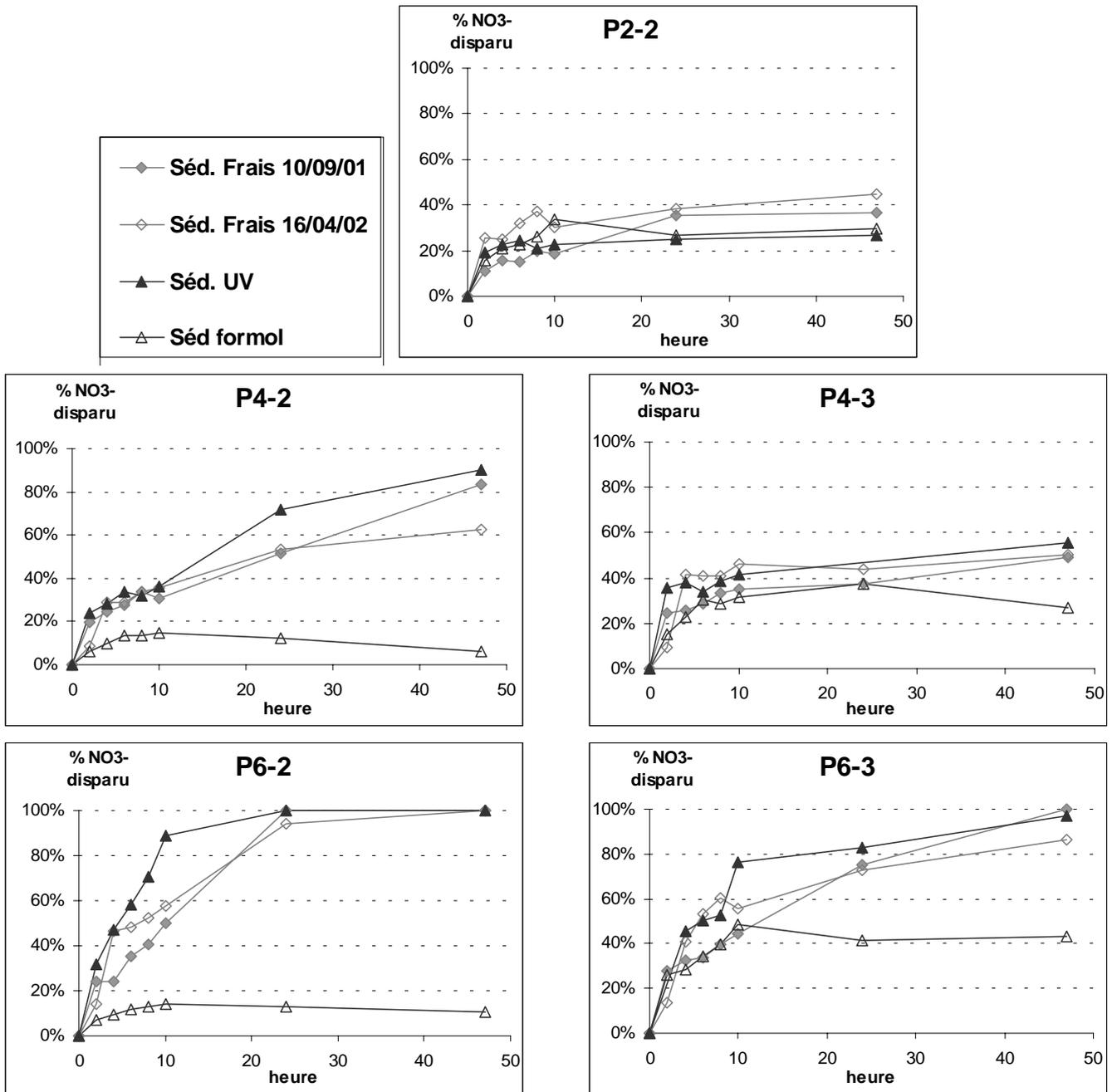


Figure V-12 : Comparaison du pourcentage d'ions nitrate disparu par rapport à  $t_0$  sur les 48 heures pour P2-2 (SG), P4-2, P4-3, P6-2, P6-3, suivant la date de prélèvement et le traitement des sédiments.

traitements	Silt-grossier (SG)	Tourbe (T)			Silt-argileux (SA)		
		P4-2	P6-2	P7-2	P4-3	P6-3	P7-3
Séd. frais 10/09/01	41 ± 5	83 ± 5	100	82 ± 5	49 ± 5	100	89 ± 5
Séd. frais 16/04/02	41 ± 5	63 ± 5	100	95 ± 5	50 ± 5	86 ± 5	69 ± 5
Stérilisation UV 10/09/01	25 ± 5	90 ± 5	100	68 ± 5	56 ± 5	97 ± 5	63 ± 5
Stérilisation formol 16/04/02	25 ± 5	6 ± 5	11 ± 5	19 ± 5	27 ± 5	43 ± 5	10 ± 5

Tableau V-4: Comparaison des taux d'ions nitrate éliminés (%) en 48 heures par rapport à la teneur en nitrate présent à  $t_0$  suivant la date de prélèvement et le traitement des sédiments.

Pour les sédiments prélevés en septembre, l'irradiation aux rayons UV des tourbes et des silts argileux augmente le taux de disparition des ions nitrate. Avec les sédiments prélevés en P6, l'irradiation accélère la disparition du nitrate. L'irradiation casse les chaînes carbonées de la matière organique contenue dans le sédiment et donc augmente les teneurs en matière organique facilement oxydable qui réagit avec le nitrate.

De plus, les teneurs en  $\text{NH}_4^+$  augmentent sur 48 heures avec les sédiments P4, P6 et P7 irradiés (figure V-9) : soit ils proviennent de la minéralisation du sédiment, soit une partie des ions nitrate est réduite en ions ammonium. L'irradiation des sédiments peut activer l'élimination du nitrate en les réduisant en  $\text{NH}_4^+$ . En effet, les travaux de **Monib & Zayed (1963)** in **Castet & Guiraud (1987)** montrent que les spores de *Clostridium* (responsables de la transformation de  $\text{NO}_3^-$  en  $\text{NH}_4^+$ ) ne sont pas affectées par irradiation gamma alors que cette dose affecte la plupart des autres micro-organismes. L'activité des *Clostridium* a pu être directement stimulée par l'irradiation aux rayons UV.

Aussi, l'irradiation de sédiments aux rayons UV dans le but d'étudier les mécanismes participant à la disparition chimique du nitrate n'est pas une méthode appropriée. Elle accélère la disparition des ions nitrate et favorise soit le processus de DNRA, soit la minéralisation du sédiment.

Pour les sédiments prélevés en avril, la stérilisation au contact de formol diminue la capacité de disparition du nitrate. Pour les tourbes, peu de nitrate disparaissent en 48 heures, et, avec les silts argileux, l'élimination du nitrate est plus élevée qu'avec les tourbes.

Les teneurs en ions ammonium ont tendance à diminuer sur les 48 heures d'expériences et la présence d'ions nitrite n'est pas détectée ; ce qui indique que le nitrate n'est réduit chimiquement ni en  $\text{NH}_4^+$  ni en  $\text{NO}_2^-$ . L'ammonium est soit assimilé, soit adsorbé sur les sédiments.

La stérilisation au formol est efficace pour les tourbes et semble être moins efficace pour les silts argileux.

Avec le formol, le nitrate éliminé est soit :

- transformé en azote organique (peu probable car pas d'activité bactérienne),
- réduit chimiquement en azote gazeux ( $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ),
- adsorbé sur le sédiment.

Dans le but de déterminer les produits de dénitrification chimique, nous avons réalisé des expériences en couplant deux méthodes (blocage à l'acétylène et traçage isotopique). Ils nous ont montré qu'avec les sédiments P2-3 et P6-2, nous avons une accumulation de  $\text{N}_2$  de masse 29 et 30 indiquant que le nitrate est réduit chimiquement par le processus de dénitrification. Cependant, nous n'observons pas d'accumulation de  $\text{N}_2\text{O}$  par la technique d'inhibition à

l'acétylène attribuée à un blocage inefficace de l'oxyde nitreux réductase. Aussi, une partie du nitrate est réduit par le processus de dénitrification chimique, si l'on considère que le sédiment est stérilisé.

En résumé, la stérilisation des sédiments au contact de formol à 0,5 % est efficace pour les silts grossiers et les tourbes. Avec les silts argileux soit la stérilisation est moins efficace, soit le nitrate est éliminé par un processus chimique autre que la réduction en ions  $\text{NH}_4^+$  tel que la transformation en azote organique, la dénitrification et/ou l'adsorption sur le sédiment.

#### V.4.4. Importance des différents mécanismes participant à l'élimination du nitrate

##### V.4.4.1. Processus chimique et bio-induit

En considérant que la disparition des ions nitrate est due uniquement à un processus chimique avec les sédiments stérilisés (formol 0,5%), la part des processus chimique et bio-induit participant à l'élimination du nitrate peut être quantifiée pour les expériences effectuées avec les sédiments frais en avril (tableau V-5).

	Silt-grossier (SG)		Tourbe (T)			Silt-argileux (SA)		
	P2-2	P2-3	P4-2	P6-2	P7-2	P4-3	P6-3	P7-3
Chimique	66	59	10	11	20	53	50	14
Bio-induit	34	41	90	89	80	47	50	86

**Tableau V-5 :** Quantification de la part de nitrate éliminé (%) chimiquement et par les micro-organismes sur 48 heures pour les sédiments frais prélevés le 16/04/02.

L'élimination du nitrate par un processus bio-induit semble un mécanisme assez important pour les sédiments prélevés dans le marais de Taligny : 34 à 90 % du nitrate éliminé est consommé par un processus biologique.

Les sédiments prélevés en dehors du marais (SG), les silts argileux (P4-3, P6-3) possèdent une capacité assez élevée à éliminer les ions nitrate par un processus chimique (plus de la moitié du nitrate disparu est éliminé par un processus chimique). La disparition chimique des ions nitrate est observée essentiellement pendant les quatre premières heures d'expérience.

D'après les expériences effectuées par le marquage isotopique  $^{15}\text{N}$  avec P2-3 et P6-2 stérilisés, une partie du nitrate est réduite chimiquement en  $\text{N}_2$  gazeux par le processus de dénitrification. Le mécanisme de DNRA ne participe pas à la disparition du nitrate.

Le nitrate peut être réduit chimiquement par les ions  $\text{Fe}^{2+}$  contenus dans les eaux interstitielles du sédiment ou dans les eaux liées au sédiment (Buresh & Moraghan 1976 ; Verdegem & Baert 1984, 1985 ; Appelo & Postma 1993). Pour tester cette possibilité, des

expériences ont été réalisées en mettant en contact une solution en  $\text{Fe}^{2+}$  (de 0 à 2,5 mM) avec une solution synthétique en nitrate (à 1,25 mM) en milieu saturé par rapport à  $\text{CaCO}_3$ . Aucune diminution de la teneur en nitrate n'a été détectée. Aussi, nous pouvons supposer que :

- soit les sédiments ou les eaux contenues dans les sédiments contiennent un catalyseur favorisant le processus de réduction chimique du nitrate par  $\text{Fe}^{2+}$  ;
- soit la stérilisation n'est pas totale.

Environ 15% du nitrate disparaissent chimiquement pour les tourbes et le silt argileux prélevé en P7. La consommation du nitrate par les microorganismes présents dans les sédiments est un processus prépondérant pour les tourbes.

Ce qui indique que les micro-organismes contenus dans les sédiments ne sont pas les mêmes en dehors du marais, dans les tourbes et les argiles. Les micro-organismes qui participent à la disparition du nitrate sont présents en plus grande quantité ou sont plus actifs dans les tourbes et à la sortie du marais. Ainsi, nous avons mis en évidence que l'activité des micro-organismes participant à l'élimination du nitrate est liée à la teneur de la matière organique contenue dans le sédiment dans le marais de Taligny.

#### V.4.4.2. Processus de réduction dissimilative en ammonium

Nous observons généralement une diminution des concentrations en ions  $\text{NH}_4^+$  dans le surnageant ce qui indique que les ions  $\text{NH}_4^+$  sont soit assimilés, soit adsorbés sur les sédiments. Lors des essais de marquage isotopique au  $^{15}\text{NO}_3^-$ , nous n'avons pas détecté d'enrichissement en  $^{15}\text{NH}_4^+$  au cours des expériences confirmant que le processus de DNRA n'est pas impliqué dans les mécanismes de disparition du nitrate.

L'augmentation de la concentration observée (avec les tourbes P6-2, P7-2 et le silt argileux P7-3) est attribuée à une forte activité de minéralisation. Nous avons une production d'ions  $\text{NH}_4^+$  à partir de la minéralisation de la MO et non du nitrate. Cette hypothèse est confirmée par la mesure de teneurs élevées en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  en septembre.

Références	$C_0(\text{NO}_3^-)$ mM	Temps (j) incubation	% DNRA	% Dénitrifi- cation	% Assimilation
Terry & Nelson 1975 <sup>(1)</sup>	7,14	10	7	63	30
Reddy <i>et al.</i> 1982 <sup>(2)</sup>	14,3	5	<3		<3
Castet & Guiraud 1987 <sup>(3)</sup>	2,86	3	1	54	45
Bonin <i>et al.</i> 1998 <sup>(4)</sup>	0,001-0,020	1	18 -100	0,7 - 43	0

**Tableau V-6 :** Comparaison de quelques études sur les processus participants à la disparition du nitrate au contact de sédiments.

(1) : Etude sur des sédiments prélevés dans un lac.

(2) : Etude sur des sols organiques et minéraux.

(3) : Etude sur un sol brun calcaire.

(4) : Etude in-situ sur des sédiments marins ; % DNRA et % dénitrification fonction de la station.

La production de  $\text{NH}_4^+$  est rarement trouvée dans les eaux de surface d'une zone humide (Terry & Nelson 1975, Reddy *et al.* 1982, Castet & Guiraud 1987, Haycock & Burt 1993, Maag *et al.* 1997, Davidsson & Stahl 2000). Cependant, des études sur des sédiments marins prélevés dans la Méditerranée (Bonin *et al.* 1998, 1999) indiquent que le processus de DNRA est le processus prépondérant de réduction dissimilative du nitrate (tableau V-6). Terry & Nelson (1975) et Castet & Guiraud (1987) qui ont étudiés respectivement des sédiments prélevés dans un lac et un sol brun calcaire ont montré que la majorité du nitrate est réduit en azote gazeux et est transformé en azote organique lors de la phase de multiplication des micro-organismes. Quant à Reddy *et al.* (1982) qui ont étudié des sols organiques et minéraux, ils ont montré que le processus de DNRA et la transformation en azote organique participent peu à l'élimination du nitrate. Les sédiments marins se comportent donc différemment des sédiments continentaux ; ils contiennent des micro-organismes différents.

Dans les milieux continentaux, d'après Fazzolarri *et al.* (1998), le rapport C/N semble contrôler l'équilibre entre les processus de DNRA et la dénitrification. Dans des milieux non-limités en carbone ( $\text{C/N} > 4$ ) le processus de DNRA prédominerait sinon le processus de dénitrification serait prépondérant. Par contre, l'étude de Matheson *et al.* 2002 suggère que le ratio C/N n'est pas un facteur permettant de montrer l'importance de ces deux processus dissimilatifs.

Dans cette étude, le processus de DNRA n'est donc pas un mécanisme participant à la consommation en nitrate. Les autres processus pouvant participer à sa disparition sont :

- la réduction des ions nitrate en nitrite,
- la dénitrification (nitrate réduit en azote gazeux  $\text{N}_2$ ),
- l'assimilation (transformation en azote organique),
- l'adsorption du nitrate sur les sédiments.

## V.5. Conclusions

Les sols du marais de Taligny favorisent l'élimination du nitrate. Nous avons observé la disparition de 41 à 100 % du nitrate au contact de sédiments avec une solution synthétique en nitrate à 1,25 mM. Les sédiments ont une capacité élevée à éliminer le nitrate. Les processus de DNRA et de réduction du nitrate par oxydation de la pyrite sont des mécanismes ne participant pas à sa disparition. Il est en partie réduit en azote gazeux (essentiellement par dénitrification hétérotrophe), adsorbé sur les sédiments, transformé en nitrite et/ou assimilé. La participation de ces processus n'a pu être quantifiée dans le cadre de cette étude.

Les sédiments à fortes teneurs en matière organique montrent une plus grande vitesse d'élimination du nitrate que les silts grossiers indiquant l'importance de la teneur et/ou de la nature de la matière organique du sédiment.

La stérilisation des sédiments par irradiation aux rayons UV ne convient pas contrairement au formol qui semble efficace.

En présence de tourbe, le nitrate est consommé à 80-90 % par un processus bio-induit, il n'est plus que de 50% dans les sédiments prélevés en dehors du marais (SG) et les silts argileux (P4-3, P6-3). L'activité des micro-organismes dénitrifiants est donc liée à la teneur et à la nature de la matière organique contenue dans les sédiments.



## Conclusion générale et perspectives

Les zones humides sont des espaces assurant des fonctions essentielles pour notre environnement (régulation des régimes hydrologiques, des cycles biogéochimiques...). Ce travail a permis d'appréhender le comportement des éléments majeurs, mineurs et traces, et de préciser les processus biogéochimiques contrôlant la distribution de ceux-ci au sein d'une zone humide, le marais de Taligny. Nous avons évalué le fonctionnement du marais et estimé l'impact de tels milieux complexes vis-à-vis des nutriments et des métaux traces.

L'étude des éléments majeurs et nutritifs sur les eaux superficielles montre que les eaux du Négron sont fortement minéralisées et sont influencées par les apports anthropiques notamment l'agriculture. Le Négron est alimenté par deux nappes de caractéristiques chimiques différentes, la nappe du Cénomani en hautes eaux et la nappe de l'Oxfordien et/ou du Turonien à l'étiage. L'influence du marais se fait ressentir dans les eaux du Négron malgré des écoulements accélérés par un réseau de drains au travers du marais. Nous avons observé un net appauvrissement en nutriments (N, P, K) et un enrichissement en COD, en ions sulfate et hydrogencarbonate résultant de la dégradation de la matière organique. D'après cette étude, si la zone humide était remise en eau, elle fonctionnerait comme un puits pour les nutriments qui seraient consommés à la sortie du marais.

L'étude de la composition chimique en éléments majeurs des eaux du marais nous a permis de distinguer les différentes nappes alimentant le marais, ainsi que leurs directions d'écoulements et les mélanges au niveau de chaque piézomètre. Le marais est un système complexe, alimenté par deux nappes de caractéristiques chimiques différentes (nappe alluviale et nappe latérale provenant des coteaux turoniens) en plus des eaux de rivière. En fonction de l'emplacement du piézomètre, nous avons une contribution différente de ces nappes. L'importance des écoulements et des mélanges de ces masses d'eau varie au cours des périodes hydrologiques. De plus, nous observons généralement une diffusion du fond (généralement plus concentré en éléments majeurs) vers la surface (qui est moins concentré). Ce phénomène peut expliquer l'absence de stratification verticale liée à la tourbe et aux processus biogéochimiques mis en jeu dans le marais.

Le suivi spatio-temporel des teneurs en nutriments dans les eaux du marais, nous a permis d'évaluer les processus contrôlant leur distribution. La zone humide a une fonction épuratrice vis-à-vis du nitrate et du potassium. Ils sont en partie assimilés par la végétation et leur concentration peut aussi être contrôlée par des processus d'échanges d'ions sur les argiles. De plus, le nitrate peut être réduit en azote gazeux par le processus de dénitrification. Dans les eaux interstitielles du marais, les concentrations en phosphore dissous et en silice

dissoute sont généralement plus élevées que dans les eaux de rivière. Le phosphore est connu pour avoir une forte affinité pour la tourbe et les oxyhydroxydes de fer. Ainsi, lors de l'oxydation de la matière organique et de la réduction des oxyhydroxydes de fer, le phosphore est libéré en solution. La teneur en silice dissoute, quant à elle, est régie essentiellement par la présence de silice amorphe et de la décomposition de diatomées présentes dans le marais.

Les eaux du marais sont riches en COD indiquant que la matière organique (allochtone et autochtone) se décompose au sein du marais, entraînant la réduction des oxyhydroxydes de Mn(IV/III) et de Fe(III). Les dynamiques spatio-temporelles des concentrations en fer en solution nous ont permis de définir les variations temporelles des conditions d'oxydoréduction au niveau de chaque piézomètre. Les variations du manganèse dissous sont moins nettes, attribuées aux cinétiques de réaction d'oxydation du manganèse plus lente et de réduction plus rapide que le fer.

L'influence de l'oxydation de la matière organique et des réactions d'oxydoréduction est prépondérante non seulement pour la distribution des éléments comme Mn ou Fe mais aussi pour un grand nombre d'éléments traces impliqués directement dans les réactions redox ou le plus souvent indirectement, associés à Mn, Fe et/ou avec la matière organique.

L'étude des évolutions spatio-temporelles des teneurs en alcalins et alcalino-terreux traces montre que ces éléments se comportent comme leurs homologues majeurs, et leurs distributions en solution se distinguent dans les différentes masses d'eau. Comparée aux eaux du Négron, la nappe latérale est caractérisée par des concentrations élevées en Sr, Li et Ba, et faible en Rb, la nappe alluviale étant caractérisée par des concentrations légèrement plus élevées en Sr, Li et Ba, et plus faibles en Rb. La distribution du lithium est associée à celle du sodium, celle du strontium au magnésium et celle du rubidium au potassium. Le rubidium est assimilé par la végétation et adsorbé sur les argiles dans la zone humide.

Les concentrations en baryum en solution sont contrôlées par la barytine. De plus, il est associé aux oxyhydroxydes de fer et de manganèse. En milieu réducteur, lors de leurs réductions, le baryum est libéré en solution.

La distribution du cobalt semble être liée à plusieurs processus. Il peut s'associer aux oxyhydroxydes de fer et de manganèse. Le cobalt semble avoir plus d'affinité avec le manganèse attribuée à une oxydation de Co(II) adsorbé en Co(III). De plus, il peut co-précipiter avec des phases solides tels que la calcite, la sidérite, la vivianite,...

Pour le zinc et le nickel, nous n'avons pas pu mettre en évidence l'influence de la minéralisation de la matière organique et des conditions redox sur leurs distributions. Plusieurs processus en compétition semblent contrôler leur solubilité : l'adsorption sur les oxyhydroxydes de fer et de manganèse, la co-précipitation avec des phases solides (calcite,

sidérite, vivianite) et la précipitation sous forme de sulfure. De plus, leurs concentrations sont modifiées par les apports anthropiques.

L'uranium et le cuivre subissent les mêmes processus. Ils sont directement impliqués dans les réactions d'oxydoréduction et sont complexés avec la matière organique ce qui augmente leur solubilité.

Pour le chrome, le cadmium et le plomb, nous n'avons pas mis clairement en évidence les mécanismes contrôlant leur distribution. Plusieurs processus en compétition sont sans doute responsables de leur distribution masquant les corrélations. De plus, ils sont fortement influencés par les apports anthropiques.

Le chrome est sans doute directement impliqué dans les réactions d'oxydoréduction. En milieu oxydant, il est sous forme soluble Cr(VI), et peu soluble en milieu réducteur Cr(III). Cependant, en présence de fortes teneurs en COD, le Cr(III) peut être complexé par la matière organique en formant des composés solubles. Ainsi, en milieu oxydant et réducteur, le chrome reste sous forme mobile.

Le cadmium, lui semble être fortement associé aux particules. Il est piégé dans le marais à l'étiage, et est libéré en hautes eaux en période d'écoulements importants.

Le plomb est sans doute complexé par la matière organique dans les eaux du marais, en formant des composés solubles. Il peut aussi être associé aux oxyhydroxydes de fer et de manganèse.

L'étude de la spéciation des éléments en prenant en compte les complexes organiques est à envisager afin de mieux comprendre les processus contrôlant la distribution des éléments traces. En effet, le cuivre, l'uranium et le plomb sont connus pour former des complexes solubles avec la matière organique lorsque les concentrations en COD sont élevées. De plus, il serait intéressant d'étudier le comportement des éléments traces en milieu contrôlé (influence du pH, de la force ionique, de la nature et la teneur de la matière organique contenue dans le sédiment) afin d'étudier l'influence du milieu environnant.

L'étude des processus d'élimination du nitrate, par des expériences au laboratoire, a montré que les sols du marais favorisent l'élimination du nitrate. Les expériences ont été réalisées en conditions proches du milieu naturel et en milieu stérilisé.

Les sédiments du marais montrent une capacité élevée à éliminer les ions nitrate. Le taux de disparition varie avec les stations et le type de sédiment. En effet, les tourbes montrent un abattement en nitrate plus important que les silts argileux et que les silts grossiers. La teneur et/ou la nature de la matière organique contenue dans le sédiment semble être le facteur principal affectant les processus d'élimination du nitrate.

La réduction dissimilative du nitrate en ammonium (DNRA) et le processus de dénitrification autotrophe ne participent pas à la disparition du nitrate. Le nitrate est en partie

dénitrifié (dénitrification hétérotrophe), adsorbé sur le sédiment et peut être transformé en azote organique (assimilation). Cependant, dans le cadre de cette étude, nous n'avons pas pu quantifier la contribution de ces processus. Par la méthode du blocage à l'acétylène, nous avons montré que la tourbe prélevée au milieu du marais a une potentialité dénitrifiante élevée comparée aux résultats précédemment publiés.

Nous avons testé deux méthodes de stérilisation des sédiments dans le but de préciser la participation des réactions chimiques dans la disparition du nitrate.

Les résultats montrent que l'irradiation aux rayons UV n'est pas efficace mais au contraire accélère la disparition du nitrate. Cette technique augmente les teneurs en matière organique facilement oxydable qui réagit avec le nitrate. Une augmentation des teneurs en ions ammonium est alors observée provenant soit du processus de DNRA, soit de la décomposition de la matière organique.

La stérilisation des sédiments au contact de formol à 0,5% ralentit l'activité microbienne. Cette méthode est efficace pour les tourbes et semble moins efficace pour les silts argileux et grossiers. Nos résultats montrent qu'environ 10% pour les tourbes et 50% pour les silts argileux du nitrate sont éliminés par un processus chimique. Les micro-organismes sont présents en plus grande quantité ou sont plus actifs dans les tourbes et à la sortie du marais. Le nitrate est en partie réduit en azote gazeux par un processus chimique et sans doute adsorbé sur le sédiment. Nous pouvons émettre deux hypothèses soit la stérilisation n'est pas totale, soit le nitrate est réduit par  $Fe^{2+}$  en présence d'un catalyseur.

Des expériences sont encore à développer à partir des données acquises. Il serait intéressant d'étudier les sédiments à la surface du sol, connus pour avoir un fort pouvoir dénitrifiant (**Ambus & Lowrance 1991, Maag *et al.* 1997**). De plus, une combinaison des deux techniques (inhibition à l'acétylène et marquage isotopique) serait à approfondir pour les tourbes et les silts-argileux prélevés à différents endroits dans le marais afin de quantifier les processus de dénitrification.

Des travaux de restauration et de mise en valeur du marais de Taligny ont débuté fin 2001 sur 20 ha. Les objectifs principaux de ces actions sont d'améliorer la qualité biologique du milieu (biodiversité), d'optimiser les potentialités épuratrices du marais et de limiter son exhaussement (**CPIE Val de Vienne–ADESVV 1999**). Il serait intéressant d'évaluer l'impact de ces nouveaux aménagements sur les écoulements des eaux, les cycles des nutriments et des éléments traces dans les eaux du marais.

## Références bibliographiques

- Achterberg E.P., Van Den Berg C.M.G., Boussemart M., Davison W. 1997.** Speciation and cycling of trace metals in Esthwaite water: a productive English lake with seasonal deep-water anoxia. Geochimica et Cosmochimica Acta **61**(24): 5233-5253.
- Alard D., Bourcier A., Bureau F., Lefebvre D., Mesnage V., Poudevigne I. 2002.** Les zones humides de la basse vallée de la Seine. Rapport IFREMER. 36 p.
- Alcaydé G. & Joubert J.M. 1987.** Carte géologique de la France à 1/50 000. Feuille Lenclôtre n°540 et notice, 35 p. BRGM éd., Orléans.
- Alcaydé G., Coubès L., Macaire J.J. 1989.** Carte géologique de la France à 1/50 000. Feuille Loudun n°513 et notice, 33 p. BRGM éd, Orléans.
- Allègre J.C. & Michard G. 1973.** Introduction à la géochimie. Presses universitaires de France.
- Appelo C.A.J. & Postma D. 1993.** Geochemistry, groundwater and pollution. Published by Balkema AA, Rotterdam. 356 p.
- Baize D. 1997.** Un point sur... Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). INRA, Paris. 408 p.
- Balistrieri L.S., Murray J.W., Paul B. 1992.** The biogeochemical cycling of trace metals in the water column of lake Sammamish, Washington : Response to seasonally anoxic conditions. Limnology and Oceanography **37**(3): 529-548.
- Bellemlih S. 1999.** Stocks particulières holocènes et bilans de matières dans un bassin fluvial en domaine sédimentaire : le bassin du Négron, sud-ouest du Bassin Parisien, France. Thèse de doctorat de l'université de Tours. 320 p. + annexes.
- Bidois J. 1999.** Aménagement de zones humides ripariennes pour la reconquête de la qualité de l'eau - Expérimentation et modélisation. Thèse de doctorat de l'université de Rennes I. 214p. + annexes.
- Bonin P, Omnes P., Chalamet A. 1998.** Simultaneous occurrence of denitrification and nitrate ammonification in sediments of The French Mediterranean Coast. Hydrobiologia **389**:169-182.

- Bonin P., Omnes P., Chalamet A. 1999.** The influence of nitrate and carbon inputs on the end products of bacterial nitrate dissimilation in marine sediment. Toxicological and Environmental Chemistry **73**: 67-79.
- Bouhnick-Le-Coz M., Petitjean P., Serrat E., Gruau G. 2001.** Validation d'un protocole permettant le dosage simultané des cations majeurs et traces dans les eaux douces naturelles par ICP-MS. Les Cahiers techniques de Géosciences Rennes n°1. 82 p.
- Boutin D., Froger D., Rassineux J. 1990.** Carte pédologique de la France à 1/50 000. Feuille Loudun et notice, 325 p., INRA éd.
- Bowden W.B. 1987.** The biogeochemistry of nitrogen in freshwater wetlands. Biogeochemistry **4**: 313-348.
- Brix H. 1994.** Functions of macrophytes in constructed wetlands. Water Science Technology **29**(4): 71-78.
- Buresh R.J. & Moraghan J.T. 1976.** Chemical reduction of nitrate by ferrous iron. Journal of Environmental Quality **5**(3): 320-325.
- Castet R. & Guiraud G. 1987.** Mise en évidence de la réduction dissimilative des nitrates en ammonium dans un sol irradié. C.R. Acad. Sci. Paris, t.305, Série III, : 493-496
- Caubel V. 2001.** Influence de la haie de ceinture de fond de vallée sur les transferts d'eau et de nitrate. Thèse de doctorat de l'ENSAR. 155 p.
- Charlatchka R. 1996.** Mobilité des métaux dans un sol contaminé : influence des conditions réductrices. Thèse de doctorat de l'université de Paris XII. 92 p.
- Christensen J.B., Botma J.J., Christensen T.H. 1999.** Complexation of Cu and Pb by DOC in polluted groundwater: a comparison of experimental data and predictions by computer speciation models (WHAM and MINTEQA2). Water Research **33**(15): 3231-3238.
- Corneloup T. 2002.** Peupleraies et processus épuratoires. Mémoire de D.E.S.S Ingénierie des Hydrosystèmes Continentaux en Europe. Projet individuel. Université de Tours. 61 p.
- CPIE Val de Vienne – ADESVV 1999.** Elaboration d'un programme de restauration et de gestion du marais de Taligny. Rapport. 123 p. + annexes.
- Davidsson T.E. & Stahl M. 2000.** The influence of organic carbon on nitrogen transformations in five wetland soils. Soil Sci. Soc. Am. J. **64**: 1129-1136.
- Dassonville F. & Renault P. 2002.** Interactions between microbial processes and geochemical transformations under anaerobic conditions: a review. Agronomie **22**: 51-68.

- Diaz Pinthier M. 1999.** Etude des interactions cations compensateurs/feuilletés dans les argiles : contribution à la connaissance des mécanismes de rétention sélective. Thèse de doctorat de l'université d'Orléans. 135p. + annexes.
- Disnar J. R. & Sureau J. F. 1990.** Organic matter in ore genesis: Progress and perspectives. Organic Geochemistry **16**(1-3): 577-599.
- Donahoe R.J. & Liu C. 1998.** Pore water geochemistry near the sediment-water interface of a zoned, freshwater wetland in the southeastern United States. Environmental Geology **33**(2/3): 143-153.
- Dorioz J.M., Pilleboue E., Ferhi A. 1989.** Dynamique du phosphore dans les bassins versants: importance des phénomènes de rétention dans les sédiments. Water Research **23**(2): 147-158.
- Dorioz J.M. & Ferhi A. 1994.** Pollution diffuse et gestion du milieu agricole: Transferts comparés de phosphore et d'azote dans un petit bassin versant agricole. Water Research **28**(2): 395-410.
- Fazzolari E., Nicolardot B., Germon J.C. 1998.** Simultaneous effects of increasing levels of glucose and oxygen partial pressures on denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium in repacked soils cores. European Journal of Soil Biology **34**(1):47-52.
- Fustec E., Greiner I., Schanen O., Gaillard S., Dzana J.G. 1998.** Les zones humides riveraines : des milieux divers aux multiples fonctions, *in* : Meybeck M., De Marsily G., Fustec E. (éds.), La Seine en son bassin. Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé, Elsevier, Paris, 211-262.
- Gale P.M., Reddy K. R., Graetz D.A. 1994.** Phosphorus retention by wetland soils used for treated wastewater disposal. Journal of Environmental Quality **23**: 370-377.
- Gassama N., Sarazin G., Evrard M. 1994.** The distribution of Ni and Co in a eutrophic lake: an application of a square-wave voltammetry method. Chemical Geology **118**: 221-233.
- Golterman H.L. & De Groot C.J. 1991.** Cycles de l'azote et du phosphore dans les marais et les rizières de Camargue. Rapport Géochimie des nutriments dans les sédiments. 19 p.
- Gonzalez R. 1991.** Etude de l'organisation et évaluation des échanges entre la Loire moyenne et l'aquifère des calcaires de Beauce. Thèse de doctorat de l'université d'Orléans. 260 p.
- Gran G. 1952.** Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. The analyst. **77**: 661-671.

