

# La signature isotopique de l'azote des nitrates en tête de bassin reflète les processus de dénitrification dans les sols et les zones riveraines

Mathieu Sebilo<sup>1</sup>, Gilles Billen<sup>2</sup>, Josette Garnier<sup>2</sup>, Daniel Billiou<sup>1</sup>, Karine Lot<sup>1</sup>, Elisabeth Pillet<sup>1</sup>, Emmanuel Aubry<sup>1</sup>, & André Mariotti<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> (UMR BIOEMCO, Paris)

<sup>2</sup> (UMR Sisyphe, Paris)

## 1. Introduction

La mesure de la composition isotopique des éléments présents dans les stocks naturels de substances environnementales permet de renseigner d'une part l'origine de ces éléments, et d'autre part les modifications apportées à cette composition lors des processus de transformation qu'ils subissent, dans la mesure où ces transformations s'accompagnent d'un fractionnement isotopique significatif.

Dans le cas des nitrates des eaux de surface, nos travaux antérieurs ont montré

(i) que le  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  mesuré dans les nitrates lessivés reflète la composition isotopique de l'azote organique du sol, lequel varie en fonction du contexte pédo-lithologique (Sebilo *et al.*, 2005; Sebilo *et al.*, in prep.).

(ii) que la composition isotopique des sols agricoles diffère significativement de celles des sources d'azote dont il provient (engrais, fixation d'azote atmosphérique, retombées atmosphériques) probablement à cause de l'importance des processus de pertes gazeuses qui caractérisent l'agriculture (dénitrification et volatilisation d'ammonium) (Sebilo *et al.*, 1996, in prep). Les sols forestiers au contraire ont un azote organique de composition isotopique beaucoup plus proche de ces sources primaires.

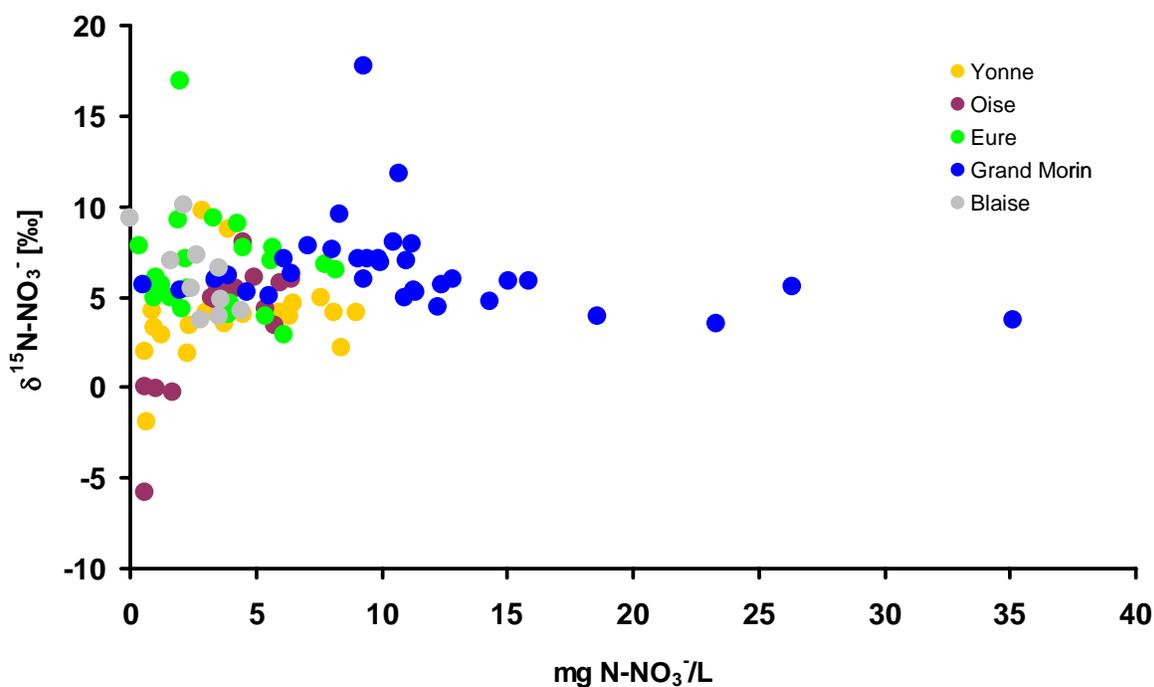
(iii) qu'une part significative des nitrates provenant des eaux des bassins versants peut être dénitrifiée dans les zones ripariennes avant de rejoindre les cours d'eau, ce qui génère un fractionnement isotopique significatif.