- Greenberg A.E., Clescenri L.S., Eaton A.D. 1992.** Standard methods for the examination of water and wastewater, 18<sup>th</sup> éd., American Public Health Association.
- Greiner I. 1997.** Analyse de la variabilité fonctionnelle de la plaine alluviale de la Seine et modélisation des transferts de nitrates. Thèse de doctorat de l'université de Paris VI. 241 p. + annexes.
- Gu B., Mehlhorn T.L., Liang L., McCarthy J.F. 1996.** Competitive adsorption, displacement, and transport of organic matter on iron oxide: II. displacement and transport. Geochimica et Cosmochimica Acta **60**: 2977-2992.
- Haag D. & Kaupenjohann M. 2001.** Review: Landscape fate of nitrate fluxes and emissions in Central Europe. A critical review of concepts, data, and models for transport and retention. Agriculture, Ecosystems and Environment **86** : 1-21.
- Haycock N.E. & Burt T.P. 1993.** Role of floodplain sediments in reducing the nitrate concentration of subsurface run-off: A case study in the cotswolds, UK. Hydrological Processes **7**:287-295.
- Heathwaite A.L., Johnes P.J., Peters N.E. 1996.** Trends in nutrients. Hydrological processes **10** : 263-293.
- Heikkinen K., Ihme R., Osma A.M., Hartikainen H. 1995.** Phosphate removal by peat from peat mining drainage water during overland flow wetland treatment. Journal of Environmental Quality **24**: 597-602.
- Hem J.D. 1985.** Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water (Third Edition). U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254.
- Hunt R.J. & Krabbenhoft D.P. 1996.** Groundwater inflow measurements in wetland systems. Water Resources Research **32**(3): 495-507.
- IFEN 2000.** Calcul des surplus de nutriments d'origine agricole. Spatialisation de statistiques grâce à CORINE *land Cover* et application au cas de l'azote. Collections Etudes et Travaux n°31. 65p.
- Idiz E.F., Carlisle D., Kaplan I.R. 1986.** Interaction between organic matter and trace metals in a uranium rich bog, Kern County, California, USA. Applied Geochemistry **1**: 573-590.
- Johnston C.A. 1991.** Sediment and nutrient retention by freshwater wetlands. Effects on surface water quality. Critical reviews in Environmental Control. **21** (5-6):491-565.

- Joubert J.M. 1980.** Le Cénomaniens des départements de la Vienne et des Deux Sèvres. Géologie et hydrologie. Thèse de doctorat de l'université de Poitiers. 186 p.
- Juste C. 1990.** Eléments pour l'établissement d'un bilan des oligo-éléments du sol. C. R. Acad. Agric. Fr. **76(2)**: 135-146.
- Knowles R. 1982.** Denitrification. Microbiological Reviews. **46(1)**:43-70.
- Korom S.F. 1992.** Natural denitrification in the saturated zone: A review. Water Resources Research **28(6)**: 1657-1668.
- Lebideau L. 1996.** Mécanismes de dénitrification de la nappe de l'oxfordien supérieur au droit du site de Beuxes (Vienne). Thèse de doctorat de l'université de Poitiers. 329 p.
- Lodhiyal L.S. & Singh S.P. 1994.** Productivity and nutrient cycling in poplar stands in Central Himalaya, India. Canadian Journal of Forest Research **24**: 209-1199.
- Lovley D.R., Coates J.D., Blunt-Harris E.L., Phillips E.J.P., Woodward J.C. 1996.** Humic substances as electron receptors for microbial respiration. Nature. **382**: 445-448.
- Maag M., Malinovsky M., Nielsen S.M. 1997.** Kinetics and temperature dependence of potential denitrification in riparian soils. Journal of Environmental Quality **26** :215-223.
- Macaire J.J., Bellemlil S., Di-Giovanni C., De Luca P., Visset L., Bernard J. 2002.** Sediment yield and storage variations in the Négron river catchment (south western Parisian Basin, France) during the Holocene period. Earth Surface Processes and Landforms **27(9)**: 991-1009.
- Mariotti A. 1986.** La dénitrification dans les eaux souterraines, principes et méthodes de son identification: une revue. Journal of Hydrology **88**: 1-23.
- Mariotti A. 1994.** Dénitrification *in situ* dans les eaux souterraines, processus naturels ou provoqués: une revue. Hydrogéologie **3**: 43-68.
- Matejka G., Feuillade G., Heulot I., Lemehaute P., Mazet M. 1992.** Les échanges de phosphore à l'interface eau-sédiments. Tribune de l'eau **556(2)**: 19-25.
- Matheson F.E., Nguyen M.L., Cooper A.B., Burt T.P., Bull D.C. 2002.** Fate of <sup>15</sup>N-nitrate in unplanted, planted and harvested riparian wetland soil microcosms. Ecological Engineering **19**: 249-264.
- Meybeck M. 1986.** Composition chimique des ruisseaux non-pollués de France. Sci. Géol. Bull. **39(1)**: 3-77.

- Michotey V. & Bonin P. 1997.** Evidence for anaerobic bacterial processes in the water column: denitrification and dissimilatory nitrate ammonification in the northwestern Mediterranean Sea. Marine Ecology Progress Series **160**: 47-56.
- Mitsch W.J. & Gosselink J.G. 1993.** Wetlands (2<sup>e</sup> ed.). Van Nostrand Reinhold. New-York. 722 p.
- Moatar F. & Meybeck M. 2003.** Are regular water quality surveys capable of producing accurate and reliable estimates of nutrient fluxes? The Loire example. *Soumis à Hydrological Processes*.
- Nielsen L.P. 1992.** Denitrification in sediment determined from nitrogen isotope pairing. FEMS Microbiology Ecology **86**: 357-362.
- Oubelkasse M. 1998.** Bilans des exportations de matière dissoute d'un cours d'eau sous influence agricole : le Négron, sud-ouest du Bassin parisien, France. Thèse de doctorat de l'université de Tours. 147 p. + annexes.
- Olivie-Lauquet G., Gruau G., Dia A., Riou C., Jaffrezic A., Henin O. 2001.** Release of trace elements in wetlands: role of seasonal variability. Water Research **35**(4): 943-952.
- Parkurst D.L. & Appelo C.A.J. 1999.** User's guide to phreeqc (version 2). A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations (Water-Resources Investigations Report).USGS. 312 p.
- Patureau D., Bernet N., Bouchet T., Dabert P., Delgenes J.P., Moletta R. 1998.** Biological nitrogen removal in a single aerobic reactor by association of a nitrifying ecosystem to an aerobic denitrifier, *Microvirgula aerodenitrificans*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic **5**:435-439.
- Picouet C., Dupré B., Orange D., Valladon M. 2002.** Major and trace element geochemistry in the upper Niger river (Mali): physical and chemical weathering rates and CO<sub>2</sub> consumption. Chemical Geology. **185**: 93-124.
- Reddy K.R., Rao P.S.C., Jessup R.E. 1982.** The effect of carbon mineralization on denitrification kinetics in mineral and organic soils. Soil Sci. Soc. Am. J. **46**:62-68.
- Richardson C.J. 1985.** Mechanisms controlling phosphorus retention capacity in freshwater wetlands. Science. **228** : 1424-1427.
- Sanchez N. 1997.** Le processus de dénitrification dans les sédiments du barrage-réservoir de la Marne: Etude de sa cinétique et modélisation. Thèse de doctorat de l'université de Paris VI. 151 p. + annexes.

- Sedlak D.L. & Chan P.G. 1997.** Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron. Geochimica et Cosmochimica Acta **61**(11): 2185-2192.
- Shaw T.J., Gieskes J.M., Jahnke R.A. 1990.** Early diagenesis in differing depositional environments : the response of transition metals in pore water. Geochimica et Cosmochimica Acta **54**: 1233-1246.
- Shotyk W. 1988.** Review of the inorganic geochemistry of peats and peatland waters. Earth-Science Reviews **25**: 95-176.
- Sigg L., Stumm W., Behra P.H. 1992.** Chimie des milieux aquatiques : Chimie des milieux naturels et des interfaces dans l'environnement, Masson, Paris. 391 p.
- Sposito G. 1981.** The thermodynamics of soils solutions. Oxford, Clarendon Press, New-York.
- Steinmann P. & Shotyk W. 1997.** Chemical composition, pH, and redox state of sulfur and iron in complete vertical porewater profiles from two *Sphagnum* peat bogs, Jura Mountains, Switzerland. Geochimica et Cosmochimica Acta **61**(6): 1143-1163.
- Stumm W. & Morgan J.J. 1996.** Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters (3<sup>nd</sup> Ed.). Wiley-Interscience, New York, 1022 p.
- Sugiyama M., Toshitaka H., Sorin K., Masakazu M. 1992.** A geochemical study on the specific distribution of barium in lake Biwa, Japan. Geochimica et Cosmochimica Acta **56**(2): 597-605.
- Terry R.E. and Nelson D.W. 1975.** Factors influencing nitrate transformations in sediments. Journal Environmental Quality **4**(4):549-554.
- Thévenot D.R., Meybeck M., Chesterikov A., Chevreuil M. 1998.** Métaux : sources multiples et accumulation, *in* : Meybeck M., De Marsily G., Fustec E. (éds.), La Seine en son bassin. Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé, Elsevier, Paris, 391-437.
- Thurman E.M. 1985.** Organic Geochemistry of natural waters. Dordrecht Boston. Nijhoff (Eds.). 497p.
- Tuominen L., Kairesalo T., Hartikainen H. (1994).** Comparison of methods for inhibiting bacterial activity in sediment. Applied and Environmental Microbiology. **60**(9):3454-3457.
- Verdegem L. & Baert L. 1984.** Losses of nitrate nitrogen in sandy and clayey soils 1. Leaching of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N to the subsoil; hints to chemical NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N reduction; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N losses by artificial drainage. Pédologie **34**(3): 235-255.

**Verdegem L. & Baert L. 1985.** Losses of nitrate nitrogen in sandy and clayey soils 2. A qualitative and quantitative approach to the chemical NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N reduction in reduced subsoils. Pédologie **35**(1): 39-54.

**Viollier E. 1995.** Géochimie des éléments traces en milieu lacustre. Thèse de doctorat de l'université de Paris VII. 306 p.

**Wood S. A. 1996.** The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V). Ore Geology Reviews **11**: 1-31.

**Wolf D.C., Dao T.H., Scott H.D., Lavy T.L. 1989.** Influence of sterilization methods on selected soil microbiological, physical, and chemical properties. Journal of Environmental Quality **18**: 39-44.

**Yeghicheyan D., Carignan J., Valladon M., Bouhnik-Le Coz M., Le Cornec F., Castrec M., Robert M., Aquilina L., Aubry E., Churlaud C., Dia A., Deberdt S., Dupré B., Gruau G., Hénin O., De Kersabiec A.M., Petitjean P., Serrat E. 2002.** A Compilation of some trace elements measured in the natural river water standard SLRS4. Geostandard Newsletter. Special issue de Geostandard Newsletter **25**(2-3): 465-475.

**Zachara J.M., Cowan C.E., Resch C.T. 1991.** Sorption of divalent metals on calcite. Geochimica et Cosmochimica Acta **55**(6): 1549-1562.

## Annexes

**Annexe 1.** Composition chimique des substrats, sols, colluvions et alluvions du bassin du Négron.

**Annexe 2.** Principales caractéristiques des eaux souterraines du bassin.

**Annexe 3.** Courbe de tarage et débits journaliers du Négron.

**Annexe 4.** Description des couches sédimentaires des forages.

**Annexe 5.** Exemple d'un calcul de spéciation et d'indices de saturation obtenu avec PHREEQCI pour l'une de nos solutions.

**Annexe 6.** Campagnes de prélèvements. Paramètres physico-chimiques et teneurs en éléments majeurs et mineurs.

**Annexe 7.** Analyses de la matière organique obtenues par la méthode de pyrolyse ROCK-EVAL des sédiments prélevés dans le marais.

**Annexe 8.** Teneurs en éléments traces. Analyses effectuées par ICP-MS.

**Annexe 9.** Détermination du potentiel de dénitrification (selon Nielsen 1992).

**Annexe 10.** Processus d'élimination du nitrate. Evolutions temporelles des teneurs en ions nitrate, ammonium, chlorure et sulfate.



## ANNEXE 1

Composition chimique des substrats, sols, colluvions et alluvions du bassin du Négron (d'après Oubelkasse, 1998). Eléments majeurs en % et éléments traces en µg/g

<b>lithologie</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>
<b>Substrat</b>									
C3c	25	1,5	1,0		0,68	38	0,20	0,50	0,11
C3b	22	1,5	0,7		0,55	41	0,04	0,27	0,10
C3a	30	1,8	0,4		0,54	36	0,13	0,21	0,10
C2b	48	14,1	4,3		1,93	11	0,12	1,96	0,11
C1-2a	93	2,2	1,0		0,11	1		0,89	
J4-6.2	68	4,3	2,5	0,02	0,51	11	0,16	1,07	0,07
J4-6.1	5	1,6	0,8		0,63	51		0,30	0,12
<b>colluvions</b>									
C3c	78	4,6	3,5		0,46	4	0,05	0,85	0,06
C3b	75	4,1	1,8	0,06	0,46	8	0,36	1,02	0,04
<b>Sols</b>									
C3a	78	5,6	2,6	0,03	0,62	1	0,25	1,30	0,11
C2b	74	7,8	3,7	0,02	1,01	1	0,11	1,35	0,04
C1-2a	94	1,9	0,6		0,09	0	0,15	0,73	
J4-6.2	43	6,3	4,0	0,08	0,66	19	0,11	1,15	0,29
J4-6.1	75	5,8	3,3	0,02	0,53	4	0,24	1,25	0,05
<b>alluvions</b>	44	5,5	3,0	0,02	0,58	21	0,14	0,89	0,16
<b>alluvions</b>	19	4,7	3,3	0,03	0,60	16	0,08	0,62	0,15

<b>lithologie</b>	<b>Li</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>As</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Cd</b>	<b>Ba</b>	<b>Pb</b>	<b>U</b>
<b>Substrat</b>											
C3c	7	17	7	2,3	2,5	18	442	0,09	45	3,8	0,8
C3b	5	17	11	2,9	7,0	13	251	traces	98	2,7	1,0
C3a	5	16	11	2,8	0,8	14	356	0,13	67	2,2	0,4
C2b	49	29	73	9,4	9,7	110	426	0,14	214	21,7	2,2
C1-2a	10	3	16	3,3	4,8	30	17	0,06	135	7,0	1,1
J4-6.2	19	23	30	7,2	8,5	52	110	0,13	165	11,5	1,1
J4-6.1	7	26	21	4,8	2,2	17	386	0,27	27	2,5	0,6
<b>colluvions</b>											
C3c	17	31	46	4,3	12,4	45	26	0,2	109	16,5	1,4
C3b	13	17	23	4,7	7,2	49	79	0,22	213	11,1	1,3
<b>Sols</b>											
C3a	15	12	41	8,6	7,8	74	56	0,32	243	21,9	2,1
C2b	25	11	41	6,2	10,0	102	84	0,05	195	23,4	2,5
C1-2a	11	2	10	2,5	2,9	35	25	0,03	147	10,1	1,1
J4-6.2	25	26	44	13,1	11,0	70	64	0,21	199	17,4	1,8
J4-6.1	22	32	73	13,5	21,9	74	144	0,65	150	22,4	1,5
<b>alluvions</b>	18	26	46	9,2	8,5	56	149	0,19	138	16,2	1,2
<b>alluvions</b>	14	20	43	11,1	9,4	45	164	0,14	115	18,9	1,9



## ANNEXE 2 : Principales caractéristiques des eaux souterraines

Dans ces tableaux ne sont étudiées que les nappes souterraines ayant fait l'objet d'analyses chimiques pour l'AEP (nappe du Turonien et de l'Oxfordien). La conductivité est exprimée en  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  et les concentrations en éléments majeurs en mM. Les mesures ont été effectuées sur l'eau brute avant traitement.

### Nappe libre de l'Oxfordien au niveau de Beuxes (Source : SIRPEL)

Paramètres	24/01/89	09/02/89	19/04/89	23/08/89	26/10/89	21/11/89	20/12/89
Cond.	760	656	715	640	655	580	735
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,28	1,47	1,40	0,82	1,43	1,31	1,73

### Nappe captive de l'Oxfordien (Source : DDASS – Poitiers). Captage de Comprigny à Beuxes L'exploitation de la nappe captive a débuté en juin 1991.

Paramètres	17/03/99	23/03/00	12/03/01	12/03/02	moyenne
Cond.	619	641	639	648	<b>637</b>
pH	7,10	7,40	7,85	7,65	
Ca <sup>2+</sup>	3,17	3,12	3,22	3,27	<b>3,20</b>
Mg <sup>2+</sup>	0,33	0,31	0,35	0,33	<b>0,33</b>
Na <sup>+</sup>	0,63	0,61	0,57	0,65	<b>0,62</b>
K <sup>+</sup>	0,066	0,064	0,066		<b>0,065</b>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5,26	5,30	5,20	5,28	<b>5,26</b>
Cl <sup>-</sup>	0,82	0,86	0,87	0,90	<b>0,86</b>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,74	0,77	0,80	0,84	<b>0,79</b>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	

### Nappe du Turonien (Source : DDASS – Tours). Source Morin à Seuilly

Paramètres	28/05/99	29/03/00	09/11/00	09/10/01	moyenne
Cond.	642	642	665	654	<b>651</b>
pH	7,20	7,46	7,31	7,43	
Ca <sup>2+</sup>	3,19	3,24	3,42	3,39	<b>3,31</b>
Mg <sup>2+</sup>	0,19	0,21	0,21	0,21	<b>0,21</b>
Na <sup>+</sup>	0,73	0,74	0,86	0,77	<b>0,78</b>
K <sup>+</sup>	0,050	0,064	0,060	0,026	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5,40	5,20	5,40	5,08	<b>5,27</b>
Cl <sup>-</sup>	0,90	0,99	0,96	0,96	<b>0,95</b>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,30	0,32	0,37	0,39	<b>0,35</b>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,77	0,90	0,87	1,10	<b>0,91</b>

### Nappe du Turonien. Eaux traitées prélevées le 13/04/00

Lieu	Cinçais	Couzières	Lerné	La R-Clermault	S <sup>t</sup> Germain/Vienne	Seuilly	Thizay
Cond.	654	652	656	654	655	655	652
pH	7,53	7,70	7,54	7,51	7,58	7,60	7,78

Dans les tableaux suivants, nous avons reporté les résultats obtenus par **Oubelkasse (1998)** sur les nappes souterraines du bassin du Négron prélevées en juin 1994. Conductivité en  $\mu\text{S.cm}^{-1}$  et concentrations en mM.

## Nappe de l'Oxfordien

<i>puits</i>	<i>Champigny</i>	<i>Sainton</i>	<i>Cassegrain</i>	<i>Duchesne</i>	<i>Pimot</i>	<i>François</i>	<i>Lecompte</i>	
lieu	Messemé	Sammorçolles	Sammorçolles	Basses	Basses	Messemé	Basses	moyenne
Cond.	729	805	750	995	962	910	<b>1288</b>	920
pH	7,00	7,12	7,00	6,98	7,16	7,23	6,53	
Ca <sup>2+</sup>	3,96	2,26	3,42	5,53	5,15	3,89	4,77	4,14
Mg <sup>2+</sup>	0,18	0,16	0,24	0,19	0,26	0,39	0,32	0,25
Na <sup>+</sup>	0,51	0,73	0,70	1,05	0,81	1,38	0,87	0,86
K <sup>+</sup>	0,002	0,035	0,028	0,031	0,063	0,073	0,022	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,80	3,80	4,80	5,40	4,80	5,20	8,72	5,36
Cl <sup>-</sup>	1,04	1,07	1,07	1,32	1,35	1,44	<b>2,99</b>	1,47
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,29	0,40	0,16	0,61	0,50	0,29	0,31	0,37
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,35	2,37	1,69	2,90	2,74	2,10	2,42	2,22

## Nappe du Cénomanién

<i>puits</i>	<i>Robert</i>	<i>Guy</i>	<i>Desnouel</i>	<i>Godillon</i>	<i>Lavoir</i>	<i>Robert</i>	<i>David</i>	<i>Talbot</i>	
lieu	Beuxes	Beuxes	Vézières	Marçay	Vézières	Beuxes	Vézières	Vézières	moyenne
Cond.	618		760	951	866	1086	<b>1201</b>	831	902
pH	7,12		7,13	6,85	7,19	7,16	6,90	7,11	
Ca <sup>2+</sup>	3,19	3,36	4,43	5,00	4,78	5,68	5,15	3,67	4,41
Mg <sup>2+</sup>	0,67	0,29	0,14	0,35	0,14	0,37	<b>1,37</b>	0,40	0,47
Na <sup>+</sup>	0,38	0,36	0,39	0,65	0,41	0,57	<b>1,18</b>	0,73	0,58
K <sup>+</sup>	0,006	0,006	0,003	0,063	0,002	0,018	0,015	0,056	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,80	4,96	5,10	5,40	4,16	5,90	6,28	6,60	5,40
Cl <sup>-</sup>	0,76	0,79	1,21	1,24	1,41	<b>2,06</b>	<b>2,06</b>	0,82	1,29
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,59	0,60	0,19	0,33	0,46	0,36	<b>3,02</b>	0,47	0,75
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,03	0,01	1,45	2,58	2,42	3,23	0,48	0,61	

## Nappe du Turonien

<i>puits</i>	<i>Renault</i>	<i>Cochard</i>	<i>Breteaudeau</i>	<i>Carcaillon</i>	
lieu		Marçay	Marçay	Lerné	<i>moyenne</i>
Cond.	732	985	1047	<b>1128</b>	973
pH	7,07	7,30	7,19	7,12	
Ca <sup>2+</sup>	3,65	5,14	4,34	3,69	4,20
Mg <sup>2+</sup>	0,24	0,11	0,26	0,46	0,27
Na <sup>+</sup>	0,90	0,59	0,61	<b>2,22</b>	1,08
K <sup>+</sup>	0,007	0,003	0,004	0,011	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5,50	4,04	3,94	6,10	4,90
Cl <sup>-</sup>	0,96	<b>2,06</b>	<b>2,34</b>	<b>3,32</b>	2,17
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,33	0,55	0,78	0,44	0,53
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,97	2,66	3,06	1,61	2,08

## ANNEXE 3

## Courbe de tarage et débits journaliers du Négron

En fonction de la hauteur de la rive, le débit dépend de la morphologie. Aussi, afin de déterminer le débit du Négron à un temps donné, nous avons réalisé une courbe de tarage qui est la relation entre le débit (Q) et la hauteur d'eau du Négron (H) de type  $Q=aH^b$ .

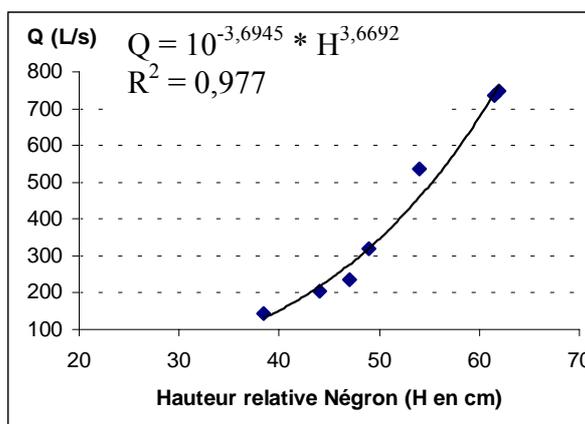
Pour obtenir une bonne courbe de tarage, il faut que les variations de hauteurs d'eau dépendent seulement des variations de débits ; la hauteur d'eau ne doit être influencée ni par la végétation, ni par les affluents de Négron, et ni par la Vienne. Afin de minimiser ces paramètres, une échelle limnimétrique a été installée à la sortie du marais avant la confluence du Quincampoix avec le Négron, localisée sur la figure I-6. La hauteur d'eau relative du Négron a été mesurée tous les jours à 9 heures du matin pendant les années 2000 et 2001.

Une série de sept jaugeages a été effectuée en amont de la station limnimétrique au niveau du Moulin Ciret (figure I-9), à l'aide d'un micromoulinet OTT type C2'10.150' à différentes hauteurs d'eau. Il s'agit de mesurer les vitesses des filets d'eau sur une section transversale du cours d'eau à différentes profondeurs le long des profils verticaux répartis tout le long de la section. Le débit est calculé, par double intégration, d'abord sur chaque verticale, puis sur la largeur de la rivière en additionnant les débits unitaires correspondant à chaque tranche de section. Les données sont présentées tableau 1.

Les jaugeages nous ont permis d'étalonner la station et d'établir la relation hauteurs – débits avec un coefficient de corrélation égal à  $R^2=0,977$  (figure 1). Les erreurs de jaugeage dues à une relative dispersion des données de la courbe de tarage sont estimées à  $34 \text{ L.s}^{-1}$ .

date	H (cm)	Q mesuré ( $\text{L.s}^{-1}$ )
22/06/00	47	237
24/07/00	44	205
14/09/00	38,5	145
21/10/00	49	320
21/11/00	54	536
30/11/00	61,5	735
14/03/01	62	747

**Tableau 1** : Données des sept jaugeages effectués pour obtenir la courbe de tarage.



**Figure 1** : Courbe de tarage du Négron, à la station limnimétrique installée à la sortie du marais.

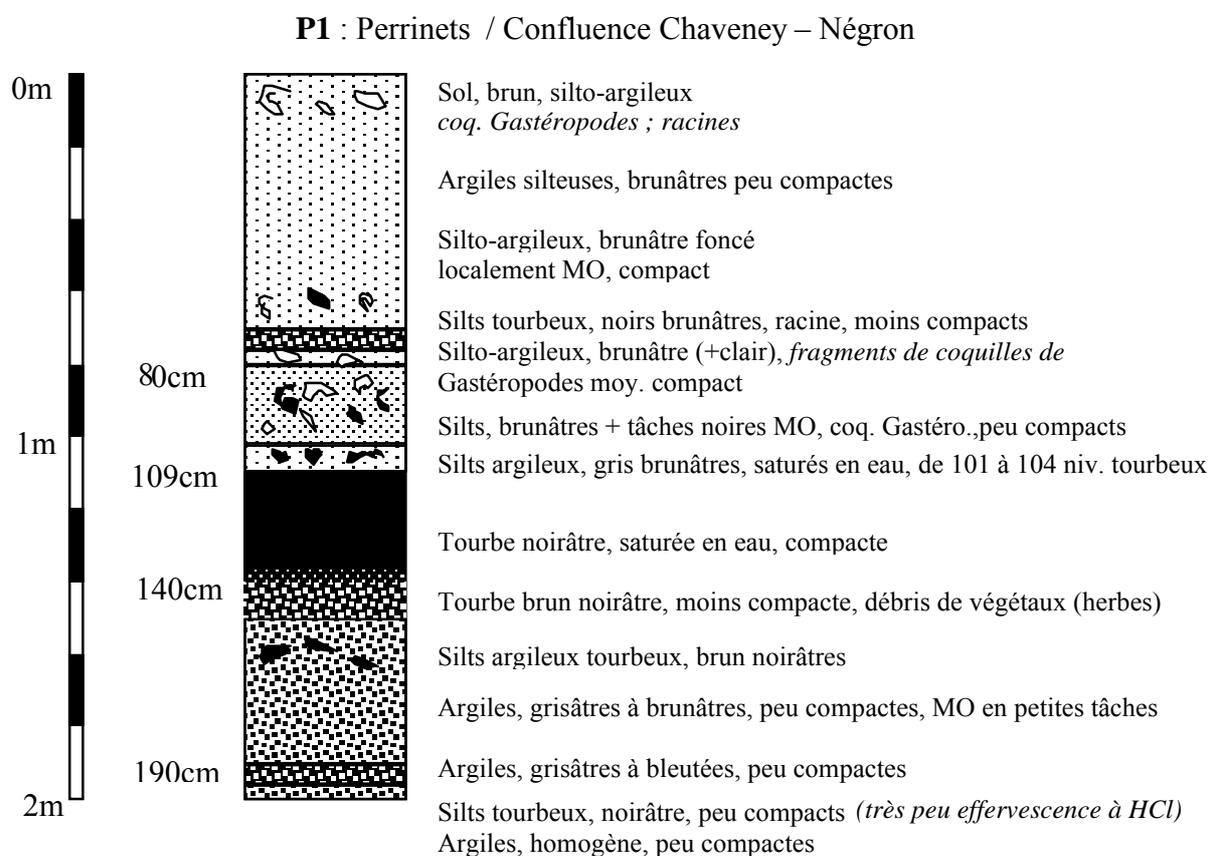
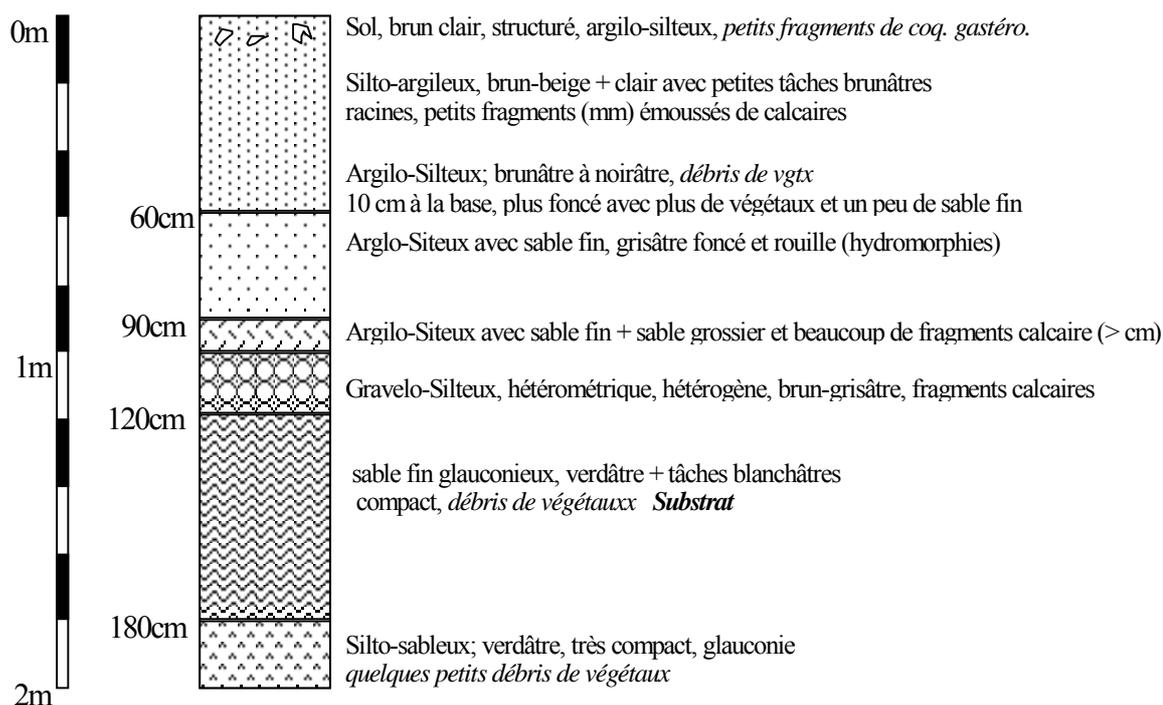
2000	janvier	février	mars	avril	mai	juin	juillet	août	sept.	oct.	nov.	déc.
1	1254	808	1013	718	676	459	235	183	199	139	459	718
2	1190	959	959	676	597	459	235	167	167	139	386	740
3	1320	907	907	676	560	429	245	153	167	146	321	1129
4	1190	808	959	676	560	429	298	167	153	126	298	986
5	1129	808	857	676	560	459	298	183	153	153	276	881
6	1129	808	857	676	808	491	298	153	153	133	676	857
7	1070	808	808	635	762	429	276	146	153	126	762	881
8	1070	857	808	635	857	429	255	139	146	126	560	857
9	1070	959	808	597	718	429	255	133		139	459	808
10	1070	907	808	597	676	429	372	126		175	429	785
11	1013	959	762	597	676	400	346	120		217	429	808
12	1013	959	762	597	718	372	334	115	146	191	414	718
13	1013	959	762	597	676	372	298	115	139	167	635	718
14	1013	907	762	597	635	372	298	109	133	153	597	697
15	1013	959	762	676	635	372		104	133	153	525	762
16	959	1129	762	635	597	346		99	133	235	542	718
17	959	1013	762	597	597	321	276	94	126	298	491	718
18	959	959	762	560	597	321	276	94	126	235	491	676
19	907	959	762	560	597	321	265	94	139	235	475	655
20	907	907	718	560	560	298	255	153	160	255	491	635
21	907	857	718	560	525	276	245	120	139	321	459	635
22	907	857	718	560	525	276	235	115	133	265	832	616
23	907	857	718	676	525	265	235	115	133	255	762	616
24	857	857	718	676	525	255	217	115	126	235	676	597
25	857	808	718	597	525	255	208	109	126	217	655	
26	857	808	718	597	491		245	104	126	235	907	718
27	808	808	718	597	491	255	235	139	126	217	857	808
28	808	808	718	907	491	245	235	126	133	199	857	697
29	808	907	762	808	491	235	217	120	139	208	808	676
30	808		762	718	491	235	208	115	139	208	740	635
31	808		718		491		199	235		635		597

2001	janvier	février	mars	avril	mai	juin	juillet	août	sept.	oct.	nov.	déc.
1	718	808	762	718	1190	334	126	80	60	80	104	183
2	1013	808	762	718	1070	276	126	75	60	99	36	153
3	907	808	808	676	1190	265	120	84		133	36	153
4	832	832	907	718	1320	255	115	80		115	41	153
5	1013	857	907	676	1070	235	139	80		104	104	139
6	1070	881	808	676	907	235	126	89		104	104	133
7	907	1041	762	718	832	226	126	89		94	115	133
8	881	1190	1013	907	740	226	126	109		94	115	133
9	808	1320	933	762	740	235	126	104		94	126	133
10	857	1190	857	740	718	217	109	99	60	94	115	126
11	808	1070	808	718	525	208	104	94	60	89	115	126
12	857	959	808	676	491	199	104	89	60	84	120	133
13	808	907	762	655	491	199	126	84	60	84	115	126
14	808	907	762	655	459	199	167	75	67	94	115	120
15	808	857	718	655	459	199	153	75	64	104	115	120
16	762	832	676	676	444	199	126	84	67	94	115	115
17	762	808	655	635	429	199	126	67	67	94	115	104
18	762	808	635	635	400	199	153	67	64	115	115	104
19	740	808	718	635	400	191	153	75	75	104	115	104
20	740	785	762	635	400	183	139	75	71	115	115	104
21	762	762	1254	597	400	183	126	71	67	115	115	104
22	808	762	1129	597	400	175	126	67	64	120	115	115
23	907	762	881	808	400	160	126	60	64	115	126	115
24	1129	762	808	718	400	153	115	56	60	126	115	115
25	1013	740	762	718	400	153	104	53	60	126	115	
26	1013	718	718	718	386	139	104	53	60	126	115	104
27	1070	718	718	676	386	133	99	50	56	126	126	104
28	986	785	718	676	386	133		44	56	60	126	104
29	907		1129	718	372	126		41	56	94	126	139
30	857		907	697	359	126		84	53	104	126	459
31	857		808		346		84	67		104		255

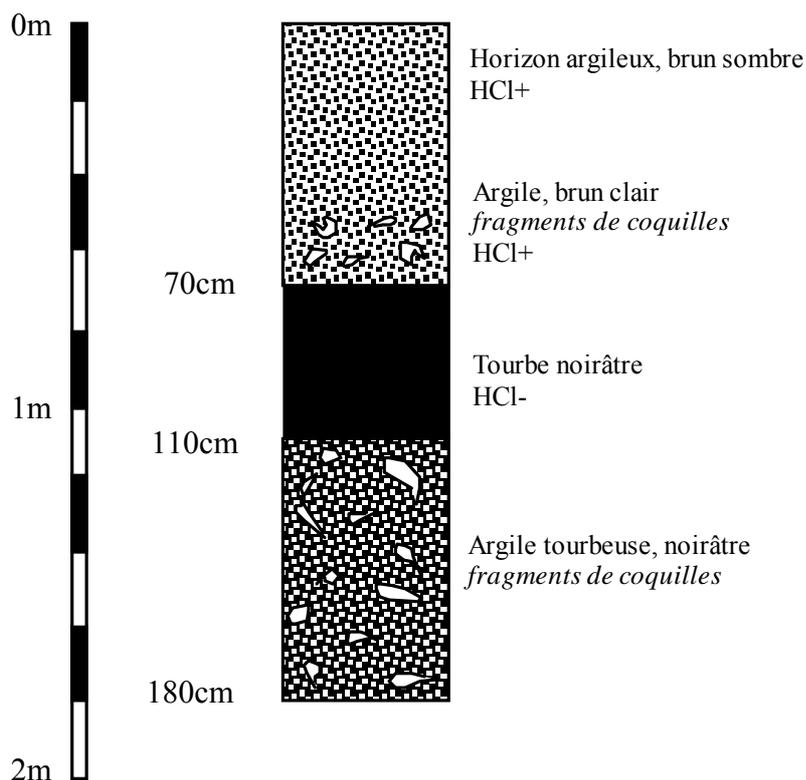
Débit journalier du Négron au niveau du marais de Taligny en L/s pour les années 2000 et 2001.

## ANNEXE 4

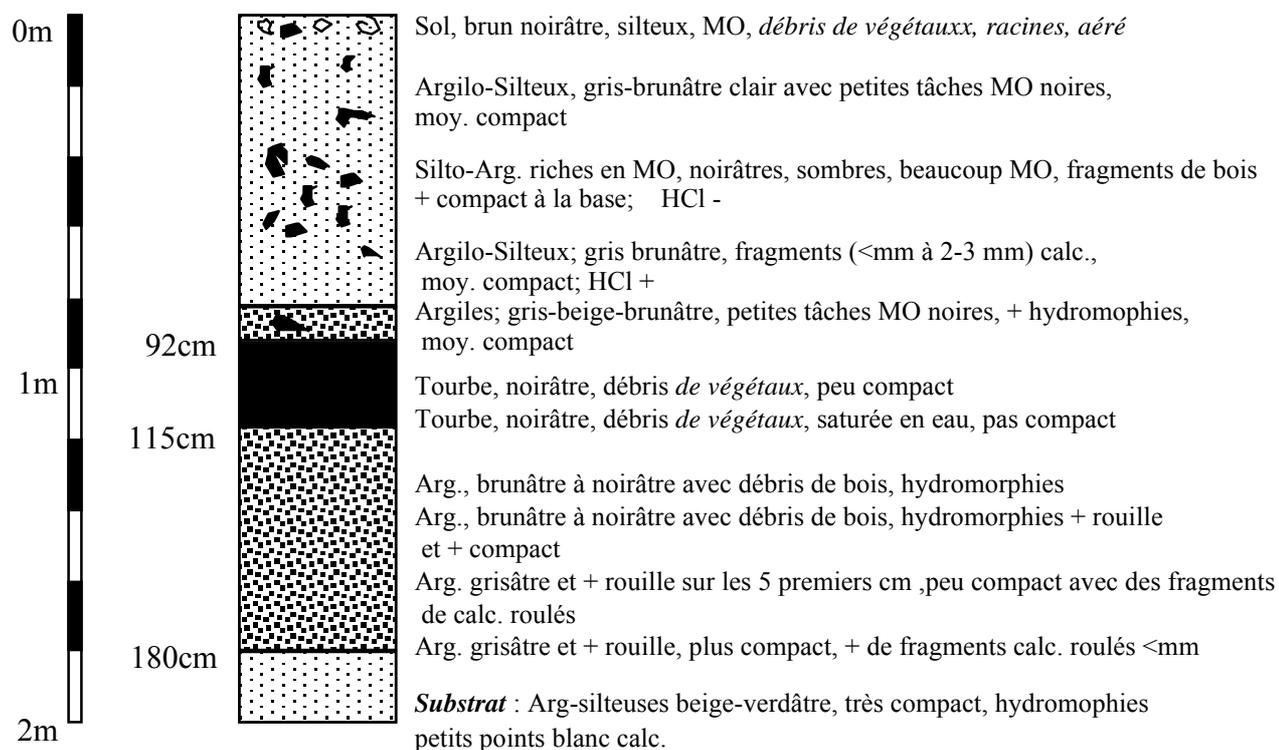
## Description des couches sédimentaires des forages

**P2 : Rivedroite Négron, dans peupleraie**

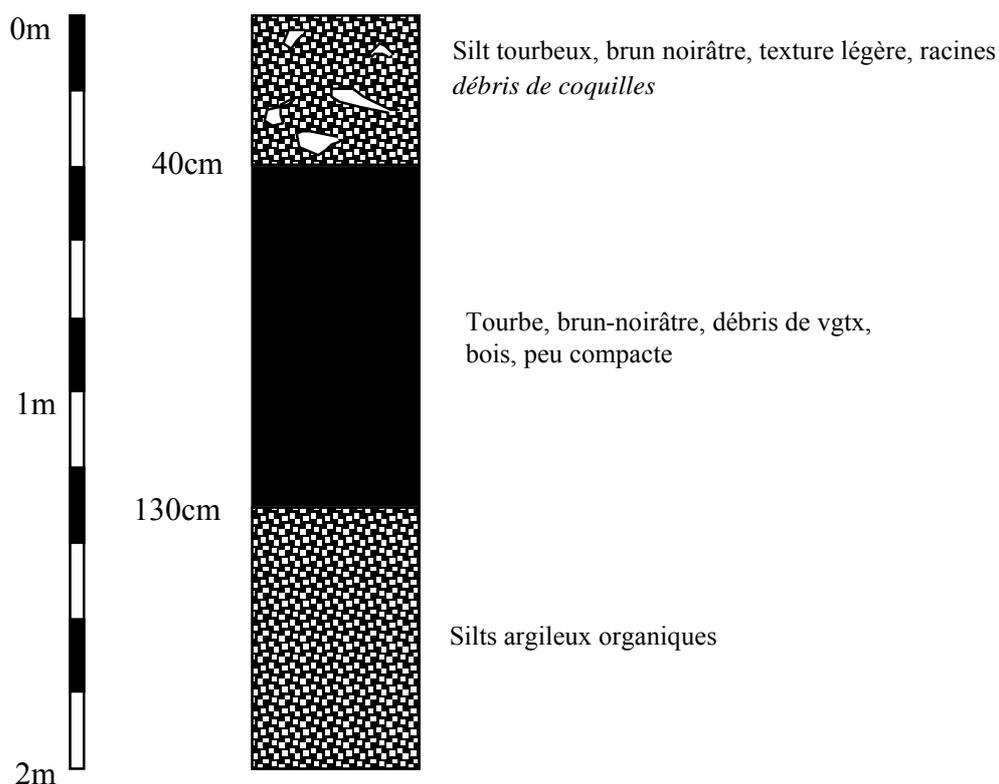
## P3 : près du drain , RD Négron



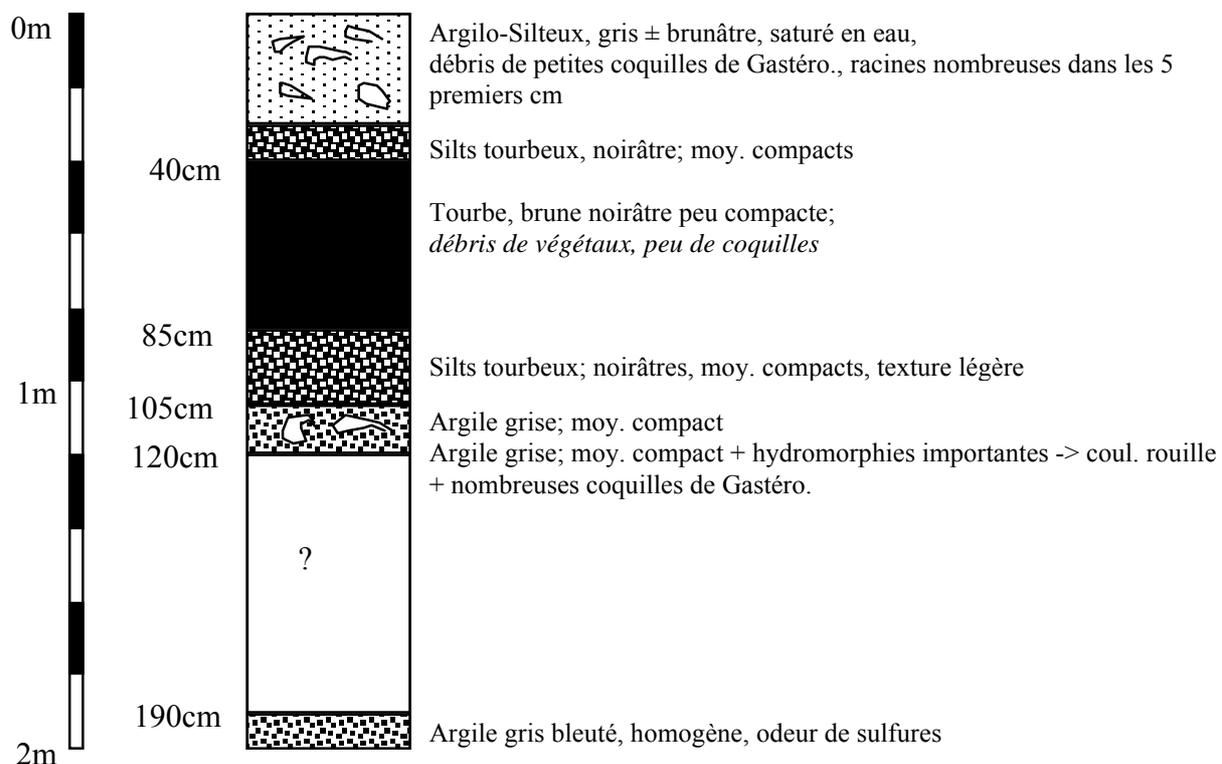
## P4 : Rive droite Négron, Roselière



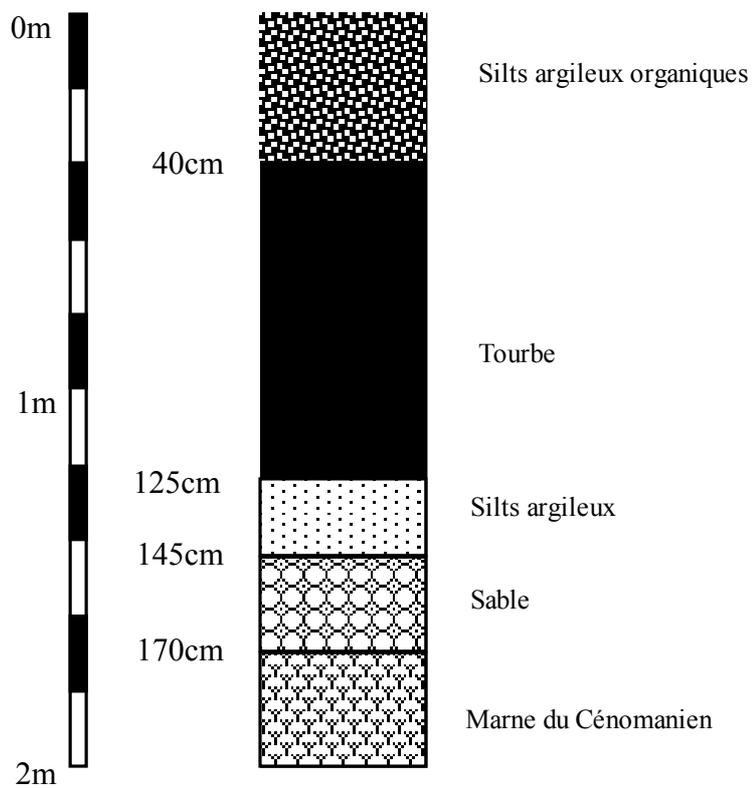
## P5 : Rive droite Négron, drain, Roselière



## P6 : Rive gauche Négron, Moulin Ciret



## P7 : confluence Négron / Quincampoix



## ANNEXE 5 : Exemple d'un calcul de spéciation et d'indices de saturation obtenu avec PHREEQCI pour l'une de nos solutions.

### Input file

```
SOLUTION 1 tal-24-07-p7-2
  temp      16.9
  pH        6.55
  pe        1.98
  redox     pe
  units     mmol/kgw
  density   1
  Ca        4.68
  Mg        0.347
  Na        0.77
  K         34.7 umol/kgw
  Alkalinity 8.54
  Cl        1.26
  N(5)     0
  S(6)     0.31
  P         14.72 umol/kgw
  Si        0.447
  Fe        209 uMol/kgw
  Mn        2.30 uMol/kgw

  Li        1.73 uMol/kgw
  Al        0.981 uMol/kgw
  Cu        0.0116 uMol/kgw
  Zn        0.0265 uMol/kgw
  Cd        0.0000 uMol/kgw
  Sr        5.22 uMol/kgw
  Ba        0.251 uMol/kgw
  Pb        0.00062 uMol/kgw
  -water   1 # kg
```

### Output file

```
-----
Reading data base.
-----
```

```
SOLUTION_MASTER_SPECIES
SOLUTION_SPECIES
PHASES
EXCHANGE_MASTER_SPECIES
EXCHANGE_SPECIES
SURFACE_MASTER_SPECIES
SURFACE_SPECIES
RATES
END
```

```
-----
Reading input data for simulation 1.
-----
```

```
DATABASE C:\PROGRAM FILES\USGS\PHREEQC INTERACTIVE 2.4.2 ALPHA\phreeqc.dat
SOLUTION 1 tal-24-07-p7-2
  temp      16.9
  pH        6.55
  pe        1.98
  redox     pe
  units     mmol/kgw
  density   1
  Ca        4.68
  Mg        0.347
  Na        0.77
  K         34.7 umol/kgw
  Alkalinity 8.54
  Cl        1.26
  N(5)     0
  S(6)     0.31
  P         14.72 umol/kgw
  Si        0.447
  Fe        209 uMol/kgw
  Mn        2.30 uMol/kgw
```

```

Li      1.73 uMol/kgw
Al      0.981 uMol/kgw
Cu      0.0116 uMol/kgw
Zn      0.0265 uMol/kgw
Cd      0.0000 uMol/kgw
Sr      5.22 uMol/kgw
Ba      0.251 uMol/kgw
Pb      0.00062 uMol/kgw
water   1 # kg

```

-----  
Beginning of initial solution calculations.  
-----

Initial solution 1. tal-24-07-p7-2

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
Al	9.810e-007	9.810e-007
Alkalinity	8.540e-003	8.540e-003
Ba	2.510e-007	2.510e-007
Ca	4.680e-003	4.680e-003
Cl	1.260e-003	1.260e-003
Cu	1.160e-008	1.160e-008
Fe	2.090e-004	2.090e-004
K	3.470e-005	3.470e-005
Li	1.730e-006	1.730e-006
Mg	3.470e-004	3.470e-004
Mn	2.300e-006	2.300e-006
Na	7.700e-004	7.700e-004
P	1.472e-005	1.472e-005
Pb	6.200e-010	6.200e-010
S(6)	3.100e-004	3.100e-004
Si	4.470e-004	4.470e-004
Sr	5.220e-006	5.220e-006
Zn	2.650e-008	2.650e-008

-----Description of solution-----

```

pH = 6.550
pe = 1.980
Activity of water = 1.000
Ionic strength = 1.540e-002
Mass of water (kg) = 1.000e+000
Total carbon (mol/kg) = 1.370e-002
Total CO2 (mol/kg) = 1.370e-002
Temperature (deg C) = 16.900
Electrical balance (eq) = 8.623e-004
Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = 4.17
Iterations = 10
Total H = 1.110228e+002
Total O = 5.554523e+001

```

-----Distribution of species-----

Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma
H+	3.131e-007	2.818e-007	-6.504	-6.550	-0.046
OH-	2.124e-008	1.873e-008	-7.673	-7.727	-0.055
H2O	5.551e+001	9.996e-001	-0.000	-0.000	0.000
Al	9.810e-007				
Al(OH)4-	5.441e-007	4.814e-007	-6.264	-6.318	-0.053
Al(OH)2+	3.202e-007	2.833e-007	-6.495	-6.548	-0.053
Al(OH)3	7.859e-008	7.887e-008	-7.105	-7.103	0.002
AlOH+2	3.494e-008	2.141e-008	-7.457	-7.669	-0.213
Al+3	2.678e-009	1.039e-009	-8.572	-8.983	-0.411
AlSO4+	4.761e-010	4.212e-010	-9.322	-9.375	-0.053
Al(SO4)2-	2.069e-012	1.831e-012	-11.684	-11.737	-0.053
AlHSO4+2	1.613e-017	9.887e-018	-16.792	-17.005	-0.213
Ba	2.510e-007				
Ba+2	2.319e-007	1.438e-007	-6.635	-6.842	-0.207
BaSO4	1.026e-008	1.030e-008	-7.989	-7.987	0.002
BaHCO3+	8.779e-009	7.767e-009	-8.057	-8.110	-0.053
BaCO3	6.350e-011	6.372e-011	-10.197	-10.196	0.002
BaOH+	1.954e-014	1.729e-014	-13.709	-13.762	-0.053
C(4)	1.370e-002				
HCO3-	8.179e-003	7.270e-003	-2.087	-2.138	-0.051

	CO2	5.176e-003	5.195e-003	-2.286	-2.284	0.002
	CaHCO3+	2.448e-004	2.176e-004	-3.611	-3.662	-0.051
	FeHCO3+	6.958e-005	6.157e-005	-4.157	-4.211	-0.053
	MgHCO3+	1.894e-005	1.676e-005	-4.723	-4.776	-0.053
	CaCO3	4.003e-006	4.018e-006	-5.398	-5.396	0.002
	NaHCO3	2.767e-006	2.777e-006	-5.558	-5.556	0.002
	FeCO3	2.043e-006	2.050e-006	-5.690	-5.688	0.002
	CO3-2	1.617e-006	1.009e-006	-5.791	-5.996	-0.205
	MnHCO3+	6.942e-007	6.142e-007	-6.159	-6.212	-0.053
	SrHCO3+	2.879e-007	2.559e-007	-6.541	-6.592	-0.051
	MgCO3	1.719e-007	1.725e-007	-6.765	-6.763	0.002
	MnCO3	7.571e-008	7.598e-008	-7.121	-7.119	0.002
	ZnHCO3+	9.483e-009	8.390e-009	-8.023	-8.076	-0.053
	NaCO3-	9.480e-009	8.388e-009	-8.023	-8.076	-0.053
	BaHCO3+	8.779e-009	7.767e-009	-8.057	-8.110	-0.053
	ZnCO3	1.839e-009	1.846e-009	-8.735	-8.734	0.002
	SrCO3	1.534e-009	1.540e-009	-8.814	-8.813	0.002
	PbCO3	4.182e-010	4.197e-010	-9.379	-9.377	0.002
	PbHCO3+	1.562e-010	1.382e-010	-9.806	-9.859	-0.053
	Zn(CO3)2-2	6.498e-011	3.982e-011	-10.187	-10.400	-0.213
	BaCO3	6.350e-011	6.372e-011	-10.197	-10.196	0.002
	Pb(CO3)2-2	1.736e-012	1.064e-012	-11.760	-11.973	-0.213
Ca		4.680e-003				
	Ca+2	4.357e-003	2.718e-003	-2.361	-2.566	-0.205
	CaHCO3+	2.448e-004	2.176e-004	-3.611	-3.662	-0.051
	CaSO4	7.142e-005	7.168e-005	-4.146	-4.145	0.002
	CaCO3	4.003e-006	4.018e-006	-5.398	-5.396	0.002
	CaHPO4	2.005e-006	2.012e-006	-5.698	-5.696	0.002
	CaH2PO4+	5.023e-007	4.444e-007	-6.299	-6.352	-0.053
	CaPO4-	1.631e-008	1.443e-008	-7.787	-7.841	-0.053
	CaOH+	1.809e-009	1.600e-009	-8.743	-8.796	-0.053
	CaHSO4+	1.219e-010	1.078e-010	-9.914	-9.967	-0.053
Cl		1.260e-003				
	Cl-	1.260e-003	1.112e-003	-2.900	-2.954	-0.054
	FeCl+	1.469e-007	1.299e-007	-6.833	-6.886	-0.053
	MnCl+	4.852e-009	4.293e-009	-8.314	-8.367	-0.053
	ZnCl+	2.147e-011	1.900e-011	-10.668	-10.721	-0.053
	MnCl2	2.075e-012	2.083e-012	-11.683	-11.681	0.002
	PbCl+	9.738e-013	8.616e-013	-12.012	-12.065	-0.053
	ZnCl2	2.131e-014	2.139e-014	-13.671	-13.670	0.002
	PbCl2	1.767e-015	1.773e-015	-14.753	-14.751	0.002
	MnCl3-	7.207e-016	6.376e-016	-15.142	-15.195	-0.053
	ZnCl3-	2.868e-017	2.537e-017	-16.542	-16.596	-0.053
	FeCl+2	2.059e-017	1.262e-017	-16.686	-16.899	-0.213
	PbCl3-	1.681e-018	1.487e-018	-17.774	-17.828	-0.053
	FeCl2+	9.220e-020	8.157e-020	-19.035	-19.088	-0.053
	ZnCl4-2	2.159e-020	1.323e-020	-19.666	-19.878	-0.213
	PbCl4-2	1.211e-021	7.421e-022	-20.917	-21.130	-0.213
	FeCl3	9.035e-024	9.067e-024	-23.044	-23.043	0.002
Cu(1)		8.716e-009				
	Cu+	8.716e-009	7.650e-009	-8.060	-8.116	-0.057
Cu(2)		2.884e-009				
	Cu+2	2.388e-009	1.505e-009	-8.622	-8.823	-0.201
	Cu(OH)2	3.941e-010	3.955e-010	-9.404	-9.403	0.002
	CuOH+	6.039e-011	5.337e-011	-10.219	-10.273	-0.054
	CuSO4	4.128e-011	4.143e-011	-10.384	-10.383	0.002
	Cu(OH)3-	9.553e-017	8.452e-017	-16.020	-16.073	-0.053
	Cu(OH)4-2	9.761e-023	5.982e-023	-22.010	-22.223	-0.213
Fe(2)		2.090e-004				
	Fe+2	1.344e-004	8.469e-005	-3.872	-4.072	-0.201
	FeHCO3+	6.958e-005	6.157e-005	-4.157	-4.211	-0.053
	FeCO3	2.043e-006	2.050e-006	-5.690	-5.688	0.002
	FeSO4	1.841e-006	1.847e-006	-5.735	-5.733	0.002
	FeHPO4	5.297e-007	5.316e-007	-6.276	-6.274	0.002
	FeH2PO4+	3.598e-007	3.183e-007	-6.444	-6.497	-0.053
	FeCl+	1.469e-007	1.299e-007	-6.833	-6.886	-0.053
	FeOH+	5.763e-008	5.099e-008	-7.239	-7.293	-0.053
	FeHSO4+	3.797e-012	3.360e-012	-11.421	-11.474	-0.053
Fe(3)		8.524e-009				
	Fe(OH)2+	6.645e-009	5.880e-009	-8.177	-8.231	-0.053
	Fe(OH)3	1.862e-009	1.869e-009	-8.730	-8.728	0.002
	FeOH+2	1.120e-011	6.865e-012	-10.951	-11.163	-0.213
	Fe(OH)4-	4.889e-012	4.326e-012	-11.311	-11.364	-0.053
	FeH2PO4+2	1.612e-015	9.879e-016	-14.793	-15.005	-0.213
	Fe+3	1.262e-015	4.894e-016	-14.899	-15.310	-0.411
	FeSO4+	7.205e-016	6.375e-016	-15.142	-15.196	-0.053
	FeHPO4+	1.790e-016	1.583e-016	-15.747	-15.800	-0.053
	FeCl+2	2.059e-017	1.262e-017	-16.686	-16.899	-0.213
	Fe(SO4)2-	2.179e-018	1.928e-018	-17.662	-17.715	-0.053

	FeCl <sub>2</sub> + Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> +4 FeHSO <sub>4</sub> +2 FeCl <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> +5	9.220e-020 1.269e-020 7.959e-022 9.035e-024 1.012e-025	8.157e-020 1.789e-021 4.877e-022 9.067e-024 4.739e-027	-19.035 -19.897 -21.099 -23.044 -24.995	-19.088 -20.747 -21.312 -23.043 -26.324	-0.053 -0.851 -0.213 0.002 -1.329
H(0)		1.335e-020				
	H <sub>2</sub>	6.675e-021	6.699e-021	-20.176	-20.174	0.002
K		3.470e-005				
	K+ KSO <sub>4</sub> - KHPO <sub>4</sub> - KOH	3.467e-005 3.001e-008 1.063e-010 3.749e-013	3.059e-005 2.655e-008 9.405e-011 3.762e-013	-4.460 -7.523 -9.973 -12.426	-4.514 -7.576 -10.027 -12.425	-0.054 -0.053 -0.053 0.002
Li		1.730e-006				
	Li+ LiSO <sub>4</sub> - LiOH	1.729e-006 1.085e-009 1.247e-013	1.540e-006 9.604e-010 1.252e-013	-5.762 -8.964 -12.904	-5.812 -9.018 -12.903	-0.050 -0.053 0.002
Mg		3.470e-004				
	Mg+2 MgHCO <sub>3</sub> + MgSO <sub>4</sub> MgHPO <sub>4</sub> MgCO <sub>3</sub> MgH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + MgPO <sub>4</sub> - MgOH+	3.222e-004 1.894e-005 5.462e-006 2.022e-007 1.719e-007 4.773e-008 1.642e-009 1.392e-009	2.028e-004 1.676e-005 5.481e-006 2.030e-007 1.725e-007 4.223e-008 1.453e-009 1.232e-009	-3.492 -4.723 -5.263 -6.694 -6.765 -7.321 -8.785 -8.856	-3.693 -4.776 -5.261 -6.693 -6.763 -7.374 -8.838 -8.910	-0.201 -0.053 0.002 0.002 0.002 -0.053 -0.053 -0.053
Mn(2)		2.300e-006				
	Mn+2 MnHCO <sub>3</sub> + MnCO <sub>3</sub> MnSO <sub>4</sub> MnCl+ MnOH+ MnCl <sub>2</sub> MnCl <sub>3</sub> -	1.505e-006 6.942e-007 7.571e-008 2.047e-008 4.852e-009 4.955e-011 2.075e-012 7.207e-016	9.480e-007 6.142e-007 7.598e-008 2.054e-008 4.293e-009 4.384e-011 2.083e-012 6.376e-016	-5.823 -6.159 -7.121 -7.689 -8.314 -10.305 -11.683 -15.142	-6.023 -6.212 -7.119 -7.687 -8.367 -10.358 -11.681 -15.195	-0.201 -0.053 0.002 0.002 -0.053 -0.053 0.002 -0.053
Mn(3)		2.496e-030				
	Mn+3	2.496e-030	8.292e-031	-29.603	-30.081	-0.479
Na		7.700e-004				
	Na+ NaHCO <sub>3</sub> NaSO <sub>4</sub> - NaCO <sub>3</sub> - NaHPO <sub>4</sub> - NaOH	7.667e-004 2.767e-006 5.214e-007 9.480e-009 2.361e-009 1.586e-011	6.794e-004 2.777e-006 4.613e-007 8.388e-009 2.089e-009 1.592e-011	-3.115 -5.558 -6.283 -8.023 -8.627 -10.800	-3.168 -5.556 -6.336 -8.076 -8.680 -10.798	-0.053 0.002 -0.053 -0.053 -0.053 0.002
O(0)		0.000e+000				
	O <sub>2</sub>	0.000e+000	0.000e+000	-54.721	-54.719	0.002
P		1.472e-005				
	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> - HPO <sub>4</sub> -2 CaHPO <sub>4</sub> FeHPO <sub>4</sub> CaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + FeH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + MgHPO <sub>4</sub> MgH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + CaPO <sub>4</sub> - NaHPO <sub>4</sub> - MgPO <sub>4</sub> - KHPO <sub>4</sub> - PO <sub>4</sub> -3 FeH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> +2 FeHPO <sub>4</sub> +	8.468e-006 2.585e-006 2.005e-006 5.297e-007 5.023e-007 3.598e-007 2.022e-007 4.773e-008 1.631e-008 2.361e-009 1.642e-009 1.063e-010 6.495e-012 1.612e-015 1.790e-016	7.500e-006 1.577e-006 2.012e-006 5.316e-007 4.444e-007 3.183e-007 2.030e-007 4.223e-008 1.443e-008 2.089e-009 1.453e-009 9.405e-011 2.136e-012 9.879e-016 1.583e-016	-5.072 -5.588 -5.698 -6.276 -6.299 -6.444 -6.694 -7.321 -7.787 -8.627 -8.785 -9.973 -11.187 -14.793 -15.747	-5.125 -5.802 -5.696 -6.274 -6.352 -6.497 -6.693 -7.374 -7.841 -8.680 -8.838 -10.027 -11.670 -15.005 -15.800	-0.053 -0.215 0.002 0.002 -0.053 -0.053 0.002 -0.053 -0.053 -0.053 -0.053 -0.483 -0.213 -0.053
Pb		6.200e-010				
	PbCO <sub>3</sub> PbHCO <sub>3</sub> + Pb+2 PbSO <sub>4</sub> PbOH+ Pb(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -2 PbCl+ Pb(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -2 Pb(OH) <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub> PbCl <sub>3</sub> - Pb(OH) <sub>3</sub> - Pb <sub>2</sub> OH+3 PbCl <sub>4</sub> -2 Pb(OH) <sub>4</sub> -2	4.182e-010 1.562e-010 3.906e-011 1.916e-012 1.871e-012 1.736e-012 9.738e-013 2.352e-015 2.276e-015 1.767e-015 1.681e-018 1.051e-019 2.670e-021 1.211e-021 1.233e-024	4.197e-010 1.382e-010 2.393e-011 1.922e-012 1.655e-012 1.064e-012 8.616e-013 1.441e-015 2.284e-015 1.773e-015 1.487e-018 9.302e-020 8.870e-022 7.421e-022 7.558e-025	-9.379 -9.806 -10.408 -11.718 -11.728 -11.760 -12.012 -14.629 -14.643 -14.753 -17.774 -18.978 -20.574 -20.917 -23.909	-9.377 -9.859 -10.621 -11.716 -11.781 -11.973 -12.065 -14.841 -14.641 -14.751 -17.828 -19.031 -21.052 -21.130 -24.122	0.002 -0.053 -0.213 0.002 -0.053 -0.213 -0.053 -0.213 0.002 0.002 -0.053 -0.053 -0.479 -0.213 -0.213
S(6)		3.100e-004				
	SO <sub>4</sub> -2	2.306e-004	1.428e-004	-3.637	-3.845	-0.208

CaSO4	7.142e-005	7.168e-005	-4.146	-4.145	0.002
MgSO4	5.462e-006	5.481e-006	-5.263	-5.261	0.002
FeSO4	1.841e-006	1.847e-006	-5.735	-5.733	0.002
NaSO4-	5.214e-007	4.613e-007	-6.283	-6.336	-0.053
SrSO4	7.639e-008	7.667e-008	-7.117	-7.115	0.002
KSO4-	3.001e-008	2.655e-008	-7.523	-7.576	-0.053
MnSO4	2.047e-008	2.054e-008	-7.689	-7.687	0.002
BaSO4	1.026e-008	1.030e-008	-7.989	-7.987	0.002
HSO4-	3.729e-009	3.300e-009	-8.428	-8.482	-0.053
LiSO4-	1.085e-009	9.604e-010	-8.964	-9.018	-0.053
AlSO4+	4.761e-010	4.212e-010	-9.322	-9.375	-0.053
ZnSO4	2.869e-010	2.879e-010	-9.542	-9.541	0.002
CaHSO4+	1.219e-010	1.078e-010	-9.914	-9.967	-0.053
CuSO4	4.128e-011	4.143e-011	-10.384	-10.383	0.002
FeHSO4+	3.797e-012	3.360e-012	-11.421	-11.474	-0.053
Al(SO4)2-	2.069e-012	1.831e-012	-11.684	-11.737	-0.053
PbSO4	1.916e-012	1.922e-012	-11.718	-11.716	0.002
Zn(SO4)2-2	5.816e-013	3.564e-013	-12.235	-12.448	-0.213
Pb(SO4)2-2	2.352e-015	1.441e-015	-14.629	-14.841	-0.213
FeSO4+	7.205e-016	6.375e-016	-15.142	-15.196	-0.053
AlHSO4+2	1.613e-017	9.887e-018	-16.792	-17.005	-0.213
Fe(SO4)2-	2.179e-018	1.928e-018	-17.662	-17.715	-0.053
FeHSO4+2	7.959e-022	4.877e-022	-21.099	-21.312	-0.213
Si	4.470e-004				
H4SiO4	4.468e-004	4.484e-004	-3.350	-3.348	0.002
H3SiO4-	1.970e-007	1.743e-007	-6.706	-6.759	-0.053
H2SiO4-2	3.946e-014	2.418e-014	-13.404	-13.617	-0.213
Sr	5.220e-006				
Sr+2	4.854e-006	3.036e-006	-5.314	-5.518	-0.204
SrHCO3+	2.879e-007	2.559e-007	-6.541	-6.592	-0.051
SrSO4	7.639e-008	7.667e-008	-7.117	-7.115	0.002
SrCO3	1.534e-009	1.540e-009	-8.814	-8.813	0.002
SrOH+	6.224e-013	5.523e-013	-12.206	-12.258	-0.052
Zn	2.650e-008				
Zn+2	1.478e-008	9.168e-009	-7.830	-8.038	-0.207
ZnHCO3+	9.483e-009	8.390e-009	-8.023	-8.076	-0.053
ZnCO3	1.839e-009	1.846e-009	-8.735	-8.734	0.002
ZnSO4	2.869e-010	2.879e-010	-9.542	-9.541	0.002
Zn(CO3)2-2	6.498e-011	3.982e-011	-10.187	-10.400	-0.213
ZnCl+	2.147e-011	1.900e-011	-10.668	-10.721	-0.053
ZnOH+	2.143e-011	1.896e-011	-10.669	-10.722	-0.053
Zn(OH)2	1.447e-012	1.452e-012	-11.840	-11.838	0.002
Zn(SO4)2-2	5.816e-013	3.564e-013	-12.235	-12.448	-0.213
ZnCl2	2.131e-014	2.139e-014	-13.671	-13.670	0.002
ZnCl3-	2.868e-017	2.537e-017	-16.542	-16.596	-0.053
Zn(OH)3-	1.841e-017	1.629e-017	-16.735	-16.788	-0.053
ZnCl4-2	2.159e-020	1.323e-020	-19.666	-19.878	-0.213
Zn(OH)4-2	1.494e-023	9.154e-024	-22.826	-23.038	-0.213