Ainsi la composition isotopique des nitrates des eaux de surface dans les petits cours d'eau de tête de bassin reflète, d'une manière complexe mais intégrative, les processus de perte gazeuse affectant le cycle de l'azote dans les sols et les zones riveraines des bassins versants.

Dans le but de tester cette hypothèse et d'apporter à terme des éléments permettant de quantifier de manière intégrée les processus de dénitrification à l'échelle du paysage agricole régional, la composition isotopique de l'azote des nitrates a été analysée dans une centaine d'échantillons prélevés dans divers cours d'eau de tête de bassin du réseau hydrographique de la Seine durant l'année 2006. Nous présentons ici les résultats de ces mesures et les pistes d'interprétation, encore qualitative, qu'elles ouvrent.

## 2. la base de données

Les sites et la stratégie de prélèvement est décrite dans Garnier *et al.* (2007). Les prélèvements ont couvert les bassins versant de la Blaise, de l'Eure, du Grand Morin, l'Oise, et de l'Yonne (Figure 1).



**Figure 1.** Mesures des concentrations en azote nitrique et de leur composition isotopique associée pour les différentes campagnes d'échantillonnage.

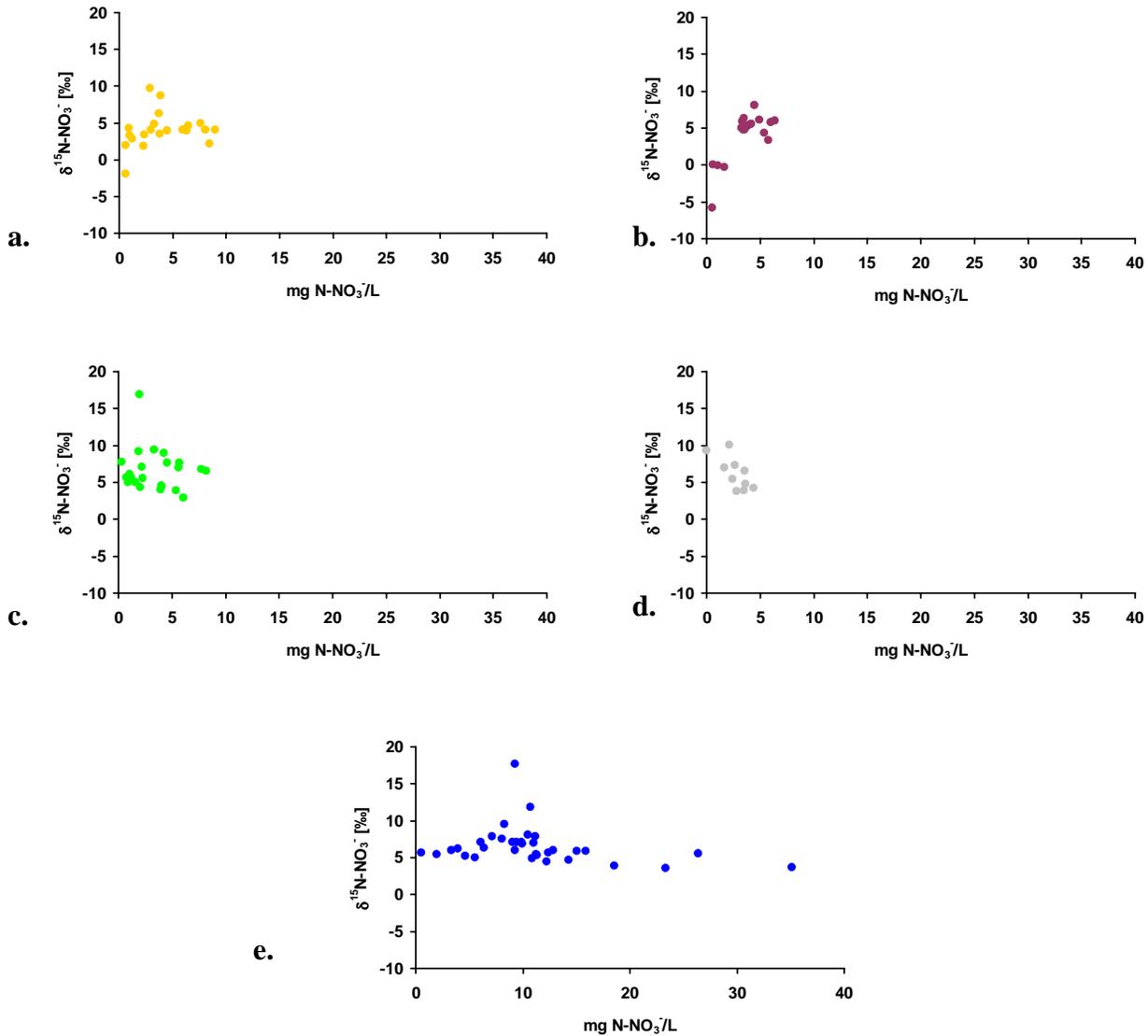
Les eaux du bassin du Grand Morin montrent les plus fortes concentrations en nitrates. Les compositions isotopiques varient beaucoup ( $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ ) entre -6 et 18 ‰. La figure 2 permet de détailler les valeurs trouvées dans chaque bassin versant échantillonné.