## -----Saturation indices-----

Phase	SI	log IAP	log KT	
Al(OH)3(a)	-0.68	10.67	11.34	Al(OH)3
Albite	-1.00	4.00	5.00	NaAlSi3O8
Alunite	0.52	0.14	-0.37	KAl3(SO4)2(OH)6
Anglesite	-6.63	-14.47	-7.83	PbSO4
Anhydrite	-2.07	-6.41	-4.34	CaSO4
Anorthite	-1.95	25.17	27.12	CaAl2Si2O8
Aragonite	-0.27	-8.56	-8.29	CaCO3
Barite	-0.58	-10.69	-10.11	BaSO4
Ca-Montmorillonite	5.69	14.30	8.61	Ca0.165Al2.33Si3.67O10(OH)2
Calcite	-0.12	-8.56	-8.44	CaCO3
Celestite	-2.74	-9.36	-6.62	SrSO4
Cerrussite	-3.39	-16.62	-13.23	PbCO3
Chalcedony	0.30	-3.35	-3.65	SiO2
Chlorite(14A)	-13.16	58.32	71.48	Mg5Al2Si3O10(OH)8
Chrysotile	-11.71	21.52	33.23	Mg3Si2O5(OH)4
CO2(g)	-0.92	-19.10	-18.18	CO2
Dolomite	-1.35	-18.25	-16.90	CaMg(CO3)2
Fe(OH)3(a)	-0.55	17.56	18.11	Fe(OH)3
Gibbsite	2.09	10.67	8.58	Al(OH)3
Goethite	5.04	17.56	12.51	FeOOH
Gypsum	-1.83	-6.41	-4.58	CaSO4:2H2O
H2(g)	-17.06	-17.06	0.00	H2
H2O(g)	-1.73	-0.00	1.73	H2O
Halite	-7.69	-6.12	1.56	NaCl
Hausmannite	-24.80	38.29	63.09	Mn3O4
Hematite	12.06	35.12	23.06	Fe2O3

Hydroxyapatite	-1.35	-41.29	-39.94	Ca5(PO4)3OH
Illite	3.65	16.39	12.74	K0.6Mg0.25Al2.3Si3.5O10(OH)2
Jarosite-K	-10.27	20.82	31.08	KFe3(SO4)2(OH)6
K-feldspar	0.33	2.66	2.33	KAlSi3O8
K-mica	10.07	23.99	13.92	KAl3Si3O10(OH)2
Kaolinite	6.48	14.64	8.16	Al2Si2O5(OH)4
Manganite	-9.73	15.61	25.34	MnOOH
Melanterite	-5.61	-7.92	-2.31	FeSO4·7H2O
O2(g)	-51.80	34.12	85.92	O2
Pb(OH)2	-5.96	2.48	8.44	Pb(OH)2
Pyrochroite	-8.12	7.08	15.20	Mn(OH)2
Pyrolusite	-18.58	24.14	42.71	MnO2
Quartz	0.75	-3.35	-4.10	SiO2
Rhodochrosite	-0.92	-12.02	-11.10	MnCO3
Sepiolite	-7.21	8.77	15.98	Mg2Si3O7.5OH:3H2O
Sepiolite(d)	-9.89	8.77	18.66	Mg2Si3O7.5OH:3H2O
Siderite	0.77	-10.07	-10.84	FeCO3
SiO2(a)	-0.57	-3.35	-2.78	SiO2
Smithsonite	-4.12	-14.03	-9.91	ZnCO3
Strontianite	-2.24	-11.51	-9.27	SrCO3
Talc	-7.52	14.83	22.35	Mg3Si4O10(OH)2
Vivianite	0.44	-35.56	-36.00	Fe3(PO4)2·8H2O
Willemite	-9.24	6.78	16.01	Zn2SiO4
Witherite	-4.25	-12.84	-8.59	BaCO3
Zn(OH)2(e)	-6.44	5.06	11.50	Zn(OH)2

-----  
 End of simulation.  
 -----

-----  
 Reading input data for simulation 2.  
 -----

-----  
 End of run.  
 -----

---

## ANNEXE 6

### Campagnes de prélèvements

**Paramètres physico-chimiques :**

Température (°C), pH, conductivité ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), teneur en oxygène dissous (% et  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

**Teneurs en éléments majeurs et mineurs :**

$\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Si}_{\text{tot}}$ ,  $\text{Si}_{\text{dis}}$ ,  $\text{Fe}_{\text{tot}}$  et  $\text{Fe}_{\text{dis}}$  en mM.

$\text{K}^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}_{\text{tot}}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}_{\text{dis}}$ ,  $\text{Mn}_{\text{tot}}$  et  $\text{Mn}_{\text{dis}}$  en  $\mu\text{M}$ .

*Les teneurs inférieures à la limite de quantification sont en italiques.*

*ND : non détecté.*

## Campagne de prélèvement du 21/12/99

	T	pH	cond.	O <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> tot.	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> dis.	Si <sub>tot.</sub>	Si <sub>dis.</sub>	Fe <sub>tot.</sub>	Fe <sub>dis.</sub>	Mn <sub>tot.</sub>	Mn <sub>dis.</sub>	balance ionique	
P1-1	7,0	6,70	1183	70	8,2									3,27		0,42		0,055		5,98			
P1-2	8,0	6,79	1175	60	7,5									10,66		0,48		0,083		6,59			
P1-3	8,0	6,83	1175	60	7,2									8,41		0,45		0,066		6,13			
P2-1	7,5	7,26	1495	76	7,5									3,59		0,32		0,023		0,27			
P2-2	7,8	7,03	1499	76	7,5									4,04		0,32		0,026		0,41			
P2-3	8,0	6,98	1464	73	7,5									54,29		0,86		0,622		8,42			
P3-1	6,7	6,78	1131	62	7,3	6,31	0,586	1,06	57	7,62	1,34	0,62	3,60	2,82	0,33	0,45	0,41	0,100	0,058	3,54	3,27	-11,81%	
P3-2	8,1	6,77	1493	69	7,5	7,43	0,767	1,24	43	9,08	1,61	ND	4,79	4,04	0,50	0,48	0,43	0,277	0,169	5,06	4,92	-13,66%	
P3-3	8,0	6,79	1521	72	7,9	7,85	0,800	1,18	42	8,90	1,58	ND	4,88	6,87	0,50	0,52	0,43	0,340	0,187	5,37	4,92	-8,87%	
P4-1	7,5	6,85	919	71	7,8									2,57		0,33		0,025		0,65			
P4-2	8,5	6,92	896	79	8,2									2,31		0,35		0,012		1,15			
P4-3	8,8	6,90	898	82	8,8									3,02		0,36		0,018		2,23			
P5-1	6,0	7,14	1279	73	7,7									0,83		0,47		0,140		14,02			
P5-2	6,2	7,07	1290	80	9,0									1,16		0,48		0,311		14,02			
P5-3	7,0	6,98	1283	74	7,5									1,22		0,48		0,411		13,88			
P6-1	5,1	6,83	1165	56	7,9									21,13		0,78		0,429		17,93			
P6-2	5,2	6,93	1205	61	8,1									21,83		0,78		0,603		18,08			
P6-3	6,1	6,94	1212	60	8,0									9,37		0,65		0,579		16,45			
P7-1	7,0	8,02	737	100	11,2									5,47		0,44		0,031		0,14			
P7-2	5,5	7,56	786	96	11,4									8,83		0,46		0,054		0,14			
P7-3	5,3	7,44	783	81	10,0									12,95		0,49		0,098		0,24			
amont	7,0	7,60	882	125	15,3	3,80	0,349	0,85	95,0	5,46	1,57	1,25	0,74		1,99		0,30				0,68	-5,44%	
inter	7,2	7,73	927	100	12,1	3,68	0,371	0,89	96,6	5,33	1,54	0,63	1,12		1,99		0,30				0,79	-6,92%	
aval	6,4	7,49	905	107	13,6	3,68	0,349		99,6	5,60	1,52	0,58	0,95		1,48		0,32						

## Campagne de prélèvement du 07/01/00

	T	pH	cond.	O <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> tot.	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> dis.	Si <sub>tot.</sub>	Si <sub>dis.</sub>	Fe <sub>tot.</sub>	Fe <sub>dis.</sub>	Mn <sub>tot.</sub>	Mn <sub>dis.</sub>	balance ionique
P1-1	9,9	7,10	914	100	11,2	4,31	0,239	0,56	87	6,90	1,07	ND	1,04	6,56	0,61	0,39	0,36	0,069	0,008	7,95	4,11	-3,09%
P1-2	9,8	7,14	915	83	10,0	4,46	0,254	0,57	89	6,94	1,09	ND	1,02	11,76	0,50	0,43	0,36	0,090	0,021	4,79	4,35	0,16%
P1-3	9,7	6,86	913	90	10,4	4,31	0,261	0,60	90	7,04	1,08	ND	1,02	11,52	0,50	0,44	0,39	0,116	0,025	5,48	4,59	-3,28%
P2-1	9,3	6,89	1197	107	12,8	4,97	0,907	0,96	61	6,86	1,28	0,23	2,50	7,27	0,50	0,41	0,34	0,035	ND	0,14	0,10	-4,55%
P2-2	9,1	7,35	1211	92	10,7	4,47	0,810	0,93	59	7,00	1,29	0,48	2,82	6,91	0,50	0,41	0,42	0,031	ND	0,14	ND	-22,05%
P2-3	9,2	6,99	1245	120	14,3	5,62	0,933	0,96	58	7,18	1,32	0,14	2,68	37,68	1,24	0,61	0,48	0,125	ND	4,25	ND	0,88%
P3-1	9,1	6,76	915	98	11,2	3,97	0,408	0,80	101	5,30	1,13	0,44	1,53	7,21	2,26	0,42	0,37	0,022	ND	0,41	ND	-2,79%
P3-2	9,1	6,68	1300	85	9,4	6,30	0,594	1,07	79	7,05	1,33	ND	3,73	9,28	0,61	0,44	0,37	0,051	0,004	4,39	3,45	-5,87%
P3-3	9,3	6,62	1351	80	9,3	6,54	0,693	1,09	75	7,24	1,35	ND	3,98	10,87	0,50	0,43	0,38	0,064	0,009	4,93	3,71	-5,71%
P4-1	9,2	7,12	969	92	10,4	4,36	0,401	0,85	72	6,03	1,25	0,53	1,54	2,13	0,47	0,28	0,29	0,010	ND	1,73	0,19	-4,18%
P4-2	9,3	6,96	972	80	9,7	4,26	0,404	0,81	72	6,02	1,25	0,54	1,46	2,72	0,47	0,28	0,28	0,013	ND	2,28	0,07	-4,97%
P4-3	10,0	6,89	974	96	10,8	4,40	0,408	0,82	73	6,01	1,31	0,75	1,73	2,25	0,53	0,29	0,28	0,012	ND	2,97	0,13	-9,27%
P5-1	9,6	6,65	1158	90	9,7	5,77	0,284	0,63	20	8,18	1,16	ND	2,39	0,47	0,47	0,43	0,43	0,099	0,013	8,50	7,79	-10,13%
P5-2	10,0	6,72	1164	95	10,5	5,77	0,268	0,65	20	8,24	0,88	ND	2,44	0,59	ND	0,45	0,41	0,296	0,021	8,91	7,92	-9,38%
P5-3	9,9	6,74	1162	80	9,0	6,02	0,287	0,64	18	8,25	0,92	ND	2,03	1,36	ND	0,49	0,51	0,856	0,020	10,57	7,79	0,32%
P6-1	9,4	6,60	1452	89	10,5	7,49	0,290	1,00	26	11,76	1,75	ND	1,59	28,45	6,59	0,96	0,84	0,670	0,531	19,23	17,33	-0,62%
P6-2	9,3	6,85	1448	60	7,0	7,44	0,334	0,99	25	11,88	1,59	ND	1,66	33,21	4,25	0,98	1,00	0,676	0,498	19,97	17,71	-1,36%
P6-3	9,5	6,72	1457	65	7,3	7,18	0,331	1,02	23	11,96	1,52	ND	1,88	20,40	4,25	0,90	0,88	0,630	0,542	18,17	17,46	-7,06%
P7-1	9,8	6,96	897	91	10,8	3,98	0,320	0,88	111	5,20	1,45	0,87	0,95	26,66	1,90	0,53	0,33	0,085	0,002	0,48	ND	1,80%
P7-2	9,5	7,22	884	104	12,0	3,88	0,300	0,86	112	5,22	1,48	0,87	0,67	15,49	1,61	0,45	0,32	0,068	ND	0,36	ND	4,62%
P7-3	9,3	7,28	885	103	11,9	3,98	0,307	0,84	111	5,22	1,50	0,84	0,68	18,77	1,76	0,46	0,39	0,064	ND	0,36	ND	6,56%
amont	10,3	7,84	892	130	14,2	3,93	0,283	0,83	97	5,22	1,35	1,46	0,58	2,54	1,55	0,30	0,34	0,008	ND	ND	ND	1,76%
inter	9,8	7,55	922	140	15,8	3,98	0,310	0,84	99	5,35	1,33	1,38	0,68	2,66	1,33	0,30	0,38	0,008	ND	ND	ND	1,04%
aval	9,6	7,75	895	140	15,8	4,09	0,293	0,83	96	5,45	1,33	1,88	0,77	2,66	1,27	0,32	0,32	0,008	ND	ND	ND	-5,11%

## Campagne de prélèvement du 24/01/00

	T	pH	cond.	O <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> tot.	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> dis.	Si <sub>tot.</sub>	Si <sub>dis.</sub>	Fe <sub>tot.</sub>	Fe <sub>dis.</sub>	Mn <sub>tot.</sub>	Mn <sub>dis.</sub>	balance ionique	
P1-1	7,8	6,65	1118	84	10,2	5,77	0,384	0,69	102	8,84	1,32	ND	1,24	7,07	0,17	0,57	0,42	0,075	0,008	8,10	8,10	3,6%	
P1-2	7,9	6,71	1122	80	10,2	5,38	0,319	0,69	102	8,82	1,31	ND	1,02	4,94	ND	0,62	0,34	0,066	0,009	7,96	7,79	0,2%	
P1-3	8,5	6,68	1121	80	9,5	5,71	0,297	0,70	102	8,84	1,29	ND	1,02	7,13	ND	0,57	0,34	0,174	0,009	7,96	7,53	5,2%	
P2-1	7,2	6,94	1470	105	12,0	7,07	1,165	1,09	51	8,44	1,55	ND	3,74	2,81	ND	0,45	0,24	0,012	0,002	1,82	1,24	0,8%	
P2-2	7,7	6,83	1761	89	10,6	8,70	1,482	1,21	120	8,16	1,62	ND	6,40	1,52	0,17	0,27	0,16	0,007	0,001	2,55	2,03	-4,0%	
P2-3	7,3	7,33	1818	110	13,9	8,31	1,640	1,21	125	8,12	1,59	ND	6,24	1,63	ND	0,29	0,15	0,007	0,001	2,73	1,90	-4,4%	
P3-1																							
P3-2	7,4	6,75	1580	81	9,5	7,40	0,819	1,17	45	8,30	1,28	ND	4,13	1,35	0,34	0,39	0,30	0,212	0,149	4,55	4,52	-1,1%	
P3-3	8,2	6,64	1636	79	9,6	6,68	0,885	1,20	43	8,53	1,56	ND	4,23	1,85	0,97	0,36	0,36	0,268	0,232	4,83	5,57	-12,5%	
P4-1	7,7	7,45	950	110	13,2	4,48	0,420	0,82	71	6,23	1,22	0,32	1,33	1,12	ND	0,32	0,24	0,005	0,012	1,99	1,83	2,5%	
P4-2	7,4	7,18	951	97	11,2	4,31	0,373	0,71	72	6,12	1,21	ND	0,96	0,95	ND	0,28	0,17	0,005	0,003	1,70	1,42	9,3%	
P4-3	8,8	6,65	1802	97	11,4	9,59	1,117	0,67	58	7,34	1,21	ND	7,35	1,18	ND	0,23	0,14	0,073	0,060	19,49	21,23	-4,9%	
P5-1	9,1	6,79	1158	82	10,2	6,43	0,273	0,69	11	8,81	1,04	ND	2,44	0,62	ND	0,49	0,34	0,239	0,194	8,92	10,52	-4,3%	
P5-2	9,7	6,88	1308	83	9,6	6,71	0,277	0,73	7	8,84	1,02	ND	2,49	1,07	ND	0,38	0,32	0,542	0,191	11,52	11,54	-0,9%	
P5-3	9,9	6,83	1311	79	9,2	6,71	0,262	0,76	7	8,82	0,80	ND	2,51	0,95	ND	0,48	0,37	0,469	0,202	11,72	11,41	0,5%	
P6-1	8,3	6,72	1165	72	8,4	5,34	0,262	0,77	21	8,54	1,36	0,39	1,17	69,60	ND	0,73	0,48	1,177	0,475	19,33	10,50	-5,2%	
P6-2	7,3	6,91	1162	90	10,7	5,34	0,266	0,75	24	8,33	1,39	0,08	1,10	42,57	ND	0,67	0,46	0,915	0,490	15,60	10,36	-0,1%	
P6-3	8,3	6,75	1158	83	10,1	5,17	0,233	0,74	23	8,38	1,35	ND	1,07	33,94	ND	0,62	0,54	0,817	0,505	13,94	10,50	-2,6%	
P7-1	7,6	7,21	883	110	12,9	3,86	0,298	0,77	90	5,69	1,39	1,02	0,58	3,37	0,65	0,41	0,32	0,013	0,073	0,41	0,30	-0,9%	
P7-2	8,5	7,21	882	110	13,0	4,01	0,262	0,86	90	5,62	1,36	0,91	0,41	2,95	0,77	0,40	0,33	0,010	0,004	0,34	0,00	8,6%	
P7-3	7,8	7,25	883	115	13,8	3,96	0,281	0,85	91	5,64	1,60	0,97	0,66	17,12	0,77	0,44	0,33	0,082	0,005	0,82	0,10	-1,1%	
amont	6,8	8,00	868	135	16,0	3,90	0,262	0,87	77	5,20	1,28	0,93	0,36	2,19	0,59	0,30	0,26	0,006	0,006	0,14	0,00	13,1%	
inter	7,0	7,69	884	152	18,6	3,84	0,284	0,63	81	5,28	1,25	0,89	0,56	1,96	ND	0,31	0,25	0,006	0,006	0,14	0,00	4,8%	
aval	7,5	7,95	878	161	19,0	3,84	0,261	0,60	77	5,30	1,24	1,62	0,56	1,63	ND	0,44	0,29	0,006	0,007	0,21	0,00	-4,4%	

## Campagne de prélèvement du 07/02/00

	T	pH	cond.	O <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> tot.	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> dis.	Si <sub>tot.</sub>	Si <sub>dis.</sub>	Fe <sub>tot.</sub>	Fe <sub>dis.</sub>	Mn <sub>tot.</sub>	Mn <sub>dis.</sub>	balance ionique	
P1-1	9,5	6,44	1117	101	11,6	5,30	0,327	0,60	91	8,31	1,46	ND	0,93	2,33	0,46	0,42	0,37	0,041	0,011	9,38	8,40	2,67%	
P1-2	8,7	6,59	1121	86	10,1	5,37	0,341	0,75	90	8,35	1,42	0,15	0,91	2,56	0,40	0,39	0,36	0,050	0,011	9,11	9,11	4,35%	
P1-3	8,8	6,61	1128	96	11,3	5,42	0,327	0,79	90	8,36	1,87	0,21	1,13	3,06	0,17	0,41	0,38	0,092	0,012	9,65	8,52	-2,60%	
P2-1	8,6	6,95	1070	102	12,1	5,89	0,816	0,77	25	7,82	1,34	ND	2,35	1,81	0,51	0,38	0,36	0,010	0,007	0,28	0,43	3,80%	
P2-2	8,7	6,73	1717	86	10,3	8,64	1,679	0,96	103	8,14	1,55	ND	6,50	0,68	0,40	0,27	0,27	0,008	0,013	2,72	2,98	-3,04%	
P2-3	8,9	6,71	1898	95	11,1	9,25	1,756	1,17	128	8,16	1,63	ND	6,71	0,74	0,22	0,33	0,28	0,013	0,014	3,53	3,41	0,43%	
P3-1																							
P3-2	8,8	6,72	1615	99	11,5	7,75	0,849	1,20	46	8,26	1,51	ND	4,52	0,79	0,39	0,44	0,45	0,224	0,112	5,17	3,68	-1,96%	
P3-3	8,9	6,68	1689	85	10,0	7,82	0,891	1,17	40	8,50	1,60	ND	4,93	1,75	1,18	0,44	0,39	0,337	0,312	5,71	5,25	-6,88%	
P4-1	8,8	7,07	918	123	14,5	4,41	0,283	0,79	66	6,04	1,28	0,52	1,18	0,62	0,39	0,28	0,17	0,006	0,011	3,40	3,27	0,41%	
P4-2	8,9	7,15	918	101	11,7	4,41	0,300	0,74	67	5,94	1,28	0,34	0,88	0,51	0,34	0,21	0,22	0,005	0,006	3,40	2,84	9,28%	
P4-3	9,5	6,63	1760	83	9,6	8,81	1,068	0,74	57	7,26	1,26	ND	7,27	0,11	ND	0,20	0,12	0,034	0,017	18,56	19,16	-11,50%	
P5-1	9,5	6,87	1066	120	13,9	5,40	0,219	0,72	9	7,42	0,98	ND	1,18	0,23	ND	0,40	0,34	0,059	0,015	5,55	4,12	10,62%	
P5-2	9,5	6,86	1158	97	11,2	6,15	0,240	0,72	5	8,12	0,98	ND	1,94	0,11	ND	0,42	0,41	0,118	0,029	8,40	7,94	3,97%	
P5-3	9,5		1162	86	9,9	6,02	0,240	0,73	5	8,18	0,93	ND	1,97	0,63	ND	0,41	0,39	0,427	0,031	8,67	8,52	1,56%	
P6-1	9,7	6,72	1164	92	10,8	5,34	0,244	0,71	20	8,36	1,38	ND	1,17	19,88	4,55	0,57	0,51	0,660	0,575	11,38	9,71	-1,52%	
P6-2	9,9	6,88	1165	98	11,0	5,06	0,243	0,77	21	8,36	1,35	ND	1,14	15,20	4,50	0,66	0,52	0,671	0,579	10,84	9,71	-5,08%	
P6-3	9,3	6,83	1158	102	11,5	5,63	0,243	0,80	21	8,82	1,29	ND	1,21	19,88	3,36	0,62	0,55	0,671	0,591	11,92	10,89	0,29%	
P7-1	9,3	7,16	828	133	15,0	3,59	0,271	0,79	88	5,80	1,10	0,29	0,47	3,68	0,85	0,41	0,36	0,013	0,010	0,20	0,14	5,62%	
P7-2	9,3	7,13	835	124	13,9	3,71	0,280	0,83	90	5,76	1,20	0,31	0,46	3,09	0,91	0,40	0,36	0,011	0,007	0,34	ND	8,31%	
P7-3	9,3	7,11	836	108	12,5	3,71	0,276	0,84	90	5,74	1,27	0,30	0,46	3,25	1,02	0,38	0,35	0,013	0,007	0,27	ND	7,84%	
amont	9,2	7,71	871	162	18,7	3,97	0,271	0,74	86	5,19	1,33	0,84	0,46	1,84	1,14	0,31	0,26	0,003	0,007	0,21	ND	11,69%	
inter	9,5	7,62	894	144	16,8	3,97	0,276	0,65	86	5,34	1,53	0,78	0,55	0,97	0,51	0,32	0,25	0,005	0,006	0,21	ND	5,31%	
aval	9,7	7,66	870	149	16,9	3,90	0,267	0,67	85	5,30	1,28	0,99	0,50	1,03	0,57	0,46	0,35	0,004	0,006	0,24	ND	5,88%	

## Campagne de prélèvement du 22/02/00

	T	pH	cond.	O2(%)	O2mg.L <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> tot.	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> dis.	Si <sub>tot.</sub>	Si <sub>dis.</sub>	Fe <sub>tot.</sub>	Fe <sub>dis.</sub>	Mn <sub>tot.</sub>	Mn <sub>dis.</sub>	balance ionique	
P1-1	10,1	7,08	1098	104	12,5	5,77	0,293	0,64	62	9,11	1,13	0,11	1,04	6,15	2,27	0,43	0,42	0,217	0,140	9,41	8,84	3,15%	
P1-2	9,8	6,90	1200	91	10,4	6,14	0,317	0,66	62	9,97	1,20	ND	1,21	6,38	4,00	0,46	0,45	0,247	0,216	10,65	10,11	0,34%	
P1-3	10,2	6,77	1216	87	9,6	6,23	0,314	0,79	60	9,96	1,20	ND	1,17	10,76	4,04	0,49	0,46	0,275	0,268	11,33	10,50	3,19%	
P2-1	9,0	6,78	1697	107	12,3	7,35	1,268	1,18	82	8,78	1,64	ND	4,04	1,23	0,76	0,30	0,26	0,006	0,006	1,17	0,07	-0,01%	
P2-2	8,9	6,79	1728	111	12,9	7,90	1,475	1,19	100	8,89	1,64	ND	4,61	3,75	0,50	0,29	0,25	0,022	0,006	2,27	0,29	1,46%	
P2-3	8,5	7,02	1640	90	10,6	7,64	1,365	1,21	90	8,82	1,65	ND	5,43	3,31	0,55	0,26	0,24	0,020	0,006	2,00	0,14	-9,94%	
P3-1																							
P3-2	9,7	6,61	1518	87	9,6	6,85	0,711	1,14	54	7,58	1,51	ND	6,10	2,98	0,45	0,29	0,30	0,226	0,087	4,60	3,76	-26,46%	
P3-3	9,4	6,73	1703	75	8,0	8,14	0,870	1,26	46	8,46	1,63	ND	5,91	3,93	1,14	0,33	0,33	0,304	0,302	6,46	5,78	-12,53%	
P4-1	9,7	6,93	913	91	10,4	4,36	0,363	0,81	70	6,16	1,24	0,47	1,16	2,58	0,30	0,25	0,24	0,013	0,010	6,60	1,01	1,33%	
P4-2	9,9	6,89	1091	77	8,6	5,38	0,499	0,88	66	6,33	1,27	0,23	2,50	1,63	0,17	0,23	0,24	0,010	0,006	10,15	5,78	-0,99%	
P4-3	10,4	6,75	1150	86	9,0	5,53	0,506	0,90	65	6,38	1,03	0,00	1,65	1,56	0,14	0,23	0,18	0,010	0,005	9,87	5,78	19,60%	
P5-1	12,0	6,82	1088	90	9,7	5,69	0,233	0,61	7	7,95	1,26	0,20	2,57	0,85	0,60	0,41	0,39	0,304	0,017	11,72	11,71	-15,46%	
P5-2	11,3	6,77	1100	74	8,1	5,68	0,233	0,59	3	7,96	1,02	ND	1,71	1,10	0,39	0,46	0,39	1,097	0,060	12,29	10,69	0,16%	
P5-3	11,5	6,78	1097	63	6,9	5,68	0,228	0,58	3	7,99	1,02	ND	1,61	1,09	0,46	0,48	0,40	1,177	0,063	12,85	10,41	1,37%	
P6-1	11,8	6,76	1442	65	7,2	7,27	0,312	0,95	23	12,26	1,49	0,06	1,11	20,96	7,33	0,94	0,79	0,556	0,509	20,38	18,03	0,67%	
P6-2	11,1	6,78	1454	57	6,3	7,62	0,314	0,97	22	12,42	1,51	ND	1,09	14,31	10,47	0,87	0,81	0,541	0,543	19,67	18,28	4,55%	
P6-3	11,0	6,80	1459	68	8,0	7,41	0,307	0,96	22	12,52	1,50	ND	1,17	12,31	10,65	0,85	0,81	0,597	0,539	19,38	18,92	0,34%	
P7-1	12,2	7,12	840	87	9,3	3,77	0,272	0,76	88	5,78	1,27	0,75	0,69	18,50	1,38	0,44	0,30	0,192	0,007	6,43	ND	-2,74%	
P7-2	11,6	7,22	840	86	9,3	3,67	0,271	0,74	90	5,60	1,28	0,65	0,70	4,77	0,98	0,35	0,29	0,036	0,007	0,83	ND	-2,47%	
P7-3	10,7	7,24	840	88	9,8	3,57	0,277	0,73	89	5,65	1,29	0,63	0,70	5,71	0,94	0,34	0,31	0,043	0,006	1,81	ND	-5,22%	
amont	8,3	7,66	867	145	18,7	3,87	0,256	0,69	89	5,26	1,24	1,05	0,77	1,44	0,99	0,24	0,24	0,005	0,001	0,07	0,31	-0,65%	
inter	10,2	7,59	873	135	15,2	3,78	0,282	0,71	79	5,34	1,25	1,17	0,71	1,16	1,07	0,27	0,27	0,009	0,001	0,27	0,41	-2,95%	
aval	11,5	7,73	868	135	15,5	3,73	0,282	0,71	82	5,32	1,22	0,96	0,62	1,19	0,96	0,29	0,29	0,007	0,001	0,14	0,20	0,86%	

## Campagne de prélèvement du 03/03/00

	T	pH	cond.	O <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> tot.	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> dis.	Si <sub>tot.</sub>	Si <sub>dis.</sub>	Fe <sub>tot.</sub>	Fe <sub>dis.</sub>	Mn <sub>tot.</sub>	Mn <sub>dis.</sub>	balance ionique
P1-1	9,9	6,64	996	112	12,7	5,27	0,266	0,59	61	8,47	1,04	ND	0,84	2,68	1,97	0,33	0,32	0,042	0,078	7,27	6,97	4,65%
P1-2	9,6	6,56	1170	69	7,5	6,14	0,314	0,64	60	9,49	1,16	ND	1,12	7,19	5,87	0,42	0,40	0,238	0,223	9,83	9,22	5,42%
P1-3	9,6	6,54	1198	60	6,8	6,31	0,303	0,63	60	9,67	1,15	ND	1,26	11,01	1,46	0,48	0,44	0,276	0,230	10,63	10,42	4,23%
P2-1	10,0	6,88	1541	110	12,7	7,37	1,252	1,16	79	8,88	1,83	ND	4,17	2,01	1,41	0,30	0,28	0,013	0,008	0,41	0,43	-3,02%
P2-2	9,6	6,83	1579	115	12,8	7,75	1,288	1,16	79	8,87	1,68	ND	4,34	2,68	0,90	0,30	0,27	0,019	0,006	1,46	0,29	0,44%
P2-3	9,7	6,84	1640	97	11,1	7,87	1,423	1,17	101	8,83	1,54	ND	5,23	2,67	0,81	0,26	0,24	0,017	0,005	2,55	1,73	-4,78%
P3-1	9,6	6,67	1295	98	11,1	7,49	0,588	0,97	59	7,03	1,37	ND	2,79	2,44	1,00	0,37	0,36	0,032	0,006	2,55	1,30	20,57%
P3-2	9,4	6,65	1598	88	9,9	7,92	0,737	1,16	53	7,76	1,56	ND	4,18	1,65	1,13	0,34	0,34	0,032	0,078	3,09	3,23	4,68%
P3-3	9,4	6,68	1747	95	10,7	8,49	0,898	1,29	46	8,41	1,85	ND	5,77	3,41	1,76	0,37	0,35	0,366	0,349	6,01	5,65	-8,06%
P4-1	9,8	6,89	904	113	12,7	4,39	0,361	0,80	69	6,14	1,27	0,62	1,21	1,12	1,05	0,21	0,20	0,005	0,009	0,40	0,36	-0,76%
P4-2	9,7	6,82	944	89	9,4	4,06	0,363	0,76	69	6,19	1,39	0,23	1,13	1,39	0,76	0,19	0,18	0,004	0,006	1,96	1,44	-4,00%
P4-3	10,3	6,65	1303	96	11,1	6,15	0,553	0,91	64	6,54	1,43	ND	3,15	1,13	0,42	0,19	0,19	0,008	0,005	9,63	6,80	0,76%
P5-1	10,7	6,78	1069	80	8,7	5,36	0,228	0,55	8	7,70	1,02	ND	1,70	1,27	0,36	0,42	0,37	0,217	0,015	8,25	8,39	-3,24%
P5-2	10,4	6,76	1080	69	8,0	5,29	0,224	0,58	3	7,82	1,00	ND	1,62	1,00	0,35	0,4	0,39	0,327	0,025	8,64	8,50	-3,79%
P5-3	10,6	6,77	1075	79	8,7	5,36	0,228	0,59	3	7,86	0,96	ND	1,76	1,02	0,36	0,44	0,39	0,545	0,027	8,84	8,97	-4,74%
P6-1	10,9	6,76	1461	74	8,3	7,40	0,318	0,98	21	12,67	1,46	ND	1,04	21,18	7,20	0,95	0,83	0,549	0,503	19,84	18,03	1,39%
P6-2	10,6	6,75	1457	96	10,5	7,47	0,311	0,96	23	12,74	1,36	ND	1,07	18,68	7,03	0,94	0,84	0,534	0,507	19,45	19,43	1,86%
P6-3	10,5	6,73	1463	80	9,0	7,59	0,327	0,98	22	12,76	1,49	ND	0,96	12,67	7,53	0,90	0,81	0,526	0,525	18,47	18,28	4,04%
P7-1	10,4	7,24	927	117	13,1	3,81	0,267	0,73	90	5,57	1,31	0,81	0,65	12,34	0,59	0,36	0,26	0,081	0,007	2,16	0,36	-0,18%
P7-2	10,1	7,30	827	117	13,1	3,88	0,274	0,73	92	5,43	1,20	0,40	0,50	4,56	0,60	0,30	0,25	0,024	0,004	ND	ND	12,82%
P7-3	10,4	7,20	828	112	12,6	3,83	0,284	0,73	91	5,47	1,11	0,58	0,56	4,32	1,02	0,36	0,26	0,031	0,004	ND	ND	8,88%
amont	10,2	7,58	862	146	17,6	3,88	0,289	0,75	87	5,24	1,33	1,24	0,53	1,32	0,96	0,22	0,20	0,006	0,005	ND	ND	3,38%
inter	10,3	7,45	874	131	15,0	3,94	0,304	0,69	77	5,40	1,30	1,26	0,79	1,09	0,78	0,23	0,21	0,008	0,005	ND	ND	-3,03%
aval	10,4	7,64	862	153	17,3	3,92	0,293	0,72	84	5,38	1,31	0,91	0,61	1,45	0,83	0,28	0,23	0,006	0,005	ND	ND	4,54%

## Campagne de prélèvement du 20/03/00

	T	pH	cond.	O <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> tot.	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> dis.	Si <sub>tot.</sub>	Si <sub>dis.</sub>	Fe <sub>tot.</sub>	Fe <sub>dis.</sub>	Mn <sub>tot.</sub>	Mn <sub>dis.</sub>	balance ionique	
P1-1	9,9	6,65	1018	78	8,9	4,36	0,297	0,72	95	6,79	1,32	0,27	0,76	4,06	0,17	0,41	0,29	0,124	0,009	5,76	5,38	2,29%	
P1-2	10,2	6,65	1264	99	11,5	6,48	0,352	0,66	59	10,20	1,19	ND	1,39	13,44	9,09	0,51	0,47	0,283	0,262	10,24	10,11	1,49%	
P1-3	10,0	6,61	1273	72	8,4	6,64	0,374	0,69	60	10,48	1,21	ND	1,41	14,10	9,53	0,51	0,47	0,294	0,268	10,24	11,14	1,83%	
P2-1	11,2	7,01	1476	95	10,4	6,81	1,202	1,11	33	8,95	1,63	ND	3,24	2,28	0,43	0,34	0,31	0,011	0,006	0,78	1,27	0,62%	
P2-2	11,0	6,84	1595	87	9,6	7,75	1,457	1,18	82	8,97	1,68	ND	4,50	10,78	0,39	0,37	0,29	0,058	0,005	4,13	3,42	0,13%	
P2-3	10,7	6,88	1685	114	12,6	7,99	1,557	1,21	106	8,99	1,69	ND	5,13	7,79	0,41	0,35	0,27	0,038	0,005	5,46	5,28	-2,56%	
P3-1																							
P3-2	11,4	6,77	1770	73	7,8	8,68	0,880	1,32	47	8,41	1,81	ND	5,68	2,20	1,10	0,40	0,35	0,336	0,254	5,66	6,14	-5,20%	
P3-3	11,9	6,84	1808	78	8,0	9,03	1,038	1,34	46	8,46	1,85	ND	5,93	2,94	1,39	0,39	0,37	0,345	0,313	5,66	6,57	-2,97%	
P4-1	12,8	7,07	896	68	6,8	4,37	0,343	0,77	69	6,01	1,31	0,46	0,98	0,74	0,30	0,22	0,23	0,003	0,008	0,59	0,29	5,25%	
P4-2	12,1	6,96	943	75	7,6	4,51	0,411	0,81	66	6,26	1,27	0,39	1,37	0,34	0,32	0,22	0,21	0,002	0,004	2,45	1,71	0,54%	
P4-3	13,4	6,61	1735	69	6,6	7,70	0,808	1,06	63	6,95	1,29	ND	5,23	0,62	0,25	0,21	0,21	0,005	0,005	13,40	12,28	-3,05%	
P5-1	13,3	7,09	1023	79	8,3	5,40	0,257	0,64	7	7,59	1,00	ND	1,46	0,71	0,43	0,41	0,39	0,180	0,007	4,21	3,28	3,84%	
P5-2	13,3	7,01	1033	80	8,3	5,33	0,246	0,64	4	7,61	0,96	ND	1,54	0,69	0,40	0,41	0,39	0,344	0,023	4,40	4,35	1,25%	
P5-3	12,7	6,91	1030	66	7,1	5,38	0,262	0,61	3	7,69	1,00	ND	1,47	0,67	0,38	0,43	0,40	0,578	0,017	5,38	4,35	2,27%	
P6-1	13,9	6,83	1394	53	5,4	7,15	0,226	0,91	21	10,94	1,43	ND	1,52	19,90	4,79	0,80	0,62	0,637	0,536	15,94	15,85	1,75%	
P6-2	13,4	7,00	1399	81	8,1	7,10	0,320	0,93	21	11,02	1,44	ND	1,48	14,27	5,48	0,78	0,65	0,602	0,553	16,16	15,85	2,38%	
P6-3	12,6	6,82	1395	56	5,6	7,15	0,320	0,93	21	10,93	1,43	ND	1,51	10,43	6,12	0,72	0,64	0,586	0,581	15,17	15,57	3,27%	
P7-1	12,5	6,90	841	68	7,3	4,20	0,309	0,78	44	7,00	1,24	ND	0,40	5,88	1,26	0,51	0,45	0,036	0,017	2,69	2,81	8,49%	
P7-2	11,4	6,91	844	69	7,4	3,93	0,309	0,78	44	7,01	1,28	ND	0,39	4,68	0,84	0,51	0,47	0,047	0,015	3,67	2,53	2,52%	
P7-3	11,4	6,95	844	73	7,7	3,89	0,302	0,77	43	7,06	1,27	ND	0,38	9,02	0,91	0,52	0,46	0,063	0,014	4,66	2,38	1,17%	
amont	13,4	8,20	825	150	15,7	3,68	0,272	0,69	78	5,13	1,23	0,94	0,41	0,69	0,64	0,23	0,22	0,002	0,005	ND	ND	6,58%	
inter	13,9	7,83	821	136	14,0	3,78	0,266	0,70	70	5,21	1,19	0,94	0,57	0,56	0,49	0,24	0,24	0,010	0,005	ND	ND	4,40%	
aval	12,9	8,11	798	144	15,3	3,59	0,272	0,69	74	5,00	1,19	0,81	0,43	0,56	0,59	0,24	0,24	0,005	0,003	ND	ND	7,68%	

## Campagne de prélèvement du 03/04/00

	T	pH	cond.	O <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> tot.	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> dis.	Si <sub>tot.</sub>	Si <sub>dis.</sub>	Fe <sub>tot.</sub>	Fe <sub>dis.</sub>	Mn <sub>tot.</sub>	Mn <sub>dis.</sub>	balance ionique	
P1-1	11,7	6,57	1042	78	7,1	5,12	0,272	0,70	61	8,58	1,26	ND	0,83	4,67	3,42	0,42	0,40	0,103	0,082	6,85	7,23	0,39%	
P1-2	11,4	6,56	1161	65	6,7	6,14	0,344	0,69	67	10,54	1,24	ND	0,99	14,72	16,55	0,52	0,53	0,174	0,155	8,63	10,06	-0,26%	
P1-3	11,6	6,49	1303	71	7,3	6,52	0,358	0,70	61	10,98	1,27	ND	1,21	20,46	17,22	0,54	0,51	0,296	0,211	11,00	11,06	-1,05%	
P2-1	11,7	6,82	1551	87	9,1	7,01	1,180	1,11	60	8,78	1,67	ND	3,77	6,88	0,72	0,36	0,31	0,053	0,010	6,40	3,40	-2,48%	
P2-2	11,5	6,79	1649	97	10,2	7,62	1,377	1,19	88	9,16	1,69	ND	4,69	11,74	1,03	0,43	0,29	0,076	0,009	5,20	4,25	-4,85%	
P2-3	11,7	6,77	1652	92	9,5	7,69	1,502	1,22	90	9,06	1,69	ND	4,80	8,41	0,79	0,37	0,28	0,057	0,008	5,80	4,96	-3,28%	
P3-1																							
P3-2	11,9	6,64	1767	80	8,2	8,63	0,896	1,34	45	8,30	1,78	ND	5,71	1,79	0,98	0,37	0,37	0,305	0,192	5,60	5,24	-5,07%	
P3-3	11,5	6,62	1842	75	7,6	9,02	0,938	1,33	43	8,28	1,82	ND	6,17	2,65	1,53	0,37	0,36	0,357	0,317	6,40	6,38	-5,27%	
P4-1	12,4	6,81	879	68	7,1	4,28	0,374	0,80	68	5,89	1,30	0,46	1,05	1,66	0,76	0,24	0,24	0,003	0,008	0,60	0,14	4,28%	
P4-2	11,4	6,80	918	79	8,1	4,46	0,398	0,76	65	6,16	1,30	0,28	1,24	1,13	0,68	0,21	0,20	0,002	0,002	2,40	2,62	3,09%	
P4-3	11,2	6,60	1458	80	8,4	7,62	0,818	1,02	61	6,93	1,30	ND	5,39	1,24	0,56	0,20	0,20	0,005	0,003	12,00	12,35	-5,70%	
P5-1	11,4	6,75	1002	91	9,6	5,22	0,270	0,59	8	7,45	0,99	ND	1,38	0,88	1,00	0,41	0,40	0,196	0,004	8,20	7,70	3,32%	
P5-2	10,8	6,74	1012	71	7,6	5,28	0,264	0,61	3	7,57	0,99	ND	1,43	0,59	0,56	0,43	0,41	0,291	0,016	9,10	8,14	2,43%	
P5-3	10,7	6,74	1012	75	8,0	5,28	0,268	0,59	3	7,50	0,99	ND	1,43	1,41	0,52	0,49	0,41	1,034	0,024	10,10	8,28	2,94%	
P6-1	12,2	6,67	1344	77	7,9	6,68	0,312	0,90	20	10,13	1,40	ND	1,54	19,96	4,37	0,78	0,59	0,710	0,543	15,91	13,37	1,99%	
P6-2	11,9	6,69	1344	69	7,2	6,85	0,288	0,90	19	10,34	1,34	ND	1,60	15,43	4,24	0,73	0,61	0,641	0,563	15,10	13,80	2,10%	
P6-3	12,3	6,70	1340	65	6,7	6,62	0,280	0,92	19	10,20	1,71	ND	1,59	11,77	4,98	0,65	0,60	0,633	0,591	14,50	13,95	-2,36%	
P7-1	12,0	6,75	792	65	6,7	3,88	0,290	0,73	25	6,62	1,12	ND	0,45	5,69	0,85	0,44	0,40	0,047	0,012	1,91	0,61	5,13%	
P7-2	11,4	6,74	809	59	6,1	3,90	0,288	0,70	26	6,77	1,12	ND	0,42	4,62	0,79	0,45	0,44	0,035	0,013	1,91	1,02	4,17%	
P7-3	11,5	6,77	815	79	8,2	4,07	0,298	0,72	27	6,88	1,06	ND	0,41	5,78	1,03	0,47	0,45	0,051	0,013	3,11	1,43	7,92%	
amont	12,9	7,85	817	149	15,1	3,78	0,262	0,68	80	5,16	1,19	0,88	0,38	0,94	0,54	0,21	0,21	0,003	0,006	0,40	ND	10,14%	
inter	12,2	7,53	821	148	15,4	3,90	0,270	0,67	69	5,27	1,16	0,78	0,48	0,82	0,48	0,24	0,23	0,009	0,007	0,80	0,14	10,54%	
aval	12,6	7,81	808	151	15,5	3,76	0,262	0,69	71	5,28	1,15	0,82	0,44	1,70	0,66	0,26	0,25	0,007	0,008	0,40	ND	7,97%	

## Campagne de prélèvement du 17/04/00

	T	pH	cond.	O <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> tot.	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> dis.	Si <sub>tot.</sub>	Si <sub>dis.</sub>	Fe <sub>tot.</sub>	Fe <sub>dis.</sub>	Mn <sub>tot.</sub>	Mn <sub>dis.</sub>	balance ionique	
P1-1	10,5	6,62	1063	117	13,0	4,93	0,280	0,58	47	8,43	1,21	ND	0,82	5,00	2,59	0,42	0,36	0,062	0,056	8,14	5,82	-2,08%	
P1-2	10,3	6,61	1156	79	8,9	5,76	0,326	0,67	54	10,44	1,32	ND	0,95	13,68	14,72	0,46	0,43	0,107	0,101	8,20	7,83	-5,76%	
P1-3	10,5	6,56	1299	70	7,6	6,58	0,352	0,67	49	11,36	1,31	ND	1,22	21,92	17,66	0,52	0,50	0,184	0,144	8,89	9,23	-3,55%	
P2-1	11,2	6,81	1630	93	9,9	7,33	1,437	1,23	64	9,21	1,68	ND	4,55	5,98	1,06	0,35	0,32	0,062	0,008	4,80	2,82	-5,99%	
P2-2	11,2	6,72	1699	63	6,6	8,03	1,611	1,26	85	9,15	1,74	ND	5,41	3,54	0,91	0,31	0,27	0,034	0,008	4,11	2,50	-5,12%	
P2-3	11,8	6,73	1741	119	12,7	8,19	1,590	1,26	85	9,20	1,73	ND	5,62	4,43	0,69	0,31	0,27	0,038	0,006	3,42	1,86	-5,87%	
P3-1																							
P3-2	11,5	6,69	1732	78	8,2	8,27	0,914	1,31	38	8,23	1,78	ND	5,84	1,36	0,82	0,36	0,36	0,194	0,159	4,24	2,97	-9,54%	
P3-3	11,1	6,70	1859	76	8,2	8,97	1,014	1,40	37	8,36	1,82	ND	6,64	2,59	1,37	0,36	0,34	0,356	0,323	5,92	4,72	-9,16%	
P4-1	11,4	6,83	851	70	7,4	3,96	0,340	0,76	63	5,84	1,24	0,40	0,94	1,73	1,07	0,24	0,22	0,005	0,004	ND	ND	0,67%	
P4-2	11,9	6,85	886	81	8,5	4,03	0,355	0,81	57	6,11	1,28	0,25	1,13	1,37	0,72	0,23	0,19	0,003	0,001	1,32	0,61	-2,70%	
P4-3	10,3	6,62	1034	112	12,3	8,39	0,925	1,16	54	7,07	1,31	ND	6,36	1,15	0,61	0,21	0,17	0,016	0,005	14,77	14,05	-6,13%	
P5-1	12,9	6,72	1020	63	6,5	5,28	0,258	0,60	5	7,52	0,98	ND	1,48	1,09	0,58	0,42	0,37	0,454	0,250	7,93	6,61	1,91%	
P5-2	13,3	6,81	1031	59	6,0	5,20	0,245	0,59	2	7,60	0,98	ND	1,47	0,76	0,60	0,53	0,43	0,435	0,256	7,63	6,30	-0,33%	
P5-3	11,4	6,83	1026	61	6,6	5,20	0,241	0,58	1	7,58	0,97	ND	1,46	0,81	0,68	0,53	0,44	0,435	0,265	7,63	5,81	-0,06%	
P6-1	12,9	6,69	1351	68	7,1	6,71	0,295	0,91	16	10,78	1,41	ND	1,51	25,20	5,12	1,02	0,65	0,704	0,527	15,35	11,06	-1,82%	
P6-2	13,5	6,69	1342	65	6,6	6,84	0,298	0,89	16	10,83	1,52	ND	1,51	13,87	4,48	0,85	0,65	0,618	0,507	15,06	11,38	-1,23%	
P6-3	13,0	6,80	1347	63	6,4	6,92	0,291	0,92	16	10,72	1,46	ND	1,53	13,16	5,31	0,81	0,66	0,613	0,552	14,33	11,38	0,77%	
P7-1	13,4	6,80	785	76	7,7	3,52	0,258	0,53	16	6,59	0,83	ND	0,22	8,50	1,25	0,64	0,54	0,074	0,016	2,40	ND	3,03%	
P7-2	12,3	6,66	904	69	7,3	4,26	0,320	0,71	31	8,40	1,13	ND	0,23	9,48	5,67	0,64	0,58	0,103	0,088	4,28	2,21	-0,89%	
P7-3	11,0	6,67	904	65	6,9	4,38	0,317	0,70	32	8,46	1,13	ND	0,22	12,59	4,65	0,68	0,57	0,116	0,080	4,58	2,21	0,95%	
amont	11,4	7,79	806	145	15,6	3,66	0,263	0,68	73	5,18	1,26	1,03	0,53	1,19	0,90	0,25	0,22	0,003	0,001	ND	ND	0,81%	
inter	12,6	7,55	822	132	13,9	3,74	0,267	0,68	63	5,37	1,20	0,86	0,63	1,05	0,69	0,27	0,23	0,009	0,001	ND	ND	0,77%	
aval	13,0	7,72	806	141	14,6	3,62	0,254	0,68	64	5,32	1,20	0,88	0,58	0,99	0,74	0,30	0,27	0,005	0,001	ND	ND	-0,79%	

## Campagne de prélèvement du 28/04/00

	T	pH	cond.	O <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> tot.	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> dis.	Si <sub>tot.</sub>	Si <sub>dis.</sub>	Fe <sub>tot.</sub>	Fe <sub>dis.</sub>	Mn <sub>tot.</sub>	Mn <sub>dis.</sub>	balance ionique
P1-1	12,2	6,56	1058	78	8,3	5,38	0,297	0,68	53	9,22	1,23	ND	0,86	3,33	2,65	0,50	0,47	0,077	0,077	7,51	5,27	-0,68%
P1-2	11,2	6,60	1107	119	12,9	5,68	0,301	0,68	56	9,67	1,27	ND	0,89	7,63	6,11	0,51	0,48	0,115	0,103	7,84	5,92	-0,17%
P1-3	10,8	6,61	1292	114	12,5	6,60	0,341	0,69	51	11,13	1,34	ND	1,37	19,00	14,08	0,59	0,55	0,195	0,157	10,26	7,63	-3,94%
P2-1	11,1	6,78	1586	134	14,8	7,36	1,431	1,14	79	9,46	1,73	ND	4,49	2,63	1,11	0,33	0,31	0,015	0,003	1,16	ND	-7,03%
P2-2	10,7	6,67	1621	116	13,2	7,57	1,503	1,18	84	9,34	1,65	ND	4,89	3,13	0,93	0,30	0,29	0,020	0,002	1,16	ND	-6,77%
P2-3	10,7	6,95	1730	129	13,8	8,66	1,657	1,27	106	9,11	1,69	ND	5,67	2,63	0,90	0,30	0,27	0,019	0,008	2,28	0,14	-0,59%
P3-1	12,2	6,74	988	109	11,6	4,79	0,466	0,84	56	5,83	1,15	0,37	1,96	1,85	1,20	0,33	0,31	0,019	0,004	0,14	ND	1,22%
P3-2	11,8	6,70	1047	106	10,9	4,97	0,473	0,87	50	5,94	1,18	0,34	2,10	1,85	1,02	0,35	0,35	0,018	0,003	0,45	ND	1,25%
P3-3	11,4	6,69	1852	103	11,1	9,18	1,004	1,39	37	8,30	1,79	ND	6,52	1,59	1,24	0,40	0,38	0,325	0,302	6,15	3,82	-5,94%
P4-1	11,2	6,90	796	100	10,8	3,80	0,326	0,74	67	6,00	1,06	0,37	0,79	2,73	1,33	0,34	0,32	0,013	0,002	ND	ND	0,54%
P4-2	11,6	6,82	925	94	10,0	4,17	0,369	0,77	61	6,15	1,18	0,29	1,10	1,51	1,09	0,22	0,25	0,004	0,001	2,93	ND	0,90%
P4-3	11,2	6,62	1431	96	10,3	5,88	0,606	0,93	55	6,56	1,30	ND	2,94	1,81	0,91	0,23	0,23	0,011	0,002	16,38	8,20	1,57%
P5-1	13,6	6,88	832	73	7,4	4,47	0,165	0,57	11	7,09	0,72	0,54	0,50	1,14	1,00	0,45	0,46	0,004	0,002	ND	ND	5,22%
P5-2	13,1	6,85	1225	67	6,9	6,05	0,242	0,58	2	8,00	0,99	ND	2,68	1,23	0,90	0,59	0,55	0,688	0,659	8,49	6,44	-8,60%
P5-3	13,4	6,88	1274	62	6,5	6,47	0,252	0,60	2	8,02	1,01	ND	2,81	1,30	0,85	0,68	0,58	0,786	0,686	9,22	7,12	-4,21%
P6-1	14,9	6,68	1362	51	5,0	6,76	0,289	0,88	17	10,98	1,42	ND	1,64	14,02	7,45	0,91	0,77	0,585	0,556	15,80	12,54	-4,47%
P6-2	13,8	6,71	1377	63	6,4	6,87	0,295	0,89	17	11,16	1,43	ND	1,60	14,20	7,54	0,91	0,79	0,629	0,544	15,50	12,81	-3,57%
P6-3	13,1	6,73	1384	59	6,0	6,88	0,298	0,85	17	11,08	1,43	ND	1,65	10,60	7,82	0,80	0,79	0,629	0,585	14,28	12,54	-3,79%
P7-1	12,9	7,13	722	104	10,7	3,41	0,259	0,50	50	6,35	0,88	0,08	0,35	5,64	1,53	0,57	0,52	0,031	0,004	0,36	ND	-1,54%
P7-2	13,3	7,15	718	100	10,2	3,41	0,260	0,53	50	6,49	0,86	0,07	0,31	3,93	1,35	0,53	0,53	0,094	0,003	ND	ND	-1,50%
P7-3	12,4	6,58	986	86	9,1	4,91	0,354	0,73	49	9,90	1,22	ND	0,19	8,21	5,98	0,69	0,66	0,095	0,100	2,93	1,88	-1,69%
amont	12,1	7,35	676	145	15,3	2,77	0,274	0,58	136	4,15	0,97	0,71	0,52	7,24	2,96	0,33	0,30	0,033	0,008	ND	ND	-0,96%
inter	14,0	7,42	725	110	10,9	3,11	0,279	0,58	118	4,72	0,99	0,71	0,60	6,55	2,92	0,35	0,34	0,021	0,004	ND	ND	-1,91%
aval	13,3	7,38	718	114	11,9	3,26	0,262	0,59	112	4,80	0,98	0,67	0,56	6,06	2,72	0,38	0,37	0,024	0,005	ND	ND	2,29%

## Campagne de prélèvement du 12/05/00

	T	pH	cond.	O <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> tot.	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> dis.	Si <sub>tot.</sub>	Si <sub>dis.</sub>	Fe <sub>tot.</sub>	Fe <sub>dis.</sub>	Mn <sub>tot.</sub>	Mn <sub>dis.</sub>	balance ionique
P1-1	16,4	6,68	853	47	4,6	4,19	0,234	0,44	60	7,63	0,78	ND	0,57	4,21	2,42	0,55	0,50	0,064	0,056	5,44	3,55	-2,14%
P1-2	15,1	6,70	944	50	4,9	4,56	0,257	0,51	61	8,63	0,98	ND	0,54	7,87	6,13	0,59	0,49	0,111	0,094	5,00	3,69	-4,64%
P1-3	15,2	6,55	1336	47	4,6	6,69	0,357	0,64	48	11,55	1,40	ND	1,40	17,25	14,46	0,57	0,56	0,184	0,159	8,53	7,58	-6,34%
P2-1	16,0	6,79	1588	57	5,6	7,50	1,473	0,17	81	9,51	1,52	ND	4,48	6,96	1,04	0,40	0,30	0,029	0,003	2,08	ND	-9,39%
P2-2	14,6	6,78	1635	65	6,5	7,64	1,503	1,17	92	9,49	1,48	ND	4,73	8,36	0,87	0,37	0,29	0,044	0,002	1,51	ND	-4,41%
P2-3	14,3	6,78	1726	72	7,4	8,56	1,688	1,24	117	9,27	1,59	ND	5,80	5,50	0,82	0,35	0,28	0,031	0,008	2,08	ND	-2,74%
P3-1	16,7	6,63	1011	48	4,5	4,48	0,428	0,80	52	6,09	1,14	ND	1,92	2,02	1,25	0,42	0,40	0,012	0,002	0,86	ND	-3,70%
P3-2	15,9	6,61	1560	58	5,7	7,33	0,756	1,20	42	7,10	1,58	ND	4,95	2,29	0,82	0,42	0,36	0,123	0,052	3,37	1,17	-6,48%
P3-3	15,1	6,67	1895	51	5,0	9,52	1,015	1,40	36	8,09	1,79	ND	6,79	3,74	1,27	0,40	0,35	0,349	0,314	5,66	4,09	-4,15%
P4-1	17,3	6,84	770	48	4,7	3,70	0,306	0,63	69	6,09	0,78	0,22	0,68	3,77	1,69	0,42	0,38	0,017	0,003	0,86	ND	3,05%
P4-2	15,6	6,89	843	57	5,5	4,00	0,339	0,73	68	6,20	1,17	0,18	0,92	2,26	1,03	0,31	0,23	0,007	0,002	1,51	0,23	0,91%
P4-3	15,3	6,72	1182	53	5,2	6,59	0,649	0,97	54	6,80	1,28	ND	3,72	2,44	0,97	0,25	0,23	0,011	0,001	7,38	6,43	-0,12%
P5-1	18,0	6,78	831	50	4,6	4,23	0,174	0,51	7	7,48	0,83	ND	0,49	1,34	0,89	0,52	0,51	0,015	0,004	1,94	0,48	0,37%
P5-2	16,9	6,82	1243	45	4,3	6,19	0,252	0,60	2	8,07	1,04	ND	2,62	1,27	0,85	0,58	0,57	0,605	0,584	10,01	6,73	-6,21%
P5-3	15,7	6,83	1293	40	4,0	6,46	0,260	0,58	2	8,11	1,06	ND	2,84	1,24	0,83	0,61	0,57	0,689	0,623	10,15	7,15	-5,74%
P6-1	17,8	6,69	1352	57	5,4	6,77	0,302	0,89	18	11,18	1,45	ND	1,37	22,94	7,65	0,99	0,76	0,617	0,548	17,01	11,59	-2,09%
P6-2	16,5	6,64	1363	47	4,5	6,75	0,298	0,91	19	11,26	1,41	ND	1,40	18,92	7,42	0,99	0,80	0,617	0,552	15,87	12,67	-2,92%
P6-3	14,7	6,68	1392	47	4,7	7,04	0,291	0,90	17	10,85	1,40	ND	1,77	11,89	8,43	0,86	0,80	0,650	0,610	14,58	11,84	-1,34%
P7-1	16,0	6,48	973	58	5,7	4,89	0,332	0,59	23	9,81	0,87	ND	0,12	9,53	5,49	0,87	0,80	0,124	0,097	4,72	1,62	1,25%
P7-2	15,1	6,49	993	46	4,5	4,93	0,347	0,60	23	10,05	0,86	ND	0,11	8,51	6,23	0,85	0,80	0,119	0,116	4,44	1,47	0,42%
P7-3	13,5	6,58	994	50	5,1	4,80	0,350	0,59	21	10,18	0,84	ND	0,09	8,68	6,86	0,87	0,86	0,128	0,118	4,72	1,75	-2,61%
amont	16,7	7,60	833	120	11,8	3,59	0,307	0,68	94	5,40	1,24	1,02	0,62	2,52	2,08	0,29	0,28	0,009	0,004	0,29	ND	-3,80%
inter	16,2	7,47	845	93	9,5	3,64	0,299	0,69	88	5,51	1,19	0,91	0,70	2,78	1,62	0,31	0,31	0,009	0,003	0,36	ND	-4,01%
aval	14,8	7,19	815	105	10,7	3,74	0,285	0,69	94	5,49	1,17	0,87	0,65	3,43	1,83	0,37	0,33	0,010	0,003	0,14	ND	0,05%

## Campagne de prélèvement du 29/05/00

	T	pH	cond.	O <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> tot.	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> dis.	Si <sub>tot.</sub>	Si <sub>dis.</sub>	Fe <sub>tot.</sub>	Fe <sub>dis.</sub>	Mn <sub>tot.</sub>	Mn <sub>dis.</sub>	balance ionique
P1-1	16,4	6,78	1119	38	3,7	5,68	0,343	0,70	73	10,81	1,23	ND	0,50	7,90	6,97	0,63	0,61	0,093	0,076	9,20	5,88	-1,71%
P1-2	15,7	6,73	1131	21	2,1	5,59	0,317	0,69	69	10,86	1,33	ND	0,40	8,58	8,01	0,63	0,61	0,095	0,083	9,20	6,45	-3,26%
P1-3	14,6	6,61	1276	26	2,6	6,63	0,354	0,70	57	11,10	1,38	ND	1,36	19,21	14,32	0,65	0,59	0,243	0,195	10,49	7,66	-3,17%
P2-1	14,9	6,78	1599	45	4,5	7,62	1,319	1,15	50	9,74	1,48	ND	3,77	7,16	1,10	0,40	0,39	0,029	0,005	2,44	ND	1,68%
P2-2	14,0	6,85	1568	37	3,8	7,39	1,411	1,14	77	9,53	1,50	ND	4,10	9,43	0,95	0,44	0,34	0,033	0,005	2,44	ND	-2,16%
P2-3	13,6	6,85	1669	39	4,1	8,34	1,593	1,20	108	9,26	1,57	ND	5,05	5,51	0,91	0,36	0,30	0,046	0,010	2,44	ND	1,16%
P3-1	15,5	6,62	1444	40	3,9	6,67	0,682	1,08	47	7,35	1,60	ND	3,76	1,78	1,25	0,46	0,46	0,088	0,068	3,74	0,52	-3,96%
P3-2	14,2	6,68	1718	37	3,7	8,70	0,900	1,33	39	7,92	1,63	ND	5,71	1,53	1,28	0,43	0,42	0,215	0,193	4,88	1,12	-1,93%
P3-3	14,2	6,73	1949	42	4,3	9,69	1,111	1,38	48	8,58	1,78	ND	6,82	3,00	2,43	0,34	0,33	0,360	0,324	7,76	4,09	-4,13%
P4-1	14,5	6,78	853	34	4,5	3,81	0,350	0,77	67	6,38	1,24	0,16	0,88	1,24	1,07	0,26	0,24	0,002	0,002	2,01	ND	-4,10%
P4-2	14,4	6,81	869	34	3,5	3,94	0,368	0,76	66	6,48	1,25	0,08	1,01	1,15	0,91	0,24	0,23	0,003	0,001	3,02	ND	-4,03%
P4-3	14,2	6,61	1674	34	3,4	10,08	1,167	1,21	60	8,25	1,30	ND	8,25	6,75	3,43	0,28	0,26	0,056	0,073	24,43	29,21	-9,18%
P5-1	15,8	6,83	1102	46	4,5	5,55	0,277	0,59	6	8,13	1,04	ND	1,63	1,70	1,10	0,53	0,51	0,400	0,308	7,33	4,34	-1,46%
P5-2	14,3	6,83	1267	31	3,2	6,33	0,255	0,61	3	8,07	1,00	ND	2,58	1,15	0,98	0,60	0,55	0,693	0,651	9,63	6,71	-3,19%
P5-3	13,8	6,91	1282	38	3,9	6,42	0,277	0,63	3	8,09	1,02	ND	2,60	1,09	0,95	0,63	0,60	0,688	0,659	10,20	7,30	-2,00%
P6-1	16,5	6,57	1207	33	3,2	5,74	0,223	0,83	23	10,44	1,45	ND	0,89	11,30	1,86	1,24	0,80	0,501	0,257	13,80	9,37	-6,74%
P6-2	15,7	6,63	1260	29	2,8	6,10	0,272	0,86	20	10,34	1,40	ND	1,17	13,95	4,48	0,90	0,77	0,603	0,507	13,24	9,37	-3,29%
P6-3	13,8	6,70	1325	28	2,9	6,60	0,292	0,84	14	10,29	1,43	ND	1,63	12,54	7,95	0,76	0,69	0,637	0,565	14,22	10,99	-2,31%
P7-1	14,7	6,16	1112	30	3,0	5,23	0,323	0,79	47	9,19	1,29	ND	0,83	23,05	17,69	0,60	0,56	0,349	0,301	3,45	0,66	-1,63%
P7-2	13,6	6,21	1130	30	3,1	5,36	0,323	0,77	54	8,99	1,38	ND	1,02	21,30	19,05	0,59	0,57	0,288	0,281	4,29	0,73	-1,79%
P7-3	13,1	6,39	1151	32	3,3	5,79	0,345	0,78	46	10,25	1,28	ND	0,67	14,32	11,74	0,71	0,69	0,258	0,233	5,55	1,98	1,74%
amont	14,0	7,83	770	122	12,6	3,41	0,241	0,63	70	5,01	1,14	1,21	0,41	1,19	0,99	0,23	0,24	0,001	0,001	ND	ND	-2,20%
inter	13,9	7,53	782	101	10,4	3,50	0,245	0,63	65	5,20	1,16	1,05	0,44	1,01	0,81	0,25	0,26	0,005	0,002	ND	ND	-1,27%
aval	12,5	7,25	775	86	9,1	3,50	0,240	0,62	66	5,10	1,14	1,06	0,43	1,06	0,83	0,29	0,28	0,003	0,001	ND	ND	0,08%