Dans le bassin du Grand Morin, siège d'une agriculture céréalière intensive, la composition isotopique des nitrates est voisine de 5 ‰ pour la grande majorité des prélèvements. Cette valeur est très proche de celles de la matière organique des sols du même bassin ( $\delta^{15}\text{N} = 5.7$  ‰,  $n=11$ ). Toutefois certains prélèvements, à concentration en nitrates plus faibles, montrent des compositions isotopiques très élevées, ce que nous interprétons comme attestant la présence d'une dénitrification riparienne (Sebilo *et al.*, 2003).

Les mêmes commentaires peuvent être faits pour le bassin de l'Eure, également essentiellement agricole, quoique les concentrations nitriques n'y excèdent pas 10 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L.

Dans les bassins versants de l'Yonne, de la Blaise et de l'Oise, caractérisés par une plus grande proportion de forêt, trois pôles se distinguent :

- (i) Un pôle à forte concentration en nitrates et à  $\delta^{15}\text{N}$  voisin de 5, que nous interprétons comme représentatif des eaux de lessivage des sols agricoles;
- (ii) un pôle à faibles concentrations en nitrates (0.6 à 3 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L) avec des  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  faibles (-1.9 à 3.3 ‰), représentatif des sols forestiers (Pardo *et al.*, 2006).
- (iii) un troisième pôle est caractérisé par des concentrations en nitrates faibles, mais des  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  élevés, caractéristiques d'une dénitrification riparienne.



**Figure 2.** Représentation des concentrations en nitrates et des compositions isotopiques associées pour chacun des bassins versants échantillonnés : a. bassin versant de l'Yonne; b. bassin versant de l'Oise; c. bassin versant de l'Eure; bassin versant de la Blaise; bassin versant du Grand Morin.