## Campagne de prélèvement du 26/06/00

	T	pH	cond.	O <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> tot.	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> dis.	Si <sub>tot.</sub>	Si <sub>dis.</sub>	Fe <sub>tot.</sub>	Fe <sub>dis.</sub>	Mn <sub>tot.</sub>	Mn <sub>dis.</sub>	balance ionique	
P1-1	19,6	6,61	944	30	2,8	4,52	0,311	0,70	113	6,76	1,57	0,45	0,68	1,84	1,13	0,30	0,30	0,008	0,003	0,59	0,15	3,25%	
P1-2	18,3	6,67	943	35	3,3	4,49	0,321	0,73	116	6,80	1,64	0,44	0,67	1,81	0,99	0,30	0,29	0,008	0,003	0,59	0,07	2,40%	
P1-3	18,2	6,59	1033	43	4,1	4,99	0,329	0,74	104	7,54	1,57	0,28	0,89	3,64	1,43	0,36	0,34	0,034	0,012	3,68	2,08	2,76%	
P2-1	18,6	6,80	1231	48	4,4	5,91	0,934	0,99	66	8,10	1,30	0,12	2,35	8,36	1,09	0,40	0,32	0,026	0,004	ND	ND	3,62%	
P2-2	16,8	6,73	1558	35	3,4	7,77	1,508	1,18	103	8,55	1,62	ND	4,80	16,42	1,02	0,50	0,31	0,066	0,014	0,22	ND	0,35%	
P2-3	16,1	6,66	1998	31	3,1	9,51	2,041	1,38	145	8,53	1,55	ND	7,69	2,96	1,15	0,30	0,28	0,032	0,016	ND	ND	-3,33%	
P3-1	19,4	6,56	1137	34	3,0	5,41	0,539	1,01	39	7,27	1,25	ND	2,21	1,36	1,21	0,51	0,53	0,034	0,021	1,87	0,60	0,05%	
P3-2	17,6	6,57	1295	30	2,8	6,14	0,631	1,15	36	7,63	1,39	ND	2,79	1,47	1,07	0,46	0,46	0,111	0,055	2,61	1,74	0,87%	
P3-3	15,8	6,69	1761	34	3,4	8,95	1,075	1,56	46	9,07	1,62	ND	5,90	6,63	3,42	0,51	0,51	0,389	0,376	5,31	4,62	-3,78%	
P4-1	18,0	6,86	860	38	3,6	4,11	0,351	0,79	67	6,62	1,21	0,07	0,88	1,37	1,26	0,26	0,26	0,001	0,001	0,22	ND	1,23%	
P4-2	16,7	6,82	889	34	3,3	4,19	0,364	0,76	70	6,64	1,27	0,03	1,04	1,35	1,01	0,24	0,23	0,004	0,002	4,03	2,50	-0,82%	
P4-3	17,8	6,54	1905	37	3,4	9,51	1,183	1,26	56	7,93	1,38	ND	7,10	2,21	1,55	0,30	0,27	0,201	0,161	20,57	16,00	-3,50%	
P5-1																							
P5-2	17,9	6,74	1319	28	2,6	6,99	0,280	0,59	5	8,27	1,08	ND	2,75	1,25	1,05	0,69	0,63	0,775	0,711	8,54	7,36	1,90%	
P5-3	15,8	6,83	1341	26	2,5	6,89	0,276	0,58	3	8,29	1,03	ND	2,89	1,29	1,01	0,69	0,65	0,818	0,731	8,65	7,05	-1,23%	
P6-1	19,3	6,60	1043	45	4,2	5,10	0,240	0,76	34	8,01	1,37	ND	0,96	12,76	2,38	0,67	0,59	0,589	0,423	8,33	6,14	1,53%	
P6-2	18,7	6,61	1053	29	2,6	5,10	0,239	0,76	25	8,07	1,32	ND	0,96	13,61	3,57	0,72	0,62	0,589	0,504	8,75	6,45	1,35%	
P6-3	16,9	6,75	1322	29	2,8	7,08	0,365	0,89	14	12,45	1,41	ND	0,86	7,48	4,76	1,04	1,02	0,423	0,357	22,29	17,52	1,37%	
P7-1	16,1	6,31	886	29	3,0	4,34	0,265	0,76	39	8,26	0,96	ND	0,05	22,52	15,13	0,51	0,47	0,248	0,205	0,22	ND	7,13%	
P7-2	15,0	6,34	904	30	3,0	4,31	0,271	0,77	39	8,34	1,21	ND	0,05	19,60	16,51	0,52	0,48	0,244	0,226	0,26	ND	3,28%	
P7-3	13,7	6,42	1150	22	2,3	5,92	0,355	0,78	44	10,27	1,33	ND	0,73	30,25	27,66	0,83	0,82	0,179	0,162	4,64	3,29	2,38%	
amont	17,7	7,82	754	123	11,7	3,53	0,247	0,64	81	4,77	1,17	1,15	0,37	1,39	1,13	0,25	0,25	0,001	0,001	ND	ND	5,53%	
inter	16,8	7,35	777	85	8,3	3,62	0,257	0,67	77	5,33	1,21	0,90	0,40	1,08	1,14	0,26	0,26	0,001	0,002	ND	ND	3,12%	
aval	15,0	7,34	760	81	8,2	3,53	0,247	0,65	76	5,17	1,18	0,90	0,38	1,39	1,09	0,31	0,31	0,004	0,001	ND	ND	3,31%	

## Campagne de prélèvement du 24/07/00

	T	pH	cond.	O <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> tot.	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> dis.	Si <sub>tot.</sub>	Si <sub>dis.</sub>	Fe <sub>tot.</sub>	Fe <sub>dis.</sub>	Mn <sub>tot.</sub>	Mn <sub>dis.</sub>	balance ionique	
P1-1	20,1	6,60	1035	28	2,5	5,03	0,333	0,68	129	8,72	1,51	ND	0,62	5,56	4,03	0,43	0,43	0,085	0,089	5,50	4,97	0,56%	
P1-2	18,7	6,65	1044	30	2,7	5,01	0,334	0,68	129	8,87	1,54	ND	0,61	5,51	4,42	0,43	0,43	0,122	0,109	6,80	5,59	-1,15%	
P1-3	18,1	6,61	1199	27	2,5	6,15	0,364	0,70	80	9,84	1,49	ND	1,43	8,20	7,32	0,49	0,49	0,176	0,157	7,66	6,35	-2,73%	
P2-1																							
P2-2	17,2	6,76	1722	25	2,3	8,45	1,721	1,25	122	8,69	1,70	ND	5,96	1,82	1,46	0,30	0,30	0,024	0,017	ND	ND	-2,71%	
P2-3	16,2	6,77	1974	27	2,6	9,40	1,981	1,31	142	8,71	1,81	ND	7,45	1,62	1,27	0,28	0,28	0,016	0,014	ND	ND	-4,86%	
P3-1	19,6	6,80	1072	33	2,9	5,15	0,512	0,92	50	7,08	1,22	ND	1,73	2,39	1,57	0,53	0,57	0,067	0,043	1,51	0,16	4,44%	
P3-2	19,1	6,77	1115	25	2,3	5,22	0,566	1,04	35	7,50	1,41	ND	2,00	1,69	1,25	0,47	0,47	0,121	0,102	1,19	0,24	-2,06%	
P3-3	19,2	6,82	1622	41	3,7	8,41	0,976	1,40	43	8,71	1,54	ND	5,32	2,73	1,54	0,41	0,38	0,298	0,288	4,32	3,71	-3,29%	
P4-1	18,3	7,00	812	30	2,8	4,08	0,347	0,72	71	6,59	0,98	ND	0,85	5,05	3,29	0,45	0,43	0,036	0,026	1,40	0,16	3,96%	
P4-2	17,7	6,93	819	25	2,3	3,89	0,325	0,70	71	6,60	0,91	ND	0,71	5,79	4,80	0,43	0,43	0,046	0,035	1,62	0,24	2,99%	
P4-3	18,0	6,76	1543	41	3,7	7,68	0,922	1,10	53	7,85	1,32	ND	5,04	4,28	2,80	0,31	0,28	0,103	0,080	16,53	13,34	-4,75%	
P5-1																							
P5-2	16,7	6,92	1355	28	2,7	6,92	0,283	0,58	5	8,68	1,04	ND	2,82	1,73	1,18	0,65	0,61	0,751	0,711	7,45	5,92	-2,43%	
P5-3	15,3	6,96	1383	28	2,8	7,02	0,280	0,57	2	8,64	1,02	ND	3,06	1,17	0,96	0,71	0,64	0,840	0,764	8,32	6,39	-3,93%	
P6-1																							
P6-2	20,1	6,45	1138	31	2,8	5,82	0,278	0,95	20	7,37	1,64	ND	2,02	2,58	1,03	0,69	0,65	0,260	0,160	9,28	8,26	0,89%	
P6-3	17,6	6,57	1349	20	1,9	7,05	0,334	0,98	18	7,91	1,55	ND	3,23	29,24	23,84	0,72	0,69	0,150	0,114	10,37	8,88	-0,97%	
P7-1																							
P7-2	16,9	6,55	924	25	2,4	4,68	0,347	0,77	35	8,54	1,26	ND	0,31	17,55	14,72	0,46	0,45	0,254	0,209	ND	ND	4,12%	
P7-3	15,3	6,64	1073	18	1,8	5,24	0,315	0,83	52	10,39	1,27	ND	0,12	43,03	38,75	0,77	0,74	0,960	0,070	1,21	1,29	0,77%	
amont	19,4	8,11	750	122	11,1	3,36	0,243	0,62	91	4,88	1,20	1,06	0,35	1,46	1,07	0,26	0,26	0,001	0,001	ND	ND	0,98%	
inter	18,2	7,58	765	87	8,1	3,54	0,246	0,60	86	5,24	1,19	0,86	0,41	1,35	0,80	0,28	0,28	0,006	0,003	ND	ND	1,80%	
aval	19,4	7,88	760	95	8,7	3,45	0,236	0,62	84	5,20	1,13	0,90	0,38	1,59	1,08	0,31	0,31	0,004	0,001	ND	ND	1,08%	

## Campagne de prélèvement du 29/08/00

	T	pH	cond.	O <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> tot.	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> dis.	Si <sub>tot.</sub>	Si <sub>dis.</sub>	Fe <sub>tot.</sub>	Fe <sub>dis.</sub>	Mn <sub>tot.</sub>	Mn <sub>dis.</sub>	balance ionique	
P1-1	20,9	6,41	775	29	2,5	3,66	0,208	0,42	456	5,89	0,78	ND	0,93	24,96	11,26	0,38	0,35	0,111	0,066	1,21	0,98	0,96%	
P1-2	20,5	6,48	1034	45	4,0	5,31	0,310	0,56	245	9,20	1,40	ND	0,84	14,34	12,10	0,47	0,50	0,272	0,340	3,74	5,00	-1,93%	
P1-3	18,7	6,55	1311	27	2,5	6,27	0,368	0,74	116	11,01	1,60	ND	0,99	20,65	19,14	0,63	0,63	0,527	0,493	9,66	8,88	-3,19%	
P2-1																							
P2-2	18,7	6,66	1443	29	2,6	6,90	1,411	1,15	146	8,31	1,69	ND	4,11	4,64	3,69	0,27	0,25	0,008	0,006	ND	ND	-1,67%	
P2-3	17,3	6,66	1622	31	2,9	7,76	1,698	1,23	169	8,60	1,61	ND	5,47	4,24	3,44	0,32	0,31	0,018	0,016	ND	ND	-4,03%	
P3-1																							
P3-2	20,4	6,64	914	35	3,1	4,26	0,437	0,91	44	6,56	1,31	ND	1,04	4,09	2,84	0,43	0,42	0,125	0,101	ND	ND	3,92%	
P3-3	18,4	6,68	1401	40	3,5	6,57	0,817	1,29	46	8,30	1,59	ND	3,46	6,44	3,28	0,48	0,46	0,303	0,272	3,11	4,16	-4,25%	
P4-1	20,4	6,76	798	36	3,1	3,73	0,314	0,71	82	6,22	1,13	ND	0,65	6,05	4,31	0,40	0,39	0,031	0,022	ND	ND	2,63%	
P4-2	18,6	6,79	869	33	3,0	4,09	0,342	0,77	73	7,02	1,20	ND	0,71	3,98	4,03	0,37	0,38	0,031	0,031	1,56	2,46	0,69%	
P4-3	19,2	6,62	2240	31	2,8	13,58	1,865	1,50	86	10,34	1,36	ND	10,02	19,22	12,38	0,41	0,37	0,091	0,088	20,45	19,09	2,29%	
P5-1																							
P5-2	19,1	6,79	1406	31	2,9	7,61	0,273	0,63	2	9,55	0,97	ND	2,92	2,60	1,27	0,58	0,55	0,696	0,628	6,00	6,62	0,23%	
P5-3	18,2	6,81	1447	28	2,5	7,78	0,283	0,62	1	9,39	1,11	ND	3,06	1,65	1,24	0,63	0,60	0,785	0,703	6,45	6,93	0,76%	
P6-1																							
P6-2	18,4	6,54	983	33	3,1	4,76	0,215	0,86	27	6,52	1,65	ND	1,18	4,56	2,00	0,59	0,53	0,341	0,232	3,45	3,54	2,87%	
P6-3	16,5	6,70	1233	30	2,8	6,59	0,300	0,92	17	9,51	1,49	ND	1,70	38,88	35,37	0,71	0,69	0,122	0,099	14,45	14,51	2,18%	
P7-1	17,7	6,33	937	28	2,6	4,66	0,287	0,81	28	8,53	1,32	ND	0,21	21,11	15,83	0,46	0,43	0,261	0,215	ND	ND	4,40%	
P7-2	17,1	6,38	938	24	2,3	4,59	0,279	0,81	29	8,56	1,21	ND	0,17	23,05	20,55	0,46	0,45	0,272	0,248	ND	ND	4,51%	
P7-3	15,9	6,40	1005	24	2,4	5,06	0,299	0,91	39	9,23	1,31	ND	0,34	32,77	28,86	0,57	0,57	0,255	0,227	ND	ND	3,90%	
amont	19,3	7,75	740	110	10,2	3,37	0,231	0,77	93	4,84	1,12	1,21	0,32	2,41	1,41	0,28	0,27	0,004	0,001	ND	ND	3,22%	
inter	17,3	7,45	754	84	8,1	3,60	0,236	0,76	80	5,24	1,11	0,91	0,36	1,65	1,06	0,29	0,29	0,010	0,001	ND	ND	6,46%	
aval	15,4	7,42	745	84	8,4	3,37	0,230	0,79	83	5,07	1,08	0,97	0,35	1,72	1,16	0,34	0,34	0,005	0,000	ND	ND	3,19%	

## Campagne de prélèvement du 19/09/00

	T	pH	cond.	O <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> tot.	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> dis.	Si <sub>tot.</sub>	Si <sub>dis.</sub>	Fe <sub>tot.</sub>	Fe <sub>dis.</sub>	Mn <sub>tot.</sub>	Mn <sub>dis.</sub>	balance ionique	
P1-1	16,8	6,73	1115	43	4,1	5,63	0,302	0,85	89	12,07	1,80	ND	0,40	4,07	2,03	0,62	0,55	0,096	0,076	5,71	5,36	-13,59%	
P1-2	17,5	6,72	1206	35	3,3	6,17	0,327	0,87	84	11,22	1,83	ND	0,25	6,34	3,87	0,68	0,59	0,150	0,133	6,91	6,53	2,89%	
P1-3	16,8	6,63	1433	30	2,9	7,53	0,372	0,85	68	12,67	1,38	ND	1,18	16,52	13,19	0,69	0,66	0,290	0,260	10,76	11,42	1,88%	
P2-1																							
P2-2	15,6		1364	46	4,5	6,07	1,218	1,14	117	7,99	1,40	ND	3,13	1,73	1,36	0,26	0,26	0,022	0,004	0,54	0,69	1,16%	
P2-3	15,2		1547	39	3,8	6,51	1,392	1,12	132	8,13	1,56	ND	3,65	1,78	1,23	0,28	0,26	0,019	0,010	1,50	0,80	0,39%	
P3-1																							
P3-2	15,2		927	27	2,6	4,32	0,449	0,90	37	6,82	1,48	ND	3,03	1,07	1,24	0,44	0,44	0,107	0,087	1,86	1,54	4,34%	
P3-3	14,8		1350	19	1,9	6,51	0,785	1,25	38	8,33	1,27	ND	0,97	4,26	3,06	0,48	0,47	0,268	0,240	4,99	5,05	0,05%	
P4-1	15,3		808	30	2,9	3,81	0,320	0,73	83	6,21	1,14	ND	0,72	2,72	2,43	0,27	0,28	0,006	0,003	0,42	0,05	3,17%	
P4-2	15,6		882	22	2,2	4,18	0,358	0,78	72	6,80	1,20	ND	0,87	2,26	1,71	0,26	0,27	0,025	0,023	3,79	4,09	1,91%	
P4-3	14,8		1965	23	2,3	10,37	1,295	1,36	70	9,31	1,33	ND	7,41	10,41	7,73	0,34	0,34	0,080	0,067	22,41	21,74	-2,79%	
P5-1																							
P5-2	15,5	6,75	1237	38	3,7	6,81	0,222	0,66	2	10,13	0,97	ND	1,65	2,17	1,03	0,53	0,50	0,546	0,381	4,59	5,68	2,24%	
P5-3	14,1	6,83	1513	29	2,9	7,91	0,285	0,68	2	9,74	1,00	ND	3,03	1,90	1,49	0,65	0,59	0,779	0,700	8,15	8,27	1,60%	
P6-1																							
P6-2	16,7	6,72	1072	43	4,1	5,06	0,238	0,89	29	8,10	1,43	ND	0,86	14,91	4,04	0,59	0,50	0,499	0,385	7,29	6,98	2,32%	
P6-3	15,0	6,77	1421	31	3,1	7,22	0,329	1,27	12	6,58	2,88	ND	3,02	14,25	11,36	0,61	0,60	0,135	0,119	8,15	8,38	5,52%	
P7-1	16,1	6,41	958	31	3,1	4,61	0,301	0,83	28	8,50	1,27	ND	0,16	16,74	12,47	0,46	0,42	0,236	0,201	1,29	1,25	5,68%	
P7-2	15,5	6,45	978	30	2,9	4,68	0,301	0,83	29	8,75	1,31	ND	0,15	22,52	21,15	0,48	0,44	0,268	0,250	1,41	1,46	4,35%	
P7-3	14,6	6,49	1029	33	3,3	4,92	0,301	0,82	41	9,44	1,34	ND	0,11	39,95	33,84	0,69	0,57	0,271	0,250	2,27	2,55	2,72%	
amont	15,0		714	94	9,3	3,24	0,235	0,54	110	4,57	1,11	1,14	0,33	2,05	1,44	0,24	0,24	0,003	0,001	ND	ND	1,59%	
inter	15,0	7,18	745	73	7,2	3,41	0,243	0,57	90	4,98	1,11	0,93	0,36	1,86	0,99	0,27	0,26	0,011	0,001	ND	ND	2,87%	
aval	15,3	7,54	743	91	8,9	3,30	0,242	0,62	90	4,88	1,11	1,02	0,33	2,23	1,22	0,32	0,32	0,005	ND	ND	ND	1,61%	

## Campagne de prélèvement du 17/10/00

	T	pH	cond.	O <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> tot.	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> dis.	Si <sub>tot.</sub>	Si <sub>dis.</sub>	Fe <sub>tot.</sub>	Fe <sub>dis.</sub>	Mn <sub>tot.</sub>	Mn <sub>dis.</sub>	balance ionique
P1-1	17,5	6,65	1224	30	2,8	6,50	0,396	0,65	268	11,08	1,56	0,01	0,62	11,16	2,46	0,68	0,62	0,104	0,045	12,53	12,34	5,73%
P1-2	17,4	6,69	1244	28	2,7	6,38	0,390	0,65	273	11,58	1,54	ND	0,41	18,16	11,83	0,69	0,64	0,218	0,177	13,52	13,97	3,68%
P1-3	17,2	6,57	1376	28	2,7	7,00	0,382	0,72	115	12,10	1,38	ND	0,84	39,59	32,77	0,71	0,67	0,508	0,484	11,53	11,58	2,86%
P2-1	15,1	7,08	1104	53	5,3	5,31	0,727	0,93	139	7,11	1,38	0,12	1,95	2,34	2,10	0,30	0,29	0,001	ND	ND	ND	4,93%
P2-2	15,2	6,90	1235	30	3,0	6,02	1,000	1,06	87	7,83	1,48	0,10	2,71	1,45	1,14	0,28	0,26	0,004	0,003	ND	ND	2,38%
P2-3	15,0	6,79	1396	28	2,9	6,58	1,247	1,11	121	8,07	1,39	ND	3,59	1,18	1,00	0,28	0,27	0,009	0,009	0,25	0,71	1,46%
P3-1	17,6	6,76	941	39	3,7	4,58	0,425	0,82	45	6,55	1,18	0,11	1,14	1,95	1,43	0,53	0,50	0,066	0,068	0,32	0,92	7,19%
P3-2	16,7	6,83	1033	53	4,	4,92	0,495	0,94	31	7,31	1,12	0,02	1,37	1,60	1,28	0,45	0,44	0,181	0,153	1,74	1,91	5,31%
P3-3	14,8	6,76	1332	28	2,8	6,78	0,780	1,25	37	8,60	1,35	ND	3,01	3,85	3,06	0,49	0,48	0,276	0,273	4,22	4,73	2,70%
P4-1	15,1	7,05	839	43	4,3	4,27	0,348	0,74	57	6,55	1,01	0,05	0,90	1,76	1,17	0,41	0,40	0,012	0,006	ND	ND	6,41%
P4-2	15,4	6,97	842	35	3,5	4,13	0,345	0,73	57	6,50	1,10	0,06	0,84	1,66	1,14	0,39	0,38	0,010	0,005	0,38	0,39	4,16%
P4-3	14,6	6,79	1593	36	3,7	7,81	0,912	1,14	45	8,30	1,25	ND	4,61	5,93	3,70	0,32	0,31	0,078	0,071	21,56	19,10	-0,75%
P5-1	14,2	6,77	1199	34	3,6	6,62	0,251	0,59	1	9,90	1,03	0,27	1,42	1,20	0,87	0,42	0,42	0,163	0,143	1,64	1,92	2,06%
P5-2	15,0	6,82	1423	33	3,3	7,64	0,276	0,62	1	9,37	0,95	ND	3,03	1,76	1,00	0,59	0,59	0,731	0,698	8,83	9,03	0,44%
P5-3	14,5	6,84	1471	30	3,1	7,67	0,300	0,64	2	9,38	0,89	ND	3,32	1,70	1,42	0,64	0,62	0,768	0,765	9,46	9,90	-1,96%
P6-1	12,9	6,64	1087	27	2,9	5,35	0,246	1,28	9	6,04	2,27	ND	1,85	1,78	1,00	0,63	0,61	0,065	0,034	2,91	3,23	3,85%
P6-2	13,8	6,74	1091	30	3,1	5,35	0,246	1,27	10	6,21	2,21	ND	1,82	1,46	0,93	0,62	0,61	0,074	0,042	3,28	3,45	3,36%
P6-3	14,6	6,86	1830	30	3,0	9,06	0,397	1,90	4	4,97	5,09	ND	5,50	1,61	0,95	0,62	0,61	0,072	0,046	4,54	4,87	-1,16%
P7-1	11,8	6,35	1014	23	2,5	4,97	0,331	1,00	21	8,62	1,69	ND	0,42	7,96	4,10	0,47	0,45	0,167	0,143	0,63	0,83	4,16%
P7-2	11,9	6,46	1005	22	2,5	4,88	0,298	1,06	21	8,62	1,54	ND	0,45	22,87	4,13	0,48	0,47	0,220	0,097	0,63	0,72	3,36%
P7-3	12,1	6,57	1016	27	3,0	5,20	0,310	1,11	19	8,86	1,67	ND	0,55	17,41	2,74	0,49	0,47	0,173	0,068	0,83	1,05	4,36%
amont	13,6	7,77	852	101	10,5	3,95	0,304	0,74	105	5,51	1,27	0,93	0,70	2,65	1,89	0,29	0,29	0,005	0,001	ND	ND	2,63%
inter	12,5	7,30	876	71	7,6	4,13	0,310	0,74	88	6,13	1,26	0,66	0,74	1,71	0,97	0,33	0,33	0,014	0,002	0,32	0,39	1,85%
aval	10,6	7,37	861	88	9,8	3,86	0,294	0,74	97	5,98	1,25	0,71	0,69	2,29	1,39	0,39	0,38	0,010	ND	ND	ND	-1,89%

## Campagne de prélèvement du 30/10/00

	T	pH	cond.	O <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> tot.	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> dis.	Si <sub>tot.</sub>	Si <sub>dis.</sub>	Fe <sub>tot.</sub>	Fe <sub>dis.</sub>	Mn <sub>tot.</sub>	Mn <sub>dis.</sub>	balance ionique
P1-1	13,7	6,46	1000	58	5,9	6,07	0,361	0,66	166	10,79	1,59	0,05	0,48	20,20	13,11	0,55	0,60	0,169	0,178	9,94	13,76	2,20%
P1-2	13,9	6,52	1284	31	3,2	6,48	0,391	0,74	167	11,95	1,69	ND	0,44	21,22	17,80	0,67	0,67	0,231	0,228	15,00	15,86	0,88%
P1-3	14,0	6,57	1346	52	5,5	6,90	0,405	0,75	124	12,34	1,64	ND	0,62	25,33	20,31	0,69	0,68	0,283	0,278	14,24	14,98	1,72%
P2-1	12,8	7,09	1160	44	4,6	5,50	0,778	1,02	79	7,42	1,67	0,18	1,93	1,99	2,00	0,30	0,29	0,003	0,001	ND	ND	3,92%
P2-2	12,7	7,06	1307	45	4,7	6,15	1,007	1,12	74	8,04	1,72	0,09	2,72	1,27	1,09	0,28	0,28	0,004	0,002	ND	ND	1,42%
P2-3	12,0	6,90	1414	34	3,6	6,72	1,260	1,14	123	8,49	1,46	ND	3,65	5,91	9,38	0,32	0,32	0,017	0,016	1,15	0,83	-0,16%
P3-1	11,9	6,82	836	67	7,2	3,20	0,292	0,47	72	6,07	1,07	0,10	1,24	2,71	2,88	0,47	0,43	0,046	0,037	ND	ND	-25,44%
P3-2	12,2	6,62	1114	28	2,9	5,23	0,555	1,00	27	7,72	1,18	ND	1,69	1,61	1,40	0,43	0,43	0,205	0,182	2,30	2,35	2,55%
P3-3	12,6	6,65	1565	28	3,0	8,39	1,061	1,56	49	9,79	1,49	ND	4,73	7,26	7,09	0,55	0,56	0,328	0,381	6,12	7,85	-1,11%
P4-1	12,2	7,17	608	89	9,5	3,02	0,226	0,58	35	3,91	0,75	0,25	0,83	4,50	1,88	0,47	0,43	0,027	0,011	ND	ND	7,86%
P4-2	12,2	6,92	765	52	5,6	3,69	0,293	0,67	54	5,58	0,94	0,13	0,78	2,58	1,35	0,40	0,40	0,014	0,006	ND	ND	5,68%
P4-3	12,5	6,62	1186	33	3,5	6,26	0,668	0,97	39	7,73	1,20	ND	2,88	3,67	2,96	0,31	0,31	0,081	0,075	18,48	19,08	1,18%
P5-1	13,3	6,98	1173	68	6,9	6,57	0,242	0,60	2	9,50	1,06	ND	1,66	1,42	1,13	0,48	0,48	0,260	0,315	5,10	6,40	2,46%
P5-2	13,4	6,95	1295	35	3,5	6,87	0,248	0,58	1	9,23	0,99	ND	2,32	1,67	0,99	0,57	0,56	0,660	0,573	7,78	8,64	-0,29%
P5-3	13,4	6,92	1352	37	3,9	7,15	0,316	0,65	ND	9,00	1,01	ND	2,78	1,99	1,51	0,68	0,68	0,702	0,693	9,31	10,10	0,08%
P6-1	13,3	7,02	1509	50	5,2	7,45	0,350	2,07	2	8,34	3,39	ND	2,91	1,46	1,18	0,78	0,78	0,009	0,005	8,42	7,63	0,69%
P6-2	13,1	7,02	1472	49	5,0	7,50	0,347	2,01	2	8,37	3,29	ND	2,80	1,61	1,09	0,78	0,77	0,045	0,017	8,93	8,64	2,55%
P6-3	13,0	7,00	1576	34	3,5	8,30	0,378	1,58	6	6,72	3,59	ND	4,22	2,93	1,93	0,66	0,65	0,171	0,136	10,08	10,32	1,02%
P7-1	12,9	6,41	966	26	2,7	4,76	0,294	0,88	24	8,75	1,40	ND	0,14	26,33	23,66	0,51	0,50	0,311	0,301	2,04	1,91	5,43%
P7-2	13,0	6,48	973	33	3,5	4,73	0,292	0,87	25	8,75	1,41	ND	0,14	27,04	24,66	0,50	0,49	0,301	0,303	1,78	1,80	4,67%
P7-3	13,0	6,41	966	32	3,3	4,85	0,289	0,87	25	8,77	1,42	ND	0,14	28,41	24,00	0,51	0,50	0,313	0,298	1,91	1,80	6,49%
amont	11,9	8,01	751	100	10,7	3,56	0,285	0,61	101	4,84	1,15	0,88	0,62	7,49	2,33	0,32	0,27	0,017	ND	ND	ND	3,52%
inter	12,4	7,62	865	85	9,0	4,27	0,305	0,71	76	6,01	1,24	0,80	0,70	1,73	1,05	0,31	0,31	0,017	0,003	ND	ND	5,01%
aval	12,5	7,45	845	96	9,8	4,05	0,285	0,70	82	5,69	1,22	0,89	0,62	2,10	1,21	0,35	0,34	0,007	ND	ND	ND	4,45%

## Campagne de prélèvement du 13/11/00

	T	pH	cond.	O <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> tot.	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> dis.	Si <sub>tot.</sub>	Si <sub>dis.</sub>	Fe <sub>tot.</sub>	Fe <sub>dis.</sub>	Mn <sub>tot.</sub>	Mn <sub>dis.</sub>	balance ionique
P1-1	14,0	6,66	1367	27	2,8	7,25	0,418	0,78	98	11,13	1,81	0,04	1,51	3,60	1,68	0,60	0,57	0,024	0,007	9,44	9,76	1,33%
P1-2	14,3	6,74	1369	26	2,6	7,25	0,416	0,79	99	11,25	1,83	0,05	1,51	3,55	1,50	0,60	0,58	0,025	0,007	10,43	10,10	0,44%
P1-3	13,1	6,90	1369	28	2,9	7,08	0,419	0,81	98	11,22	1,85	0,04	1,51	3,60	1,47	0,59	0,57	0,026	0,006	10,05	10,24	-1,40%
P2-1	12,3	6,99	1286	39	3,1	6,10	0,921	1,12	29	8,22	1,74	0,33	2,47	1,33	1,16	0,33	0,32	0,001	0,001	ND	ND	-0,26%
P2-2	12,3	6,98	1300	28	2,9	6,07	0,928	1,12	27	8,28	1,76	0,33	2,39	1,33	0,95	0,32	0,32	0,001	ND	ND	ND	-0,05%
P2-3	12,6	6,84	1379	29	3,0	6,34	1,179	1,12	97	8,40	1,53	0,05	3,43	1,99	1,65	0,30	0,30	0,006	0,002	0,51	0,34	-3,53%
P3-1	12,7	6,71	1024	31	3,2	4,20	0,396	0,74	40	6,00	1,10	0,15	1,38	1,29	1,23	0,52	0,51	0,014	0,001	0,77	ND	-0,39%
P3-2	12,7	6,69	1235	26	2,8	5,83	0,640	1,09	31	8,28	1,27	ND	2,39	1,08	1,00	0,44	0,44	0,181	0,153	2,80	2,81	-1,90%
P3-3	11,9	6,89	1469	25	2,6	6,56	0,773	1,23	32	8,93	1,35	ND	3,10	1,90	1,80	0,46	0,46	0,278	0,272	3,44	3,60	-3,41%
P4-1	11,6	6,97	834	34	3,4	4,02	0,349	0,74	49	6,48	1,09	0,06	0,94	1,47	1,19	0,41	0,40	0,006	0,005	ND	ND	0,18%
P4-2	11,9	6,96	834	31	3,4	3,96	0,336	0,73	50	6,42	1,09	0,07	0,86	1,36	1,08	0,40	0,37	0,005	0,003	ND	ND	0,77%
P4-3	12,3	6,76	1551	22	2,4	7,85	0,986	1,13	44	8,36	1,24	ND	5,29	3,88	3,09	0,31	0,30	0,082	0,078	18,99	1,873	-6,84%
P5-1	12,6	6,81	1043	36	3,8	5,83	0,300	0,53	1	8,57	1,04	0,08	1,32	1,18	1,03	0,43	0,433	0,047	0,003	4,83	2,94	3,67%
P5-2	12,9	6,84	1088	31	3,3	6,00	0,226	0,53	ND	8,69	1,02	0,07	1,53	1,01	0,93	0,45	0,45	0,102	0,005	4,44	3,62	1,10%
P5-3	12,7	6,81	1117	33	3,4	6,04	0,255	0,57	ND	8,76	1,02	0,05	1,76	1,24	0,92	0,49	0,49	0,255	0,032	5,60	5,20	-1,43%
P6-1	11,7	6,71	1165	26	2,8	5,74	0,271	1,08	19	9,21	1,62	ND	1,10	2,30	1,51	0,63	0,62	0,335	0,257	10,24	9,27	0,70%
P6-2	12,0	6,74	1151	23	2,4	5,86	0,269	1,06	18	9,24	1,62	ND	1,10	2,43	1,40	0,63	0,63	0,338	0,285	9,46	9,60	2,09%
P6-3	12,0	6,78	1153	27	2,8	5,89	0,272	1,07	19	9,25	1,61	ND	1,10	2,29	1,34	0,620	0,61	0,319	0,279	9,33	9,49	2,66%
P7-1	11,7	6,38	915	28	3,0	4,48	0,284	0,83	30	8,44	1,18	ND	0,15	20,09	13,38	0,59	0,58	0,212	0,196	2,13	1,92	4,61%
P7-2	11,9	6,49	917	32	3,4	4,54	0,289	0,83	31	8,65	1,22	ND	0,16	20,63	14,52	0,59	0,57	0,214	0,194	2,00	1,81	3,18%
P7-3	12,2	6,48	920	24	2,6	4,57	0,288	0,83	31	8,67	1,23	ND	0,15	24,43	14,81	0,58	0,57	0,231	0,202	2,00	1,81	3,63%
amont	12,1	7,63	862	90	9,5	4,03	0,333	0,79	119	5,55	1,37	0,88	0,74	4,63	2,52	0,32	0,32	0,010	0,003	ND	ND	3,75%
inter	11,3	7,41	850	75	8,1	4,11	0,314	0,73	105	5,70	1,28	0,75	0,75	4,00	1,49	0,35	0,34	0,017	0,002	ND	ND	4,79%
aval	10,7	7,38	841	89	9,7	4,02	0,305	0,75	120	5,52	1,29	0,78	0,71	6,46	2,40	0,37	0,35	0,020	0,001	ND	ND	5,51%