### 3. Interprétation

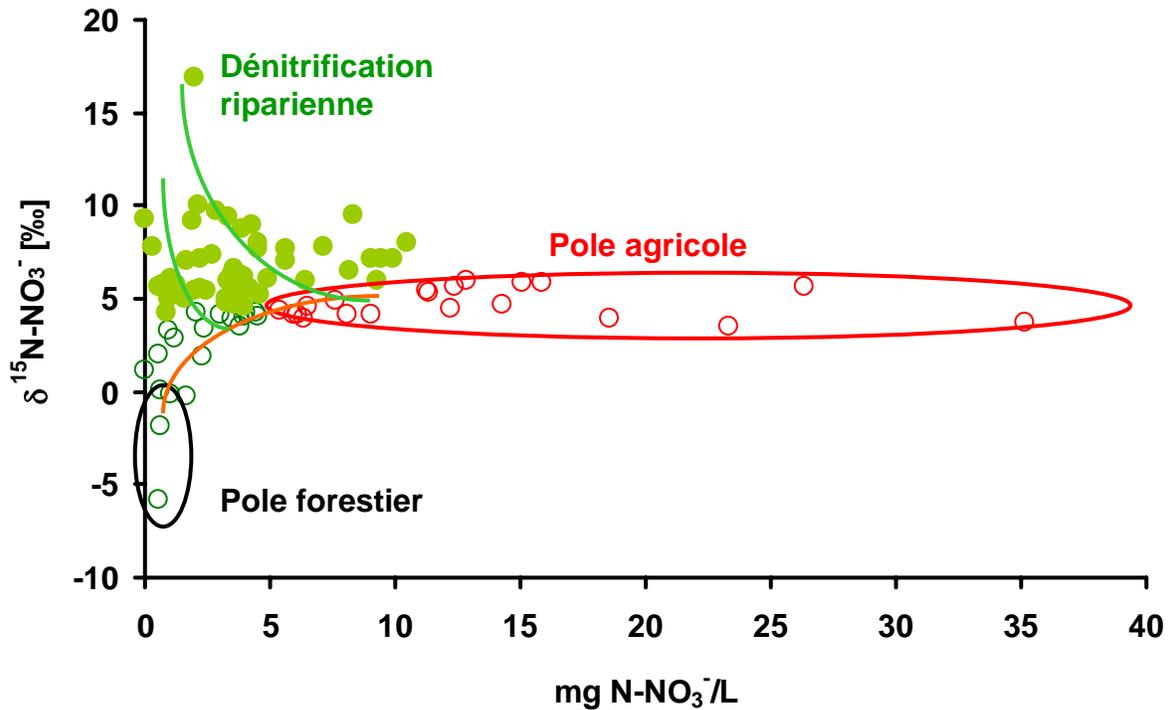
Les zones forestières sont caractérisées par de faibles concentrations en nitrates (0,6 à 4,5 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L) et des δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> proches de zéro (-5,8 à 4,3 ‰).

Les zones agricoles sont caractérisées par de plus fortes concentrations en nitrates (5,4 à 35,1 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L) et des compositions isotopiques sensiblement plus élevées (3,9 à 5,9 ‰).

Un troisième pôle est caractérisé par des concentrations intermédiaires entre les minima forestiers et les maxima agricoles. La composition isotopique de ces nitrates est significativement supérieure tant à celle

du pôle forestier que celle du pôle agricole. Le simple mélange des pôles agricoles et forestiers ne permettant pas d'expliquer ces fortes valeurs, il est probable que ces eaux contiennent des nitrates résiduels d'un processus de dénitrification.

La figure 3 identifie schématiquement ces trois pôles.



**Figure 3.** Représentation des mesures des concentrations en nitrates et des compositions isotopiques associées en fonction du caractère agricole ou forestier des sols des bassins versant échantillonnés, et influence du processus de dénitrification riparienne.

### 3.1. Sols forestiers et sols agricoles

#### 2.1. Les sols forestiers.

Les écosystèmes forestiers du point de vue du cycle de l'azote sont des systèmes relativement fermés. La matière organique des sols fournit à la biomasse végétale les éléments nutritifs, dont l'azote, nécessaires à son développement. L'azote est ensuite restitué au sol par la décomposition des tissus végétaux. Tout l'azote amené à ces systèmes (dépôts atmosphériques et biomasse végétale en décomposition) est réintégré dans le pool de matière organique des sols. Le cycle de l'azote dans les systèmes forestiers est donc très fermé. Pour cette raison, les concentrations en nitrates observées dans ces milieux sont très faibles. La composition isotopique de la matière organique des sols forestiers intègre donc les deux principales sources d'azote dont elle tire son origine :

. Nitrates atmosphériques dont le  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  varie entre -6 et 4 ‰ (Högberg, 1997 ; Kendall *et al.*, 1998 ; Sebilo *et al.*, in prep).

. Azote organique des végétaux dont le  $\delta^{15}\text{N}$  varie entre -4 et 3 ‰ (Mariotti, 1982 ; Pardo *et al.*, 2006).

Ainsi, le  $\delta^{15}\text{N}$  de la matière organique d'un sol forestier, résultant de ces apports, est proche de zéro ou légèrement négatif. Il en va de même pour le  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  des nitrates issus de la minéralisation de la matière organique des sols qui présente toujours des valeurs similaires à celles de la matière organique dont ils sont issus (Sebilo *et al.*, 2006; Sebilo *et al.*, in prep). Des eaux d'origine forestière se caractérisent donc par de faibles concentrations en nitrates et des compositions isotopiques assez basses.

## 2.2. Les sols cultivés.

A la différence des systèmes forestiers, les systèmes de culture doivent être considérés comme des systèmes ouverts, puisque la matière organique produite n'est pas entièrement retournée aux sols sur lesquels elle s'est développée. L'exportation se fait néanmoins sans ségrégation isotopique significative. La composition de la matière organique des sols agricoles devrait donc refléter celle des trois principales sources dont elles sont originaires, c'est-à-dire les engrais de synthèse (-3 à 3 ‰), les dépôts atmosphériques (-6 à 4 ‰), et la fixation atmosphérique de l'azote (qui forme de l'azote organique de  $\delta^{15}\text{N}$  proche de celle du di-azote de l'air, 0 ‰ (Mariotti, 1982)). En réalité, il n'en est rien et les compositions isotopiques des sols cultivés restent significativement supérieures aux sources dont elles sont issues (Sebilo *et al.*, 2005).

Ce paradoxe est vraisemblablement dû aux processus de volatilisation et/ou de dénitrification dans les sols agricoles. Ces processus sont connus pour générer un fractionnement isotopique, qui conduit un enrichissement en  $^{15}\text{N}$  de l'azote résiduel (Mariotti, 1982, Kendall, 1998 ; Sebilo *et al.*, 2005 ; Sebilo *et al.*, soumis).

Ainsi les nitrates issus de la minéralisation de la matière organique des sols agricoles présentent des compositions isotopiques significativement plus élevées que celles mesurées en système forestier, où la volatilisation et/ou la dénitrification dans les sols sont bien moins importantes.

La composition isotopique de l'azote organique des sols, et des nitrates qui en dérivent, reflète donc, intégrée sur le long terme et à l'échelle du paysage, les processus de pertes gazeuses dans les sols.

## 3.2. La dénitrification riparienne.

Entre le moment où ils quittent la zone sous racinaire et celui où ils rejoignent les eaux de surface, les nitrates issus de la minéralisation de la matière organique du sol peuvent encore subir un processus de dénitrification dans les zones ripariennes, c'est-à-dire dans des zones humides d'interaction directes entre les eaux issues du bassin versant et les eaux de surface. Ce processus est susceptible d'engendrer un fractionnement isotopique significatif (Lehmann *et al.*, 2003 ; Sebilo *et al.*, 2003, 2006). Ce signal se superpose à celui résultant des processus décrits précédemment (Figure 3). Ainsi, des eaux de surface ayant subi un processus de dénitrification riparienne seront caractérisées par des concentrations en azote nitrique plus faible que la concentration attendue du simple mélange des eaux, agricoles et forestières, dont elles sont issues, et une composition isotopique plus élevée.