## Campagne de prélèvement du 27/11/00

	T	pH	cond.	O2(%)	O2mg.L <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> tot.	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> dis.	Si <sub>tot.</sub>	Si <sub>dis.</sub>	Fe <sub>tot.</sub>	Fe <sub>dis.</sub>	Mn <sub>tot.</sub>	Mn <sub>dis.</sub>	balance ionique
P1-1	12,7	6,93	1315	23	2,5	7,03	0,400	0,79	89	10,99	1,66	0,12	1,45	3,85	1,33	0,55	0,54	0,059	0,003	7,65	7,32	0,44%
P1-2	13,0	7,05	1312	24	2,5	7,19	0,406	0,79	90	11,05	1,66	0,12	1,46	2,27	1,18	0,55	0,55	0,031	0,003	7,65	7,54	2,03%
P1-3	13,6	6,90	1313	20	2,1	7,13	0,404	0,79	90	11,15	1,67	0,12	1,46	1,98	1,15	0,56	0,53	0,025	0,002	7,52	7,65	0,56%
P2-1	12,5	7,12	1288	25	2,7	6,20	0,906	1,11	27	8,41	1,72	0,28	2,39	1,59	0,92	0,38	0,32	0,004	0,002	ND	ND	1,04%
P2-2	12,5	7,12	1279	21	2,2	6,18	0,932	1,12	25	8,41	1,73	0,28	2,39	1,73	0,82	0,38	0,34	0,005	0,002	ND	ND	1,11%
P2-3	12,8	7,09	1329	29	3,0	6,40	1,059	1,10	53	8,47	1,69	0,19	2,88	1,56	0,82	0,33	0,30	0,004	0,002	ND	ND	-0,24%
P3-1	11,5	6,88	1050	26	3,1	4,87	0,431	0,79	44	6,49	1,06	0,18	1,64	1,52	1,01	0,51	0,55	0,007	0,003	ND	ND	3,79%
P3-2	11,7	7,04	1395	22	2,4	6,94	0,752	1,19	29	8,69	1,35	ND	3,30	1,44	0,92	0,48	0,45	0,209	0,175	4,00	3,57	-0,22%
P3-3	11,9	6,86	1445	23	2,5	7,21	0,792	1,24	27	8,94	1,37	ND	3,59	1,59	1,31	0,50	0,48	0,291	0,282	3,87	3,90	-1,26%
P4-1	12,2	7,12	759	30	3,2	3,82	0,307	0,68	42	5,77	0,86	0,28	0,80	1,86	1,39	0,44	0,44	0,013	0,008	ND	ND	5,33%
P4-2	12,3	7,06	759	27	2,9	3,79	0,299	0,66	44	5,77	0,86	0,27	0,76	1,95	1,21	0,42	0,43	0,011	0,004	ND	ND	5,34%
P4-3	12,4	7,00	1235	31	3,3	7,50	0,920	1,07	47	7,89	1,16	0,08	4,81	3,17	2,13	0,40	0,38	0,046	0,052	8,26	14,82	-4,32%
P5-1	11,2	7,11	969	29	3,2	5,38	0,201	0,49	1	8,58	1,02	0,11	0,93	1,06	0,93	0,45	0,43	0,035	0,006	2,58	2,23	0,72%
P5-2	11,4	7,05	981	23	2,5	5,32	0,198	0,48	ND	8,59	1,00	0,10	0,95	0,91	0,90	0,43	0,42	0,063	0,007	2,71	2,01	-0,64%
P5-3	11,5	7,04	983	27	3,0	5,44	0,197	0,48	ND	8,59	1,01	0,11	0,95	0,92	0,86	0,44	0,44	0,091	0,007	2,45	1,90	1,23%
P6-1	10,4	7,02	1361	30	3,4	6,72	0,329	1,37	21,1	10,44	2,30	ND	1,51	8,96	1,16	0,81	0,75	0,466	0,072	16,91	15,16	-1,73%
P6-2	10,7	7,24	1317	30	3,3	6,69	0,327	1,36	25	10,38	2,29	0,03	1,50	7,90	1,02	0,75	0,74	0,306	0,075	15,49	15,61	-1,81%
P6-3	10,8	7,10	1332	25	2,7	6,78	0,326	1,35	20	10,44	2,32	ND	1,54	7,68	1,00	0,80	0,75	0,358	0,078	16,35	16,10	-1,65%
P7-1	10,5	7,26	779	53	5,9	3,70	0,278	0,73	94	5,35	1,23	0,56	0,65	9,94	1,91	0,50	0,45	0,026	0,003	ND	ND	3,95%
P7-2	10,5	7,33	781	53	5,9	3,73	0,276	0,76	97	5,33	1,25	0,58	0,66	3,56	1,88	0,48	0,44	0,010	0,004	ND	ND	4,49%
P7-3	10,6	7,32	781	49	5,5	3,73	0,275	0,75	98	5,38	1,25	0,58	0,66	10,48	1,87	0,49	0,46	0,037	0,002	ND	ND	3,77%
amont	11,1	7,57	816	87	9,6	3,80	0,319	0,75	118	5,27	1,26	0,87	0,71	7,95	3,05	0,37	0,35	0,018	0,002	ND	ND	3,20%
inter	10,4	7,53	837	72	8,1	4,11	0,325	0,75	97	5,62	1,25	0,77	0,77	4,15	1,71	0,41	0,38	0,018	0,003	ND	ND	5,68%
aval	11,6	7,49	828	84	9,1	3,98	0,306	0,73	106	5,53	1,24	0,75	0,71	6,84	2,20	0,41	0,39	0,020	0,003	ND	ND	5,10%

## Campagne de prélèvement du 11/12/00

	T	pH	cond.	O <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> tot.	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> dis.	Si <sub>tot.</sub>	Si <sub>dis.</sub>	Fe <sub>tot.</sub>	Fe <sub>dis.</sub>	Mn <sub>tot.</sub>	Mn <sub>dis.</sub>	balance ionique
P1-1	13,2	6,67	1189	24	2,5	6,11	0,346	0,70	78	10,78	1,44	ND	0,66	6,83	2,06	0,53	0,50	0,418	0,281	9,08	8,97	1,10%
P1-2	13,1	6,74	1191	25	2,7	6,21	0,351	0,69	76	10,54	1,46	ND	0,66	5,95	1,98	0,53	0,53	0,388	0,285	8,96	8,97	4,17%
P1-3	13,0	6,76	1188	24	2,6	6,14	0,352	0,70	76	10,71	1,45	ND	0,66	6,99	1,93	0,52	0,48	0,406	0,291	8,96	9,08	2,05%
P2-1	13,2	7,16	1294	37	3,9	6,30	0,927	1,12	29	8,25	1,89	0,68	2,56	1,51	1,21	0,34	0,32	0,004	0,003	ND	ND	-2,14%
P2-2	13,2	7,13	1290	27	2,9	6,23	0,934	1,12	26	8,26	1,66	0,29	2,42	1,39	1,07	0,33	0,31	0,004	0,001	ND	ND	2,78%
P2-3	13,1	7,14	1290	30	3,2	6,16	0,925	1,12	26	8,45	1,65	0,28	2,42	2,01	1,06	0,33	0,33	0,003	0,001	ND	ND	0,63%
P3-1	12,0	6,81	931	28	3,1	4,15	0,352	0,62	51	5,90	0,84	0,21	1,14	1,79	1,46	0,54	0,54	0,006	0,002	ND	ND	4,71%
P3-2	12,5	6,79	1510	31	3,3	7,46	0,820	1,28	29	8,57	1,36	ND	3,87	1,71	1,46	0,51	0,48	0,310	0,291	4,12	3,97	1,12%
P3-3	12,5	6,84	1515	33	3,6	7,40	0,834	1,29	31	8,63	1,38	ND	4,01	2,29	1,45	0,51	0,46	0,325	0,315	4,12	4,31	-1,35%
P4-1	12,6	7,08	851	35	3,7	4,15	0,353	0,71	129	6,02	1,14	0,29	1,01	1,81	1,51	0,39	0,36	0,006	0,006	ND	ND	3,88%
P4-2	12,7	7,08	851	39	4,2	4,08	0,351	0,69	127	6,06	1,11	0,28	0,95	2,51	1,42	0,36	0,36	0,004	0,004	ND	ND	3,45%
P4-3	12,6	6,97	1129	41	4,4	6,62	0,780	0,97	118	6,80	1,20	0,12	3,87	1,94	1,10	0,38	0,35	0,044	0,017	4,12	7,88	0,18%
P5-1	12,6	6,85	922	30	3,2	5,03	0,191	0,52	5	8,26	0,95	0,01	0,74	1,28	0,96	0,44	0,43	0,016	0,012	3,73	3,41	2,47%
P5-2	12,2	6,93	928	23	2,5	5,13	0,190	0,51	3	8,17	0,95	0,01	0,81	1,24	0,92	0,48	0,44	0,042	0,015	5,17	3,97	3,68%
P5-3	12,0	6,96	929	27	3,0	5,20	0,189	0,50	3	8,20	0,94	0,01	0,80	1,20	0,96	0,47	0,44	0,040	0,016	3,99	6,62	4,82%
P6-1	11,8	6,79	1089	25	2,7	5,59	0,282	1,01	34	9,38	1,40	0,02	1,09	4,78	1,22	0,60	0,59	0,149	0,007	9,63	7,70	-1,49%
P6-2	11,7	6,89	1074	27	3,0	5,53	0,285	0,98	34	9,39	1,40	0,03	0,69	4,67	1,10	0,58	0,55	0,130	0,013	8,71	0,16	3,58%
P6-3	11,7	6,90	1075	33	3,6	5,50	0,285	1,02	36	9,32	1,39	0,03	0,79	4,83	0,99	0,61	0,57	0,138	0,010	8,71	8,16	2,45%
P7-1	11,1	6,98	847	39	4,3	3,99	0,286	0,80	90	6,23	1,30	0,33	0,59	3,35	2,19	0,65	0,61	0,013	0,032	ND	ND	4,35%
P7-2	11,0	7,12	844	46	5,1	4,16	0,287	0,83	91	6,41	1,30	0,33	0,60	2,61	2,13	0,64	0,61	0,006	0,003	ND	ND	6,04%
P7-3	11,1	7,15	842	42	4,6	4,19	0,291	0,82	91	6,50	1,30	0,33	0,59	3,45	2,14	0,62	0,62	0,010	0,002	ND	ND	5,87%
amont	11,7	7,61	859	93	10,1	4,06	0,301	0,81	97	5,53	1,33	1,13	0,61	3,49	1,80	0,34	0,32	0,007	0,001	ND	ND	4,45%
inter	11,0	7,44	861	74	8,2	4,16	0,299	0,76	86	5,75	1,28	0,91	0,68	2,91	1,22	0,37	0,34	0,014	0,001	ND	ND	4,86%
aval	10,3	7,37	861	85	9,6	4,09	0,287	0,76	87	5,70	1,27	0,92	0,65	4,27	1,40	0,41	0,36	0,014	ND	ND	ND	4,38%

## Campagne de prélèvement du 22/12/00

	T	pH	cond.	O <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> tot.	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> dis.	Si <sub>tot.</sub>	Si <sub>dis.</sub>	Fe <sub>tot.</sub>	Fe <sub>dis.</sub>	Mn <sub>tot.</sub>	Mn <sub>dis.</sub>	balance ionique
P1-1	12,6	6,84	1260	33	3,5	6,62	0,366	0,71	85	11,30	1,45	ND	0,89	7,37	3,39	0,54	0,50	0,410	0,371	12,13	12,26	1,62%
P1-2	12,9	6,86	1269	32	3,4	6,58	0,376	0,73	87	11,42	1,44	ND	0,89	6,77	3,81	0,55	0,45	0,414	0,385	12,26	12,48	0,60%
P1-3	12,6	6,90	1269	32	3,3	6,65	0,372	0,72	88	11,46	1,46	ND	0,89	6,26	3,69	0,59	0,53	0,415	0,385	12,00	12,48	1,03%
P2-1	10,7	7,24	1309	40	4,4	6,47	0,976	1,16	39	8,62	1,72	0,09	2,79	2,19	1,18	0,33	0,29	0,005	0,002	ND	ND	0,50%
P2-2	10,9	7,21	1315	34	3,7	6,51	0,988	1,16	36	8,61	1,70	0,08	2,77	2,04	0,93	0,34	0,30	0,003	0,001	ND	ND	1,63%
P2-3	10,9	7,22	1317	39	4,3	6,51	0,993	1,16	37	8,63	1,70	0,08	2,80	2,07	0,73	0,36	0,34	0,004	0,001	ND	ND	1,20%
P3-1	11,4	6,67	1399	24	2,6	6,84	0,670	1,14	38	8,29	1,22	0,01	3,20	3,26	0,97	0,54	0,53	0,145	0,032	3,87	3,36	1,73%
P3-2	10,9	6,79	1508	29	3,2	7,71	0,841	1,31	30	8,85	1,37	ND	4,23	2,95	1,33	0,50	0,48	0,308	0,283	4,40	4,27	-1,28%
P3-3	11,1	6,82	1529	26	2,9	7,85	0,865	1,35	29	8,88	1,39	ND	4,34	4,91	1,38	0,52	0,47	0,320	0,305	4,53	4,27	-0,75%
P4-1	11,1	7,14	858	35	3,8	4,38	0,371	0,76	79	6,62	1,14	0,07	1,12	1,76	1,10	0,39	0,39	0,008	0,009	ND	ND	2,65%
P4-2	10,9	7,07	854	33	3,6	4,29	0,357	0,72	83	6,55	1,13	0,09	1,00	1,78	1,07	0,40	0,37	0,005	0,003	ND	ND	3,29%
P4-3	10,9	6,87	1761	33	3,7	8,77	1,119	1,18	85	7,81	1,25	0,02	6,54	1,87	1,10	0,37	0,35	0,143	0,072	18,24	15,02	-5,17%
P5-1	10,8	6,99	916	30	3,3	5,07	0,193	0,51	2	8,25	0,98	ND	0,77	1,26	1,05	0,46	0,41	0,021	0,005	5,47	5,24	2,46%
P5-2	12,3	6,93	918	36	3,8	5,00	0,192	0,52	2	8,35	0,98	ND	0,76	1,32	1,10	0,45	0,41	0,044	0,006	5,99	5,35	0,52%
P5-3	12,3	6,95	919	23	2,4	5,04	0,194	0,52	1	8,35	0,98	ND	0,77	1,17	1,16	0,44	0,42	0,036	0,011	5,34	5,35	1,09%
P6-1	9,8	6,84	1110	31	3,4	5,44	0,265	0,90	20	9,73	1,33	ND	0,71	13,89	2,41	0,52	0,53	0,569	0,427	9,95	9,15	-1,21%
P6-2	10,2	6,74	1099	28	3,1	5,51	0,266	0,90	22	9,67	1,32	0,02	0,71	10,96	2,77	0,55	0,48	0,528	0,445	9,29	9,04	0,35%
P6-3	10,3	6,80	1104	30	3,4	5,48	0,262	0,91	20	9,71	1,32	0,02	0,72	12,44	2,61	0,56	0,53	0,539	0,453	9,42	8,77	-0,61%
P7-1	9,1	6,83	888	32	3,8	4,49	0,306	0,85	64	7,59	1,35	0,05	0,48	3,32	2,55	0,73	0,73	0,013	0,009	1,26	0,75	5,44%
P7-2	9,3	6,94	887	36	4,1	4,49	0,312	0,85	63	7,79	1,36	0,05	0,48	3,78	2,33	0,71	0,69	0,019	0,006	1,86	1,37	3,45%
P7-3	9,5	6,95	886	32	3,6	4,54	0,313	0,86	64	7,81	1,41	0,05	0,48	3,36	2,38	0,73	0,74	0,015	0,005	1,46	1,01	3,84%
amont		7,93	829	94	10,6	4,05	0,282	0,78	88	5,54	1,32	1,23	0,57	2,81	1,95	0,34	0,33	0,005	0,001	ND	ND	3,22%
inter		7,64	885	77	8,6	4,43	0,321	0,78	76	6,06	1,30	0,88	0,87	2,46	1,61	0,36	0,37	0,016	0,004	0,33	0,42	3,72%
aval	8,0	7,73	862	88	10,4	4,13	0,289	0,78	89	5,61	1,32	1,10	0,65	3,32	1,84	0,33	0,29	0,006	ND	ND	ND	3,96%

## Campagne de prélèvement du 08/01/01

	T	pH	cond.	O2(%)	O2mg.L <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> tot.	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> dis.	Si <sub>tot.</sub>	Si <sub>dis.</sub>	Fe <sub>tot.</sub>	Fe <sub>dis.</sub>	Mn <sub>tot.</sub>	Mn <sub>dis.</sub>	balance ionique
P1-1	10,2	6,89	1250	28,6	3,2	6,23	0,356	0,68	81	10,79	1,33	0,05	0,81	7,12	1,34	0,54	0,53	0,142	0,008	10,06	9,08	1,03%
P1-2	10,4	7,11	1253	37,0	4,2	6,37	0,359	0,70	82	10,97	1,35	0,05	0,81	5,32	1,19	0,50	0,53	0,108	0,009	9,93	9,45	1,77%
P1-3	10,8	6,96	1258	32,4	3,6	6,33	0,356	0,70	80	11,15	1,35	0,05	0,81	5,50	1,12	0,53	0,52	0,107	0,009	9,93	9,37	-0,12%
P2-1	10,2	7,14	1386	33,4	3,7	6,33	0,945	1,12	28	8,30	1,57	0,36	2,72	2,30	1,11	0,37	0,35	0,004	ND	ND	ND	0,18%
P2-2	10,2	7,15	1388	33,7	3,8	6,40	0,948	1,12	26	8,32	1,57	0,35	2,73	2,02	0,91	0,39	0,32	0,003	ND	ND	ND	0,90%
P2-3	10,0	7,16	1396	33,1	3,8	6,30	0,957	1,11	25	8,38	1,57	0,36	2,72	2,02	1,03	0,37	0,33	0,003	ND	ND	ND	-0,64%
P3-1	9,4	7,05	876	45,4	5,2	3,55	0,270	0,50	79	5,04	0,81	0,50	0,78	3,74	2,23	0,48	0,46	0,010	ND	ND	ND	3,83%
P3-2	9,5	6,83	1536	30,5	3,1	7,17	0,776	1,23	37	7,90	1,31	0,04	3,92	2,80	1,59	0,50	0,45	0,212	0,134	4,15	3,87	0,40%
P3-3	10,0	6,92	1656	30,5	3,1	7,87	0,889	1,34	32	8,45	1,40	ND	4,63	2,31	1,65	0,52	0,51	0,291	0,265	4,42	4,60	-1,16%
P4-1	9,7	7,25	800	40,6	4,6	3,62	0,307	0,63	192	5,24	1,02	0,61	0,72	3,43	2,82	0,53	0,54	0,005	0,006	ND	ND	4,31%
P4-2	9,6	7,26	806	39,8	3,5	3,55	0,298	0,62	193	5,43	1,03	0,62	0,67	3,50	2,87	0,50	0,52	0,003	0,003	ND	ND	1,05%
P4-3	10,0	7,19	1108	45,2	5,2	6,36	0,785	0,94	138	6,50	1,15	0,37	3,80	3,20	2,30	0,48	0,44	0,031	0,022	3,68	7,43	-1,62%
P5-1	9,0	7,05	823	31,2	3,7	4,18	0,161	0,45	13	7,05	0,84	0,08	0,48	1,67	1,15	0,49	0,49	0,022	0,006	1,88	1,54	2,38%
P5-2	9,3	7,03	825	31,0	3,5	4,18	0,156	0,42	11	7,00	0,81	0,08	0,48	1,26	0,90	0,46	0,45	0,024	0,004	1,61	1,17	2,82%
P5-3	9,6	7,04	829	33,7	3,9	4,22	0,157	0,43	10	6,94	0,80	0,08	0,49	1,26	0,90	0,46	0,45	0,045	0,005	1,61	1,00	4,38%
P6-1	8,6	7,02	1525	35,4	4,2	7,66	0,408	1,26	32	14,53	1,84	0,04	0,54	10,96	1,16	0,99	0,97	0,168	0,073	30,96	29,02	-0,36%
P6-2	9,1	6,95	1554	27,4	3,2	7,85	0,405	1,27	29	14,75	1,86	0,03	0,54	12,17	1,17	1,05	0,97	0,203	0,067	32,03	29,98	0,50%
P6-3	9,2	6,86	1202	36,2	4,2	6,01	0,315	1,04	35	10,65	1,48	0,03	0,63	11,95	0,96	0,66	0,73	0,362	0,011	11,67	11,84	2,25%
P7-1	7,3	7,50	804	58,4	7,1	3,43	0,261	0,67	99	5,17	1,10	0,51	0,56	2,89	1,80	0,47	0,44	0,008	0,003	ND	ND	3,13%
P7-2	7,9	7,43	803	57,2	6,9	3,54	0,270	0,69	102	5,40	1,14	0,53	0,58	2,20	1,69	0,47	0,44	0,011	0,010	ND	ND	2,19%
P7-3	8,1	7,36	801	56,5	6,7	3,54	0,270	0,69	102	5,40	1,14	0,53	0,58	3,62	1,66	0,48	0,45	0,008	0,002	ND	ND	2,19%
amont	9,3	7,82	889	91,2	10,5	3,89	0,294	0,77	99	5,49	1,25	1,09	0,60	3,77	1,87	0,35	0,33	0,007	0,003	ND	ND	2,26%
inter	8,8	7,60	901	82,0	9,6	4,13	0,307	0,73	86	5,63	1,21	0,91	0,76	3,56	1,33	0,41	0,39	0,011	0,003	ND	ND	4,43%
aval	8,9	7,47	888	86,0	9,6	3,92	0,287	0,77	107	5,42	1,24	0,95	0,66	4,55	1,82	0,37	0,33	0,011	0,004	ND	ND	3,97%

## Campagne de prélèvement du 23/01/01

	T	pH	cond.	O2(%)	O2mg.L <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> tot.	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> dis.	Si <sub>tot.</sub>	Si <sub>dis.</sub>	Fe <sub>tot.</sub>	Fe <sub>dis.</sub>	Mn <sub>tot.</sub>	Mn <sub>dis.</sub>	balance ionique
P1-1	10,6	6,88	1166	31,0	3,4	6,19	0,350	0,68	41	10,65	1,34	0,03	0,72	2,41	1,24	0,58	0,51	0,036	0,008	7,26	6,40	2,50%
P1-2	10,7	6,84	1157	30,8	3,4	6,11	0,345	0,64	39	10,55	1,35	0,03	0,72	2,32	1,09	0,59	0,54	0,040	0,008	7,37	6,60	1,62%
P1-3	10,8	6,89	1161	31,2	3,4	6,25	0,366	0,70	39	10,66	1,34	0,02	0,73	2,60	1,19	0,57	0,53	0,053	0,008	7,58	6,92	3,58%
P2-1	10,4	7,17	1402	39,5	4,3	6,86	0,983	1,18	44	8,55	1,11	0,08	2,13	1,82	1,14	0,38	0,35	ND	ND	ND	ND	18,83%
P2-2	10,4	7,14	1400	39,4	4,4	6,84	1,000	1,20	41	8,51	1,66	0,12	3,25	2,05	1,00	0,40	0,34	ND	ND	ND	ND	0,78%
P2-3	10,5	7,19	1399	39,9	4,4	6,90	1,020	1,19	40	8,52	1,67	0,12	3,25	2,07	1,09	0,35	0,34	ND	ND	ND	ND	1,54%
P3-1	9,9	6,93	1423	50,1	5,5	6,44	0,665	1,08	44	7,80	1,19	0,03	2,96	1,60	1,19	0,55	0,57	0,042	0,002	1,48	0,53	2,60%
P3-2	10,0	6,90	1599	40,4	4,5	7,99	0,897	1,35	312	8,46	1,40	ND	4,64	2,72	1,37	0,50	0,44	0,326	0,283	3,16	3,46	0,08%
P3-3	10,0	6,91	1608	37,2	4,0	8,05	0,913	1,37	31	8,59	1,42	ND	4,80	2,68	1,54	0,51	0,45	0,348	0,332	3,37	3,04	-1,46%
P4-1	9,9	7,38	852	48,0	5,3	4,29	0,366	0,72	81	6,29	1,14	0,20	1,07	1,81	1,42	0,38	0,36	ND	ND	ND	2,72	3,45%
P4-2	9,9	7,21	859	39,2	4,4	4,22	0,357	0,69	84	6,21	1,13	0,21	0,97	1,77	1,31	0,41	0,36	0,002	0,002	ND	ND	4,51%
P4-3	10,1	7,08	1037	37,5	4,2	5,17	0,528	0,77	83	6,51	1,17	0,18	1,95	1,86	1,28	0,37	0,37	0,002	0,001	0,53	0,42	4,07%
P5-1	9,7	7,36	836	48,0	5,4	4,62	0,185	0,46	6	7,18	0,93	0,01	0,56	1,63	1,18	0,45	0,44	0,008	0,005	2,64	2,41	8,66%
P5-2	9,7	7,32	845	35,5	4,0	4,56	0,186	0,45	5	7,38	0,91	0,01	0,58	1,19	1,12	0,47	0,45	0,024	0,007	3,17	2,52	5,02%
P5-3	9,9	7,36	847	46,7	5,5	4,62	0,184	0,44	5	7,48	0,92	0,01	0,59	1,05	1,05	0,49	0,43	0,042	0,010	3,28	2,62	4,71%
P6-1	10,0	6,84	1393	34,7	4,0	7,41	0,404	1,21	38	13,80	1,74	0,16	0,45	15,93	1,30	1,03	0,85	0,125	0,032		20,15	1,65%
P6-2	9,9	6,89	1413	27,1	3,1	7,32	0,412	1,22	37	13,82	1,75	0,15	0,45	10,65	1,37	0,98	0,93	0,098	0,030	24,51	22,14	0,60%
P6-3	10,2	6,91	1475			7,70	0,447	1,39	38	13,78	1,76	0,15	0,46	16,85	1,32	1,06	0,91	0,167	0,005	25,57		6,48%
P7-1	9,4	7,18	787	62,0	7,0	3,50	0,267	0,63	94	5,22	1,17	0,54	0,49	4,30	1,78	0,50	0,46	0,007	ND	ND	ND	4,30%
P7-2	9,3	7,21	783	63,6	7,4	3,66	0,273	0,68	97	5,54	1,21	0,57	0,52	3,82	1,61	0,50	0,45	0,008	ND	ND	ND	3,32%
P7-3	9,2	7,23	783	58,2	6,7	3,66	0,275	0,66	100	5,45	1,21	0,57	0,51	3,90	1,64	0,45	0,46	0,009	ND	ND	ND	4,50%
amont	10,1	7,70	716	97,3	10,7	3,24	0,282	0,59	114	4,63	1,07	0,87	0,49	17,10	3,31	0,41	0,33	0,049	ND	ND	ND	2,58%
inter	9,6	7,71	798	93,4	10,4	3,76	0,280	0,64	92	5,25	1,16	0,93	0,58	7,64	2,08	0,41	0,35	0,016	ND	ND	ND	3,60%
aval	10,2	7,35	802	93,0	10,3	3,55	0,269	0,62	105	5,08	1,13	0,85	0,53	12,32	2,34	0,43	0,37	0,028	0,003	ND	ND	2,94%



**ANNEXE 7 : Analyses de la matière organique obtenues par la méthode de pyrolyse ROCK-EVAL des sédiments prélevés dans le marais.**

	Hauteur cm prélèvement		Tmax	TOC	HI	OICO	OI	MINC (%C)
P1-a	69-71	Silt tourb.	435	14,52	245	40	259	3,71
P1-b	121-123	Tourbe	336	33,92	235	41	204	2,52
P1-c	179-181	Arg.	441	2,32	127	61	241	3,56
P4-a	72-74	Arg.silteux	434	3,81	189	51	228	4,14
P4-b	114-116	Tourbe	434	11,13	198	42	207	1,12
P4-c	154-156	Argile	378	1,4	78	43	392	4,96
P6-a	20-30	Arg silteux	434	3,09	239	60	272	8,13
P6-b	65-70	Tourbe	344	31,64	202	38	223	2,25
P6-c	105-110	Arg. grise	440	4,21	191	48	272	5,45

Tmax en °C

TOC : carbone organique total

HI : indice d'hydrogène

OICO : indice de la fonction CO

OI : indice d'oxygène.

TOC, HI, OICI, OI en mg COD/mg d'échantillon.



## ANNEXE 8

### Teneurs en éléments traces – Analyses effectuées en ICP-MS

Les concentrations en Li, Mn, Fe et Sr sont exprimées en  $\mu\text{M}$  et les teneurs en Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Cd, Cs, Ba, Pb et U en nM.

*Les teneurs inférieures à la limite de quantification sont en italique.*

## Campagne de prélèvement du 22/02/00

	Li $\mu\text{M}$	Cr	Mn $\mu\text{M}$	Fe $\mu\text{M}$	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr $\mu\text{M}$	Cd	Cs	Ba	Pb	U
<b>P1-2</b>	1,81	32	11,55		63,7	147	15,2	63,1	17,2	6,10	0,19	1,42	298	0,87	6,1
<b>P1-3</b>	1,81	33	11,68		66,1	102	14,9	33,5	15,6	6,14	0,04	0,97	295	0,71	5,4
<b>P2-2</b>	4,39	36	0,97	27	12,2	138	42,1	80,7	8,0	33,93	0,38	0,44	330	0,85	15,1
<b>P3-2</b>	3,84	40	4,52		51,5	112	36,1	88,5	5,5	15,09	0,23	ND	412	0,38	8,0
<b>P3-3</b>	4,37	34	6,79		93,5	163	21,6	88,2	5,5	19,68	0,26	ND	505	0,86	6,0
<b>P4-2</b>	3,07	25	6,30	17	9,1	54	24,1	48,0	6,7	8,99	0,51	0,25	379	0,63	12,3
<b>P5-2</b>	1,45	24	11,52		10,0	23	11,8	27,3	6,8	4,80	0,13	0,12	199	1,26	1,8
<b>P5-3</b>	1,44	23	11,37		9,9	30	11,2	25,8	6,9	4,78	0,11	0,08	206	ND	1,6
<b>P6-2</b>	1,76	24	19,46		46,0	62	12,5	30,5	8,5	5,98	0,03	0,07	332	0,55	1,2
<b>P6-3</b>	1,74	24	19,38		46,4	67	13,2	30,0	8,2	5,95	0,09	0,06	331	0,88	1,2
<b>P7-2</b>	1,62	8	0,26	6,0	6,5	17	21,6	27,2	27,1	3,88	0,99	0,06	152	0,91	7,2
<b>P7-3</b>	1,63	8	0,25	7,6	6,9	23	18,7	39,3	27,9	3,89	0,11	ND	159	1,15	7,7

## Campagne de prélèvement du 24/01/00

	Li $\mu\text{M}$	Cr	Mn $\mu\text{M}$	Fe $\mu\text{M}$	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr $\mu\text{M}$	Cd	Cs	Ba	Pb	U
<b>P1-2</b>	1,94	10	8,24	16	41,4	68	29,5	45,2	27,3	5,21	ND	0,09	205	0,18	9,0
<b>P1-3</b>	1,93	8	8,24	15	40,6	67	28,5	41,4	27,4	5,21	1,59	0,10	205	0,27	9,2
<b>P2-2</b>	5,43	6	2,77	14	26,5	96	41,4	69,5	12,2	36,73	ND	0,13	318	ND	15,9
<b>P3-2</b>	4,29	9	5,39		67,7	131	24,1	124,2	6,3	18,10	2,15	0,10	477	0,62	8,9
<b>P3-3</b>	4,59	9	6,04		84,5	155	37,4	83,3	6,6	19,55	1,79	0,05	514	0,60	8,6
<b>P4-2</b>	2,20	7	1,90	5	8,0	38	21,3	41,7	3,7	6,51	3,57	0,05	347	0,15	12,9
<b>P5-2</b>	1,47	4	11,59		12,9	27	21,9	51,0	6,8	5,42	3,35	0,09	178	ND	7,0
<b>P5-3</b>	1,51	5	11,99		14,5	32	25,8	58,1	7,0	5,43	0,56	0,22	175	ND	7,1
<b>P6-2</b>	1,77	8	10,77		17,2	31	14,0	34,2	10,1	4,44	ND	0,06	302	0,44	1,3
<b>P6-3</b>	1,72	7	10,68		16,1	32	14,0	39,6	9,6	4,44	0,44	0,06	309	0,18	1,2
<b>P7-2</b>	1,51	7	0,07	5	5,8	11	18,5	40,3	24,7	3,91	0,90	0,07	152	1,00	7,2
<b>P7-3</b>	1,54	9	0,29	7,5	6,8	14	18,9	65,7	25,9	3,97	0,42	0,04	161	0,78	7,9
<b>amont</b>	1,38	6	0,27	7	6,7	26	14,3	25,4	23,6	3,42	ND	0,06	155	ND	4,8
<b>inter</b>	1,47	6	0,23	7	6,6	20	16,4	28,6	22,3	3,73	0,50	0,05	161	ND	5,1
<b>aval</b>	1,36	6	0,35	7	7,3	30	17,4	20,1	21,5	3,60	ND	0,07	143	ND	5,4

## Campagne de prélèvement du 28/04/00

	Li $\mu\text{M}$	Cr	Mn $\mu\text{M}$	Fe $\mu\text{M}$	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr $\mu\text{M}$	Cd	Cs	Ba	Pb	U
<b>P1-2</b>	1,63	33	9,13		40,2	63	15,4	59,9	13,5	5,73	0,19	1,46	269	2,80	4,5
<b>P1-3</b>	1,73	35	11,68		24,8	35	13,5	69,5	17,5	6,53		0,97	347	1,05	1,4
<b>P2-2</b>	4,06	33	2,62	29	37,6	141	33,0	109,1	6,8	29,89		0,23	330	0,90	13,3
<b>P3-2</b>	2,59	29	1,81	23	20,8	50	37,2	82,4	5,2	9,45		ND	295	0,53	6,3
<b>P3-3</b>	4,74	32	8,17		126,4	193	23,4	155,4	4,1	20,20		ND	589	1,78	5,4
<b>P4-2</b>	2,17	24	3,06	16	8,7	36	24,9	49,2	3,7	6,32	0,30	0,10	332	1,43	11,3
<b>P5-2</b>	1,31	11	9,70		11,1	26	15,0	68,5	5,4	5,19	0,27	0,11	254	1,31	4,0
<b>P5-3</b>	1,33	12	10,37		11,2	23	13,9	68,5	5,7	5,26	0,12	0,11	271	1,14	2,8
<b>P6-2</b>	1,65	20	15,77		36,5	48	12,7	55,9	9,0	5,56	0,55	0,09	338	0,54	1,2
<b>P6-3</b>	1,64	16	15,52		36,6	51	15,9	42,5	8,7	5,57	0,38	0,10	333	0,93	1,2
<b>P7-2</b>	1,28	9	0,97	9,0	10,3	20	19,6	37,1	26,7	3,68	0,54	0,03	143	3,14	6,1
<b>P7-3</b>	1,62	14	5,71		34,7	60	13,8	75,7	37,9	5,05	0,48	0,09	263	2,45	13,1