## 4. Conclusions et perspectives

La composition isotopique naturelle de l'azote nitrique des petits cours d'eau de tête de bassin constitue donc un indicateur complexe et intégratif des processus de dénitrification qui se déroulent dans les sols et dans les zones humides riveraines. Certains auteurs avaient déjà observé, à l'échelle de grands systèmes fluviaux, que la composition isotopique des nitrates à l'exutoire reflète la couverture agricole ou forestière des bassins versants (Voss et al., 2006). Nous montrons ici que la raison en est complexe. Mais l'interprétation que nous en donnons permet d'entrevoir la possibilité de borner quantitativement l'importance des pertes gazeuses affectant le cycle de l'azote à l'échelle du paysage régional sous l'effet séculaire de l'agriculture.

## 5. Références

- Högberg P. (1997).  $^{15}\text{N}$  natural abundance in soil-plant systems. *New Phytol.* 137 : 179 – 203.
- Kendall, C. (1998). Tracing nitrogen sources and cycling in catchments. In *Isotope Tracers in Catchment Hydrology* (ed. C. Kendall and J.J. McDonnell), pp 521-576. Elsevier, Amsterdam.
- LehmannMF, Reichert P, Bernasconi SM, Barbieri A., McKenzie A. (2003). Modelling nitrogen and oxygen isotope fractionation during denitrification in a lacustrine redox-transition zone. *Geochimica & Cosmochim Acta.* 67(14) : 2529–2542.
- Mariotti A. (1982). Apports de la géochimie isotopique à la connaissance du cycle de l'azote. *Thesis.* Université Pierre et Marie Curie. 476 pp.
- Pardo L.H., Templer P.H., Goodale C.L., Duke S., Groffman P.M., Adams M.B., Boeckx P., Boggs J., Campbell J., Colman B., Compton J., Emmett B., Gundersen P., Kjonaas J., Lovett G., Mack M., Magill A., Mbila M., Mitchell M.J., McGee G., McNulty S., Nadelhoffer K., Ollinger S., Ross D., Ruet H., Rustad L., Schaberg P., Schiff S., Schleppi P., Spoelstra J & Wessel W. (2006). Regional assessment of N saturation using foliar and root  $\delta^{15}\text{N}$ . *Biogeochemistry.* (in press). 38 pp.
- Sebilo M., Billen G., Grably M. & Mariotti A. (2003). Isotopic composition of nitrate-nitrogen as a marker of riparian and benthic denitrification at the scale of the whole Seine River system. *Biogeochemistry.* 63 : 35-51.
- Sebilo M., Mariotti A., Nicolardot B., Mayer B., Mary B. & Billen G. (2005). Rôle de la matière organique des sols sur le lessivage des nitrates en sols de craie : Apport de la biogéochimie isotopique. Rapport 2004 Piren Seine. 18 pp.
- Sebilo M., Billen G., Mayer B., Billiou D., Grably M., Garnier J. & Mariotti A. (2006). Assessing nitrification and denitrification in the Seine River and estuary using chemical and isotopic techniques. *Ecosystems.* 9 : 564-577.
- Sebilo M., Billen G., Mayer B., Billiou D. & Mariotti A. (in prep). The role of the organic matter pool of agricultural soils in nitrate pollution: Isotopic tracing ( $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$  and  $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ ).
- Voss, M, B. Deutsch, R. Elmgren, C. Humborg, P. Kuuppo, M. Pastuszak, C. Rolff, and U. Schulte (2006). Source identification of nitrate by means of isotopic tracers in the Baltic Sea catchments *Biogeosciences*, 3, 663–676, 2006.