## Campagne de prélèvement du 20/03/00

	Li $\mu\text{M}$	Cr	Mn $\mu\text{M}$	Fe $\mu\text{M}$	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr $\mu\text{M}$	Cd	Cs	Ba	Pb	U
<b>P1-2</b>	1,97	28	10,63		49,2	133	14,9	52,7	15,3	6,12	0,08	0,15	338	1,22	4,4
<b>P1-3</b>	1,93	27	11,18		50,7	76	15,3	48,9	15,7	6,21	0,17	0,07	350	1,81	4,3
<b>P2-2</b>	4,37	30	3,88	28	30,4	118	38,2	88,6	8,6	31,29	0,26	0,06	349	1,55	19,8
<b>P3-2</b>	4,65	36	6,34		82,8	145	20,4	75,8	6,0	21,19	0,49	0,02	564	1,28	8,6
<b>P3-3</b>	4,88	34	6,84		96,3	161	25,2	84,0	7,0	21,31	0,54	0,01	589	2,24	7,9
<b>P4-2</b>	2,29	28	2,23	19	8,1	34	21,0	34,1	3,3	6,67	0,29	0,08	357	0,77	11,9
<b>P5-2</b>	1,43	22	4,45	37	9,2	36	15,0	26,2	6,3	4,62	0,30	0,12	186	0,35	1,4
<b>P5-3</b>	1,38	21	4,33	30	8,5	30	12,7	31,9	6,3	4,58	0,30	0,10	183	0,31	1,3
<b>P6-2</b>	1,74	23	16,07		39,4	58	19,0	39,9	9,5	5,61	0,51	0,09	320	0,63	1,1
<b>P6-3</b>	1,70	20	15,77		38,6	55	13,2	41,3	8,8	5,57	0,51	0,11	313	0,59	1,1
<b>P7-2</b>	1,59	9	2,65	15,9	16,2	36	14,8	33,1	20,2	3,92	0,69	0,04	157	1,80	6,7
<b>P7-3</b>	1,60	8	2,66	17,3	16,8	27	15,2	33,5	21,1	3,95	0,31	ND	161	3,32	7,3
<b>amont</b>	1,38	25	0,22	15	6,5	20	12,6	12,3	25,7	3,40	0,17	0,14	146	0,16	4,6
<b>inter</b>	1,38	22	0,63	15	7,9	36	13,5	14,3	21,6	3,67	0,07	0,11	151	0,14	5,3
<b>aval</b>	1,29	22	0,25	14	6,8	40	14,7	20,2	25,1	3,44	0,03	0,07	137	0,15	4,7

## Campagne de prélèvement du 26/06/00

	Li $\mu\text{M}$	Cr	Mn $\mu\text{M}$	Fe $\mu\text{M}$	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr $\mu\text{M}$	Cd	Cs	Ba	Pb	U
<b>P1-2</b>	1,77	39	3,68	11	13,6	34	19,8	175,9	33,8	4,99	0,44	1,78	175	4,00	4,8
<b>P1-3</b>	1,84	39	5,85	27	19,0	42	22,7	96,5	30,0	5,32	ND	1,02	196	15,70	4,5
<b>P2-2</b>	4,24	31	3,09	40	39,6	108	22,2	99,1	10,9	30,78	ND	0,31	345	0,65	9,7
<b>P3-2</b>	3,93	37	5,78	81	52,2	84	18,3	69,8	2,8	13,72	ND	ND	377	0,46	3,6
<b>P3-3</b>	5,70	39	9,30		78,7	92	23,7	74,3	4,5	23,29	ND	ND	556	0,44	1,6
<b>P4-2</b>	2,11	23	6,38	15	22,5	37	15,2	44,2	3,9	6,50	0,52	0,12	369	3,31	11,8
<b>P5-2</b>	1,36	12	10,69		11,7	23	14,7	68,0	6,7	5,64	ND	0,18	315	3,98	2,1
<b>P5-3</b>	1,34	11	10,36		10,7	23	15,6	57,5	6,3	5,69	ND	0,14	317	6,08	2,2
<b>P6-2</b>	1,54	13	10,11		18,2	35	9,5	40,4	12,3	4,10	0,32	0,17	305	2,91	0,6
<b>P6-3</b>	1,95	27	22,35		32,1	50	12,5	45,1	5,9	6,13	ND	0,15	387	1,44	0,9
<b>P7-2</b>	1,59	10	2,58		14,9	33	11,1	57,5	43,5	3,79	0,25	0,22	250	1,70	3,5
<b>P7-3</b>	2,06	13	6,95		17,9	24	14,3	38,5	57,7	5,42	0,95	0,18	302	4,83	1,4

## Campagne de prélèvement du 29/05/00

	Li $\mu\text{M}$	Cr	Mn $\mu\text{M}$	Fe $\mu\text{M}$	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr $\mu\text{M}$	Cd	Cs	Ba	Pb	U
<b>P1-2</b>	1,93	33	9,73		36,4	73	21,9	77,7	15,2	6,14	0,65	0,16	273	4,60	3,0
<b>P1-3</b>	1,96	27	11,40		30,7	49	13,7	41,2	17,2	6,67	0,28	0,12	350	4,17	1,8
<b>P2-2</b>	4,62	31	2,90	34	37,7	122	27,0	78,3	11,0	28,67	0,13	0,04	360	2,31	16,4
<b>P3-2</b>	5,17	35	6,08		74,1	103	25,0	81,0	5,9	18,34	0,46	0,01	584	2,11	6,6
<b>P3-3</b>	5,90	31	9,01		115,9	181	25,2	117,6	8,8	22,95	0,40	ND	620	2,61	7,6
<b>P4-2</b>	2,14	24	4,39	17	11,1	32	22,5	34,6	3,9	6,38	0,28	0,07	357	3,78	11,2
<b>P5-2</b>	1,37	14	10,55		11,7	21	16,2	57,9	6,7	5,39	0,29	0,11	269	2,22	2,6
<b>P5-3</b>	1,49	13	11,06		11,7	23	24,9	67,0	6,1	5,66	0,31	0,11	304	1,77	2,6
<b>P6-2</b>	1,79	19	13,96		30,5	39	21,3	51,5	11,3	5,16	0,06	0,10	307	2,06	0,8
<b>P6-3</b>	1,82	19	15,23		31,4	44	23,1	99,5	8,2	5,52	0,15	0,08	356	3,90	1,5
<b>P7-2</b>	1,62	12	4,18		31,5	50	15,4	70,7	68,3	5,01	1,08	0,30	363	4,38	5,9
<b>P7-3</b>	1,72	15	6,48		37,1	54	23,7	74,0	62,6	5,39	0,43	0,21	324	12,56	5,0
<b>amont</b>	1,33	23	0,09	13	5,5	18	25,2	33,6	27,7	3,18	0,34	0,14	140	0,87	3,8
<b>inter</b>	1,34	22	0,50	16	6,5	17	13,4	36,5	23,0	3,39	0,30	0,06	150	0,39	4,5

## Campagne de prélèvement du 29/08/00

	Li $\mu\text{M}$	Cr	Mn $\mu\text{M}$	Fe $\mu\text{M}$	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr $\mu\text{M}$	Cd	Cs	Ba	Pb	U
<b>P1-2</b>	1,58	9	8,25		33,2	70	16,3	54,8	49,2	5,49	2,19	0,16	273	2,52	2,1
<b>P1-3</b>	2,02	12	13,00		36,8	60	13,7	35,0	29,0	6,71	1,75	0,10	343	2,97	1,8
<b>P2-2</b>	4,97	7	2,67	9	21,6	105	24,9	50,5	20,1	26,69	5,37	0,13	279	1,58	10,6
<b>P3-2</b>	3,21	9	3,01		33,7	88	14,9	40,8	8,5	8,53	2,86	0,07	241	0,47	1,4
<b>P3-3</b>	4,75	10	6,45		52,5	179	18,9	47,1	9,5	15,62	6,71	0,13	405	0,45	1,7
<b>P4-2</b>	2,07	7	4,77	34	23,1	59	14,7	23,6	4,1	6,33	0,61	0,05	329	1,53	7,9
<b>P5-2</b>	1,41	5	8,59		11,1	30	17,2	44,6	5,8	6,18	2,56	0,14	295	0,52	5,0
<b>P5-3</b>	1,43	5	9,06		10,9	22	16,6	43,9	5,8	6,31	ND	0,10	305	0,63	4,1
<b>P6-2</b>	1,60	9	5,70		9,5	66	27,8	49,3	10,7	4,08	0,23	0,05	276	0,42	8,2
<b>P6-3</b>	2,09	10	16,65		10,3	39	15,3	30,1	6,2	5,55	1,03	0,06	437	0,55	1,9
<b>P7-2</b>	1,74	9	2,60		11,0	37	9,7	39,7	34,5	4,05	0,48	0,11	269	0,90	3,9
<b>P7-3</b>	1,94	11	4,10		12,8	27	11,6	27,0	52,8	4,63	0,58	0,15	299	0,47	2,7

## Campagne de prélèvement du 24/07/00

	Li $\mu\text{M}$	Cr	Mn $\mu\text{M}$	Fe $\mu\text{M}$	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr $\mu\text{M}$	Cd	Cs	Ba	Pb	U
<b>P1-2</b>	1,89	27	8,98		35,9	59	17,5	59,4	35,1	5,42	0,38	0,19	216	4,15	6,1
<b>P1-3</b>	2,09	27	9,62		28,7	52	28,5	75,5	21,8	6,23	0,34	0,16	317	5,55	3,8
<b>P2-2</b>	5,05	26	3,32	48	34,8	116	23,2	58,3	12,7	34,57	ND	0,03	316	1,51	12,3
<b>P3-2</b>	3,70	30	4,04		47,1	90	15,3	37,1	4,1	11,89	ND	0,02	340	1,61	2,7
<b>P3-3</b>	5,09	30	7,56		99,8	179	21,4	57,8	7,7	20,79	ND	ND	564	2,32	6,8
<b>P4-2</b>	1,98	30	4,26	51	26,9	83	22,2	51,3	3,7	5,88	0,39	0,14	318	4,17	7,6
<b>P5-2</b>	1,36	15	9,62		11,8	18	20,1	54,5	8,5	5,81	0,49	0,17	318	2,57	2,5
<b>P5-3</b>	1,35	12	10,03		11,8	18	15,3	47,1	6,4	5,89	0,44	0,14	322	2,23	2,2
<b>P6-2</b>	1,89	37	11,27		32,3	66	23,0	66,1	8,2	5,18	0,48	0,11	347	2,86	10,5
<b>P6-3</b>	2,15	40	12,18		18,3	53	18,3	53,7	6,0	6,30	0,43	0,06	464	0,98	4,1
<b>P7-2</b>	1,73	10	2,30		14,8	41	11,6	26,5	32,9	5,22		0,11	251	0,62	3,4
<b>P7-3</b>	2,02	14	4,48		13,0	19	10,8	59,5	68,4	4,93	0,36	0,21	296	7,64	1,1
<b>amont</b>	1,27	23	0,14	14	5,7	13	12,4	21,9	32,8	2,96	ND	0,16	142	0,30	3,5
<b>inter</b>	1,34	21	0,70	18	7,1	19	12,4	23,9	25,45	3,41	ND	0,10	159	0,66	4,4
<b>aval</b>	1,28	20	0,28	15	6,4	19	11,7	14,8	29,7	3,26	ND	0,08	144	0,19	3,8

## Campagne de prélèvement du 30/10/00

	Li $\mu\text{M}$	Cr	Mn $\mu\text{M}$	Fe $\mu\text{M}$	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr $\mu\text{M}$	Cd	Cs	Ba	Pb	U
<b>P1-2</b>	1,86	90	15,99		49,3	65	21,8	46,8	36,5	6,48	5,42	0,11	308	0,72	8,6
<b>P1-3</b>	1,94	85	15,27		41,3	108	19,7	41,7	32,6	6,86	5,75	0,12	350	0,69	6,2
<b>P2-2</b>	3,70	133	1,28	6	17,0	112	31,3	46,1	9,0	23,61	3,45	0,09	345	0,81	19,4
<b>P3-2</b>	3,26	60	3,25		40,0	110	13,8	32,1	3,8	11,00	1,75	0,06	304	0,36	1,9
<b>P3-3</b>	5,70	74	8,42		46,2	69	22,8	49,1	9,3	21,80	6,22	0,12	517	0,37	1,4
<b>P4-2</b>	1,86	161	0,81	6	10,7	70	61,0	55,5	4,3	5,58	4,85	0,16	263	2,46	16,2
<b>P5-2</b>	1,27	53	9,30		9,9	16	14,0	30,5	7,0	5,46	7,46	0,17	270	0,38	2,4
<b>P5-3</b>	1,62	69	10,60		12,5	35	20,0	40,4	6,8	6,23	5,55	0,11	370	0,54	1,6
<b>P6-2</b>	2,53	148	9,11	32	38,4	113	54,9	72,5	4,1	6,57	6,39	0,03	402	0,54	39,1
<b>P6-3</b>	2,53	128	10,89		34,6	110	47,4	59,3	4,3	7,38	12,08	0,03	498	0,48	25,9
<b>P7-2</b>	1,85	53	3,18		13,9	27	13,5	33,0	43,9	4,15	0,37	0,14	278	0,81	2,9
<b>P7-3</b>	1,79	93	3,27		14,3	30	11,9	222,6	41,9	4,04		0,15	269	1,29	2,9

## Campagne de prélèvement du 19/09/00

	Li $\mu\text{M}$	Cr	Mn $\mu\text{M}$	Fe $\mu\text{M}$	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr $\mu\text{M}$	Cd	Cs	Ba	Pb	U
<b>P1-2</b>	1,82	75	7,42		37,5	46	13,4	31,6	11,3	6,51	1,28	0,06	285	0,76	2,0
<b>P1-3</b>	2,08	67	11,95		26,2	165	13,3	30,2	19,7	7,39	1,49	0,10	394	0,31	1,1
<b>P2-2</b>	4,15	83	1,87	9	15,7	83	22,2	37,3	13,4	24,18	2,71	0,07	294	3,51	12,1
<b>P3-2</b>	3,52	68	3,33		42,0	100	18,8	35,8	4,8	10,82	4,48	0,07	310	0,30	2,3
<b>P3-3</b>	4,40	55	5,74		47,1	111	17,7	41,0	7,5	14,88	4,20	0,08	388	1,12	1,7
<b>P4-2</b>	2,27	79	5,06	27	27,6	38	13,5	24,7	4,2	6,39	2,12	0,04	377	2,71	8,8
<b>P5-2</b>	1,31	51	6,04		11,6	33	17,7	44,9	5,4	5,23	2,23	0,09	244	0,31	8,6
<b>P5-3</b>	1,34	53	8,42	700	10,9	25	17,4	49,1	5,9	6,17	4,06	0,11	289	1,11	4,7
<b>P6-2</b>	1,67	62	7,59		11,5	174	16,3	44,3	14,2	4,09	3,69	0,15	320	0,67	2,3
<b>P6-3</b>	2,25	82	8,95		12,4	167	22,5	32,8	5,4	6,17	3,22	0,05	438	0,23	10,1
<b>P7-2</b>	1,84	72	2,73		11,6	33	15,1	55,4	34,1	4,33	0,68	0,11	271	3,02	3,6
<b>P7-3</b>	1,89	82	3,66		12,2	34	11,6	30,7	57,0	4,45	0,74	0,23	288	0,90	2,8
<b>amont</b>	1,19	93	0,32	4	4,4	15	12,6	20,9	40,5	2,80	1,10	0,12	140	0,48	3,1
<b>inter</b>	1,26	94	0,86	4	6,2	29	11,9	19,9	30,3	3,20	2,81	0,08	155	0,19	4,0
<b>aval</b>	1,19	111	0,27	2	4,8	18	16,9	26,3	34,4	3,00	2,52	0,09	137	0,10	3,6

## Campagne de prélèvement du 22/12/00

	Li $\mu\text{M}$	Cr	Mn $\mu\text{M}$	Fe $\mu\text{M}$	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr $\mu\text{M}$	Cd	Cs	Ba	Pb	U
<b>P1-2</b>	1,96	50	13,59		44,8	83	19,2	46,6	24,1	6,57	5,75	0,09	273	0,91	7,3
<b>P1-3</b>	1,94	66	13,50		45,3	208	20,2	47,3	24,0	6,58	2,99	0,08	270	0,38	7,1
<b>P2-2</b>	3,96	117	0,14	5	8,2	89	48,4	44,0	5,7	25,43	2,27	0,08	355	0,76	23,6
<b>P3-2</b>	4,97	65	5,41		68,9	147	27,2	69,4	5,2	18,72	6,46	0,10	469	0,41	3,3
<b>P3-3</b>	5,09	66	5,42		72,4	160	24,0	52,7	5,2	19,01	4,35	0,05	482	0,32	2,8
<b>P4-2</b>	2,25	116	0,67	5	7,4	42	33,9	35,4	4,5	6,21	ND	ND	302	0,78	13,4
<b>P5-2</b>	1,19	117	6,18	11	16,0	74	16,2	23,0	3,6	4,01	0,64	0,04	111	0,25	12,8
<b>P5-3</b>	1,13	97	6,24	16	16,2	112	15,6	19,2	3,4	4,03	2,04	0,10	112	0,14	12,4
<b>P6-2</b>	1,72	63	9,95		13,8	55	11,7	28,4	9,4	4,66	1,31	0,10	317	0,18	2,3
<b>P6-3</b>	1,73	71	10,09		13,8	32	12,6	29,8	9,3	4,70	1,02	0,10	320	0,20	2,2
<b>P7-2</b>	1,81	139	2,05	12,5	16,1	22	17,6	39,8	31,2	4,18	0,40	0,03	162	1,49	9,9
<b>P7-3</b>	1,85	156	2,12	14,5	16,7	33	18,6	40,2	32,3	4,20	0,46	0,01	166	1,69	9,6

## Campagne de prélèvement du 27/11/00

	Li $\mu\text{M}$	Cr	Mn $\mu\text{M}$	Fe $\mu\text{M}$	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr $\mu\text{M}$	Cd	Cs	Ba	Pb	U
<b>P1-2</b>	1,93	90	8,03	4	26,9	70	26,6	48,6	23,3	6,28	5,69	0,14	237	ND	14,3
<b>P1-3</b>	2,08	99	9,03	5	30,4	98	31,4	53,5	26,1	7,01	7,30	0,17	266	0,20	16,2
<b>P2-2</b>	3,44	95	0,40	1	8,0	102	37,1	25,1	4,3	23,43	7,16	0,11	355	0,18	24,9
<b>P3-2</b>	3,64	58	4,18		52,3	169	13,0	78,9	4,1	14,62	6,55	0,11	373	ND	3,2
<b>P3-3</b>	4,24	62	5,17		69,9	190	13,5	46,9	4,5	16,95	9,01	0,14	443	ND	2,5
<b>P4-2</b>	1,83	92	0,39	3	7,1	73	55,2	29,0	2,5	5,34	1,52	0,04	223	0,48	14,5
<b>P5-2</b>	1,04	94	2,86	9	9,5	46	18,6	22,2	2,8	3,81	2,27	0,06	107	2,37	17,6
<b>P5-3</b>	1,15	94	3,16	11	10,6	72	21,7	22,0	3,1	4,26	4,90	0,07	120	0,28	19,9
<b>P6-2</b>	2,09	92	16,64		40,9	79	18,3	52,7	7,2	5,89	5,22	0,07	315	0,18	15,1
<b>P6-3</b>	2,05	97	16,58		40,5	72	17,8	48,1	6,1	5,82	5,73	0,08	312	0,29	15,2
<b>P7-2</b>	1,65	120	0,12	5,3	6,6	16	25,9	36,4	36,6	3,43	0,24	0,04	148	1,03	7,3
<b>P7-3</b>	1,88	151	0,15	8,9	8,0	24	28,8	44,2	42,6	3,78	0,50	0,03	161	1,19	7,7
<b>amont</b>	1,90	93	0,35	1	6,5	30	26,7	23,9	26,6	4,60	4,20	0,09	158	0,23	6,2
<b>inter</b>	1,93	114	0,69	2	7,6	171	23,7	32,8	22,5	4,82	4,56	0,09	175	0,13	7,7
<b>aval</b>	1,88	118	0,43	2	7,0	35	26,7	27,8	24,7	4,52	3,09	0,07	157	0,15	7,1



## ANNEXE 9 : Détermination du potentiel de dénitrification (d'après Nielsen 1992)

P29 et P30 sont respectivement la quantité de  $^{29}\text{N}_2$  et  $^{30}\text{N}_2$  produits pendant l'incubation, entre  $t$  et  $t_0$  (en  $\mu\text{mol N}_2 \cdot \text{L séd.}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ).

$$P29 = \frac{\left[ \frac{\text{hauteur 29}}{\text{hauteur 28}} \right]_t - \left[ \frac{\text{hauteur 29}}{\text{hauteur 28}} \right]_{t_0}}{\text{temps(h)} * V_{\text{séd.}}(\text{L})} * [\text{N}_2]_{\text{ystème}}$$

$$P30 = \frac{\left[ \frac{\text{hauteur 30}}{\text{hauteur 28}} \right]_t - \left[ \frac{\text{hauteur 30}}{\text{hauteur 28}} \right]_{t_0}}{\text{temps(h)} * V_{\text{séd.}}(\text{L})} * [\text{N}_2]_{\text{ystème}}$$

- hauteur 28, hauteur 29 et hauteur 30 sont respectivement la hauteur de pic mesurée par spectrométrie de masse en  $^{28}\text{N}_2$ ,  $^{29}\text{N}_2$  et  $^{30}\text{N}_2$  ;
- temps (h) est le temps d'incubation en heures ;
- $V_{\text{séd.}}(\text{L})$  est le volume de sédiment ;
- $[\text{N}_2]_{\text{ystème}}$  est le nombre de moles de  $\text{N}_2$  présent dans le flacon d'incubation (en  $\mu\text{mol}$ ).

$D_{15} = 2 * P30 + P29$  avec  $D_{15}$  : Probabilité de dénitrification.

$D_{14} = \frac{P29}{2 * P30} * D_{15}$  avec  $D_{14}$  : Probabilité de dénitrification consécutive à la nitrification.

Si nous ajoutons  $^{14}\text{NO}_3^-$  et  $^{15}\text{NO}_3^-$  pendant l'incubation alors le potentiel de dénitrification du nitrate contenu dans la solution est  $D_{\text{W(incubation)}}$  et le potentiel de dénitrification consécutive à la nitrification est  $D_n$  tel que :

$$D_{\text{W(incubation)}} = (D_{15} / [^{15}\text{NO}_3^-]) * [^{14}\text{NO}_3^-] \quad \text{en } \mu\text{mol N}_2 \cdot \text{L séd.}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}.$$

$$D_n = D_{14} - D_{\text{W(incubation)}} \quad \text{en } \mu\text{mol N}_2 \cdot \text{L séd.}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}.$$



## **ANNEXE 10**

### **Processus d'élimination des ions nitrate**

**Evolutions temporelles des teneurs mesurées en ions nitrate, ammonium, chlorure et sulfate** (en mM) dans le surnageant pour les sédiments frais et stérilisés prélevés dans le marais de Taligny.

## Sédiments frais prélevés le 10/09/01

### Evolution temporelle de la teneur en nitrate (mM)

temps (h)	t <sub>0</sub>	2	4	6	8	10	24	47
P2-2	1,07	0,95	0,90	0,91	0,86	0,87	0,69	0,68
P2-3	1,10	0,95	0,79	0,82	0,78	0,77	0,63	0,59
P4-2	1,01	0,81	0,76	0,73	0,67	0,70	0,49	0,17
P4-3	1,02	0,77	0,76	0,73	0,68	0,66	0,64	0,52
P6-2	0,74	0,56	0,56	0,48	0,44	0,37	ND	ND
P6-3	1,01	0,73	0,68	0,67	0,61	0,56	0,25	ND
P7-2	0,90	0,70	0,70	0,60	0,47	0,34	0,23	0,16
P7-3	0,99	0,76	0,72	0,70	0,62	0,56	-	0,11

ND : non détecté

### Evolution temporelle de la teneur en ions ammonium (mM)

temps (h)	t <sub>0</sub>	2	4	6	8	10	24	47
P2-2	0,06	0,08	0,06	0,04	0,03	0,03	0,02	0,01
P2-3	0,03	0,08	0,06	0,07	0,03	0,02	0,02	-
P4-2	0,26	0,16	0,17	-	0,07	0,07	0,05	0,07
P4-3	0,06	0,09	0,07	0,06	0,05	-	0,03	0,03
P6-2	-	0,29	0,09	0,27	0,31	0,27	0,21	0,49
P6-3	0,15	0,16	0,14	0,22	0,11	0,13	-	0,16
P7-2	-	-	0,40	0,59	0,34	-	0,58	0,37
P7-3	0,20	0,06	0,21	0,35	0,32	0,37	-	0,39

### Evolution temporelle de la teneur en ions chlorure (mM)

temps (h)	t <sub>0</sub>	2	4	6	8	10	24	47
P2-2	0,10	0,23	0,23	0,24	0,24	0,26	0,20	0,22
P2-3	0,06	0,25	0,31	0,30	0,30	0,34	0,29	0,27
P4-2	0,14	0,34	0,35	0,34	0,32	0,35	0,36	0,36
P4-3	0,12	0,36	0,34	0,35	0,34	0,36	0,31	0,32
P6-2	0,26	0,30	0,31	0,29	0,32	0,25	0,34	0,37
P6-3	0,11	0,49	0,38	0,40	0,39	0,39	0,33	0,42
P7-2	0,30	0,41	0,45	0,37	0,32	0,37	0,31	0,43
P7-3	0,18	0,26	0,51	0,47	0,46	0,35	-	0,54

### Evolution temporelle de la teneur en ions sulfate (mM)

temps (h)	t <sub>0</sub>	2	4	6	8	10	24	47
P2-2	0,19	0,59	0,68	0,71	0,72	0,73	0,64	0,85
P2-3	0,14	0,71	1,00	1,02	1,06	1,13	0,95	1,29
P4-2	0,23	0,70	0,85	0,87	0,78	0,82	0,84	1,06
P4-3	0,30	0,64	1,20	1,33	1,24	1,31	1,62	1,57
P6-2	1,36	1,79	1,84	1,82	1,91	1,99	3,00	2,82
P6-3	0,13	0,18	0,71	0,77	0,79	0,78	1,26	1,38
P7-2	0,28	0,52	0,58	0,59	0,58	0,45	1,11	1,56
P7-3	0,06	1,35	0,34	0,20	0,20	0,12	-	0,34

## Sédiments prélevés le 10/09/01 stérilisés aux rayons UV

## Evolution temporelle de la teneur en nitrate (mM)

temps (h)	t <sub>0</sub>	2	4	6	8	10	24	47
P2-2	1,19	0,96	0,92	0,90	0,94	0,92	0,89	0,87
P2-3	1,23	0,91	0,90	0,87	0,83	0,92	0,94	0,96
P4-2	1,10	0,84	0,79	0,73	0,75	0,70	0,31	0,11
P4-3	1,26	0,81	0,78	0,83	0,77	0,74	-	0,56
P6-2	1,08	0,74	0,57	0,45	0,32	0,12	ND	ND
P6-3	1,23	-	0,67	0,61	0,58	0,29	0,21	0,04
P7-2	1,18	0,79	0,73	0,75	0,70	0,67	0,56	0,38
P7-3	1,15	0,73	0,66	0,66	0,64	0,59	0,49	0,43

ND : non détecté

## Evolution temporelle de la teneur en ions ammonium (mM)

temps (h)	t <sub>0</sub>	2	4	6	8	10	24	47
P2-2	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,023	0,03	0,02
P2-3	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,06	0,01
P4-2	0,08	0,08	0,09	0,10	0,07	0,10	0,08	0,10
P4-3	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,01	0,04	0,05
P6-2	0,16	0,11	0,27	0,27	0,21	0,24	0,34	0,46
P6-3	0,06	-	0,07	0,11	0,09	-	0,09	0,12
P7-2	0,21	0,25	0,28	0,25	0,23	0,32	0,35	0,30
P7-3	0,20	0,40	0,32	0,37	0,39	0,40	0,43	0,53

## Evolution temporelle de la teneur en ions chlorure (mM)

temps (h)	t <sub>0</sub>	2	4	6	8	10	24	47
P2-2	0,09	0,19	0,21	0,23	0,26	0,27	0,26	0,29
P2-3	0,08	0,20	0,23	0,26	0,26	0,27	0,28	0,32
P4-2	0,15	0,25	0,31	0,32	0,36	0,37	0,21	0,35
P4-3	0,12	0,26	0,33	0,37	0,37	0,38	-	0,40
P6-2	0,27	0,41	0,43	0,44	0,43	0,43	0,45	0,45
P6-3	0,14	-	0,38	0,43	0,45	0,27	0,45	0,48
P7-2	0,22	0,41	0,39	0,41	0,41	0,40	0,42	0,43
P7-3	0,25	0,52	0,51	0,52	0,52	0,51	0,53	0,53

## Evolution temporelle de la teneur en ions sulfate (mM)

temps (h)	t <sub>0</sub>	2	4	6	8	10	24	47
P2-2	0,18	0,50	0,64	0,66	0,71	0,72	0,77	0,92
P2-3	0,23	0,83	0,92	0,93	0,98	0,99	1,05	1,14
P4-2	0,32	0,71	0,88	0,87	0,91	0,93	0,46	0,88
P4-3	0,61	1,95	2,23	2,32	2,49	2,65	-	3,06
P6-2	7,26	-	10,71	11,10	11,17	11,34	11,72	12,43
P6-3	0,52	-	1,94	2,00	2,27	1,41	2,53	2,94
P7-2	0,00	2,08	2,18	2,19	2,22	2,23	2,57	3,10
P7-3	0,86	1,83	1,90	1,91	1,91	1,90	2,17	3,35

## Sédiments frais prélevés le 16/04/02

## Evolution temporelle de la teneur en nitrate (mM)

temps (h)	t <sub>0</sub>	2	4	6	8	10	24	47
P2-2	1,32	0,98	0,99	0,90	0,83	0,92	0,81	0,73
P2-3	1,41	1,19	0,87	0,84	0,80	0,91	0,86	0,90
P4-2	1,07	0,98	0,76	0,76	0,71	0,69	0,50	0,40
P4-3	1,27	1,15	0,74	0,75	0,75	0,68	0,71	0,63
P6-2	1,01	0,87	0,54	0,52	0,48	0,43	0,06	ND
P6-3	1,11	0,96	0,66	0,52	0,44	0,49	0,30	0,15
P7-2	0,99	0,83	0,71	0,63	0,61	0,58	0,26	0,05
P7-3	1,36	0,91	0,70	0,69	0,71	0,60	0,55	0,42

ND : non détecté

## Evolution temporelle de la teneur en ions ammonium (mM)

temps (h)	t <sub>0</sub>	2	4	6	8	10	24	47
P2-2	0,02	0,03	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00
P2-3	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
P4-2	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
P4-3	0,04	0,01	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01
P6-2	0,16	0,13	0,11	0,13	0,15	0,10	0,08	0,08
P6-3	0,05	0,04	-	0,06	0,05	-	0,03	-
P7-2	0,21	0,22	0,21	0,17	0,19	0,21	0,17	0,19
P7-3	-	0,18	0,17	0,18	0,18	0,16	0,23	0,23

## Evolution temporelle de la teneur en ions chlorure (mM)

temps (h)	t <sub>0</sub>	2	4	6	8	10	24	47
P2-2	0,11	0,11	0,12	0,13	0,12	0,13	0,12	0,14
P2-3	0,10	0,11	0,11	0,11	0,11	0,12	0,11	0,12
P4-2	0,17	0,17	0,17	0,17	0,16	0,17	0,16	0,17
P4-3	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,15	0,13	0,14
P6-2	0,27	0,27	0,19	0,20	0,20	0,20	0,19	0,22
P6-3	0,18	0,21	0,11	0,20	0,17	0,26	0,20	0,19
P7-2	0,31	0,25	0,27	0,25	0,25	0,26	0,24	0,26
P7-3	0,26	0,28	0,27	0,27	0,27	0,24	0,27	0,28

## Evolution temporelle de la teneur en ions sulfate (mM)

temps (h)	t <sub>0</sub>	2	4	6	8	10	24	47
P2-2	0,48	0,53	0,64	0,66	0,65	0,73	0,73	0,73
P2-3	0,58	0,81	0,89	0,87	0,87	1,00	1,00	1,08
P4-2	0,18	0,19	0,18	0,20	0,19	0,20	0,27	0,54
P4-3	0,33	0,39	0,37	0,38	0,39	0,39	0,53	0,63
P6-2	0,15	0,16	0,14	0,14	0,15	0,16	0,19	0,45
P6-3	0,17	0,21	0,25	0,20	0,17	0,26	0,26	0,51
P7-2	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,17
P7-3	0,10	0,11	0,10	0,10	0,10	0,10	0,11	0,15

### Sédiments prélevés le 16/04/02 stérilisés au contact de formol à 0,5%

Evolution temporelle de la teneur en nitrate (mM)

temps (h)	t <sub>0</sub>	2	4	6	8	9,5	24	49
P2-2	1,15	0,97	0,91	0,89	0,85	0,76	0,84	0,81
P2-3	1,08	0,90	0,86	0,84	0,82	0,79	0,79	0,85
P4-2	0,81	0,76	0,73	0,70	0,70	0,69	0,71	0,76
P4-3	1,05	0,89	0,81	0,73	0,75	0,72	0,66	0,77
P6-2	0,84	0,78	0,76	0,74	0,73	0,72	0,73	0,75
P6-3	0,99	0,73	0,71	0,65	0,60	0,51	0,58	0,56
P7-2	0,62	0,62	0,63	0,62	0,62	0,53	0,59	0,50
P7-3	0,72	0,70	0,65	0,67	0,67	0,65	0,64	0,65

Evolution temporelle de la teneur en ions ammonium (mM)

temps (h)	t <sub>0</sub>	2	4	6	8	9,5	24	49
P2-2	0,01	0,00	0,00	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00
P2-3	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01
P4-2	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
P4-3	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02
P6-2	0,03	0,05	0,04	0,04	0,03	0,05	0,03	-
P6-3	0,06	0,06	0,04	0,04	0,06	0,03	0,03	0,03
P7-2	0,12	0,14	0,19	0,17	0,15	0,12	0,12	0,17
P7-3	0,11	0,11	0,08	0,09	0,09	0,05	0,06	0,05

Evolution temporelle de la teneur en ions chlorure (mM)

temps (h)	t <sub>0</sub>	2	4	6	8	9,5	24	49
P2-2	0,08	0,12	0,12	0,12	0,13	0,13	0,14	0,14
P2-3	0,09	0,12	0,12	0,13	0,13	0,15	0,13	0,12
P4-2	0,15	0,15	0,16	0,16	0,17	0,17	0,20	0,24
P4-3	0,16	0,14	0,15	0,15	0,15	0,16	0,18	0,24
P6-2	0,20	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,14	0,15
P6-3	0,23	0,21	0,22	0,24	0,24	0,20	0,23	0,24
P7-2	0,23	0,25	0,26	0,26	0,27	0,24	-	0,34
P7-3	0,27	0,24	0,25	0,25	0,25	0,24	0,26	0,27

Evolution temporelle de la teneur en ions sulfate (mM)

temps (h)	t <sub>0</sub>	2	4	6	8	9,5	24	49
P2-2	0,25	0,35	0,42	0,43	0,47	0,43	0,52	0,50
P2-3	0,87	1,32	1,44	1,44	1,50	1,50	1,59	1,77
P4-2	0,30	0,33	0,33	0,32	0,32	0,31	0,33	0,38
P4-3	0,64	0,89	0,96	0,96	1,01	0,99	0,97	1,16
P6-2	0,13	0,14	0,14	0,13	0,14	0,14	0,14	0,14
P6-3	0,18	0,24	0,25	0,27	0,28	0,23	0,28	0,27
P7-2	0,14	0,16	0,16	0,16	0,16	0,14	0,21	0,17
P7-3	0,10	0,11	0,10	0,11	0,13	0,10	0,10	0,11