

Evaluation et modélisation de la rétention d'azote à l'échelle du bassin versant : l'apport de la biogéochimie isotopique

Mathieu Sebilo, Gilles Billen (UMR Sisyphe, Paris)

Micheline Grably, André Mariotti (UMR 162 Biogéochimie Isotopique, Paris)

L'approche de bilan-modélisation développée sur la base du modèle SENEQUE a permis de proposer une image quantitative des principaux flux d'azote responsables de la contamination nitrique des eaux superficielles et souterraines du bassin de la Seine. Cette démarche a été poursuivie, et appliquée de façon rétrospective, de manière à rendre compte de l'évolution observée de la contamination nitrique durant les 40 dernières années à l'échelle du bassin. Cette approche conduit à attribuer aux zones ripariennes un rôle majeur d'élimination des nitrates d'origine agricole, ce qui suggère qu'une politique paysagère de réhabilitation des zones humides riveraines pourrait représenter un mode efficace de maîtrise de la contamination nitrique.

L'importance même de ce résultat nous a conduit à chercher une méthode indépendante pour contraindre davantage le bilan de l'azote à grande échelle et valider ainsi les estimations fournies par le modèle SENEQUE. C'est dans ce but qu'a été initiée cette année l'étude de la composition isotopique naturelle de l'azote et de l'oxygène des nitrates. Nous en présentons ici les premiers résultats.

1. Application rétrospective du modèle SENEQUE (1955-1998)

1.1. Principes et données d'entrée

Le modèle SENEQUE 1.3, décrit de manière détaillée précédemment (Billen & Garnier, 1999), considère dans le bassin de la Seine les 4 grands sous-bassins tributaires, les 3 grands barrages-réservoirs et l'axe fluvial et estuarien de la confluence Marne à Caudebec (Figure 1). Dans un but de comparaison rétrospective, il a été appliqué à 3 années hydrologiquement assez similaires: 1955, 1971 et 1991, qui représentent trois années sèches.

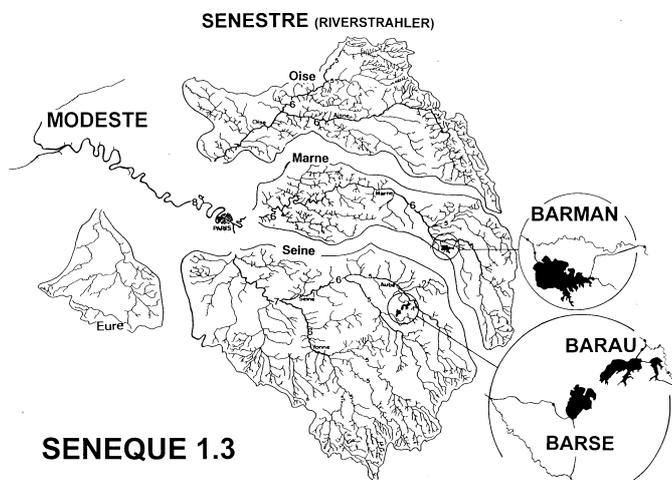


Figure 1. Division du bassin de la Seine en 4 sous-bassins et un axe par le Modèle SENEQUE 1.3.

En ce qui concerne l'hydrologie, les données de pluviométrie décadaire sur la période étudiée nous ont été fournies par Météo-France, celles relatives à la gestion des grands ouvrages de retenues par l'IIBRBS. La validation du modèle hydrologique est obtenue par comparaison des simulations du débit à Poses avec les mesures disponibles à cette station (Ficht, comm. pers.) (voir Fig. 2).

La période étudiée est caractérisée par d'importants changements de l'usage du sol et des pratiques agricoles (voir Benoît et al., ce rapport), résumées dans le tableau 1. Les concentrations en nitrates à la base de la zone racinaire a été déterminée à partir de ces données, détaillées par sous-bassins. La teneur en nitrates des aquifères est définie à partir des rares données disponibles de suivi à long terme de la teneur en nitrates des aquifères. Le taux de rétention riparienne est considéré comme dépendant globalement de l'importance du drainage agricole (Figure 3). L'ensemble des contraintes relatives aux apports diffus de nitrates est ajusté sur base des données historiques disponibles à l'exutoire des grands bassins (Naves, 1989; Cun et al., 1997) (voir Fig. 2).

Tableau 1: *Changements dans l'usage du sol et l'épandage d'engrais azotés dans le bassin de la Seine au cours de la période 1955 à 1991. (sources: SCEES: statistiques agricoles départementales)*

	1955	1971	1991
utilisation d'engrais (kgN/ha(terre arable)/an)	13	95	149
terres arables (%)	44	47	52
prairies et cultures fourragères (%)	15	16	10
forêt (%)	23	24	25

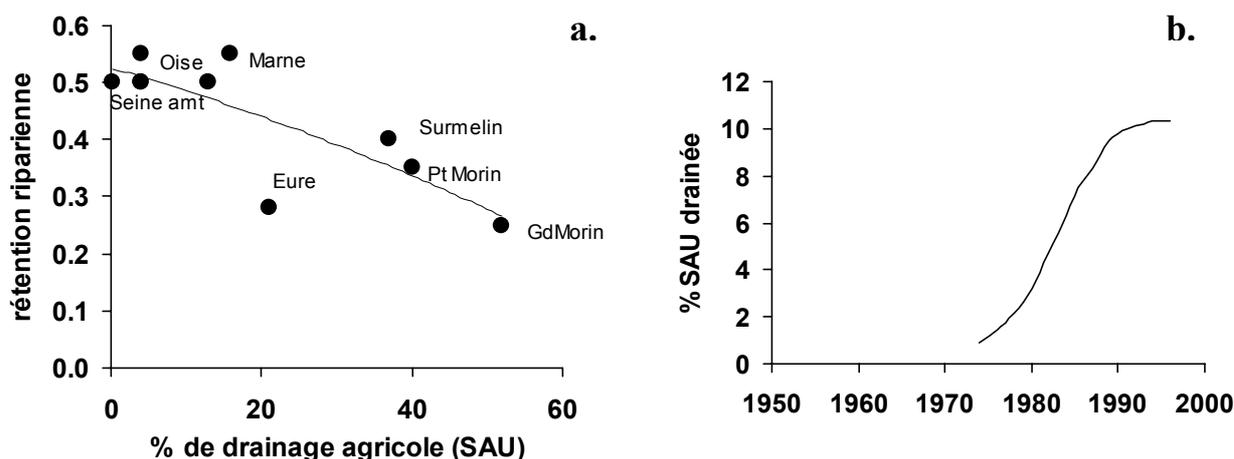


Figure 3. *a. Effet global du drainage agricole sur le taux de rétention riparienne, d'après les ajustements réalisés sur la situation de quelques sous-bassins de la Seine en 1991-1994 (Billen & Garnier, 1999). b. Evolution récente du taux de drainage agricole (calculées par intégration des surfaces équipées annuellement entre 1974 et 1995, données CEMAGREF citées par AESN, 1996).*

Les apports ponctuels sont fournis par les fichiers des rejets des industriels et des collectivités communiqués par l'AESN en ce qui concerne, la période 1991, et par le dépouillement du premier recensement des rejets polluants du bassin de la Seine, pour ce qui concerne 1971 (AFSN, 1976). Pour l'année 1955, les données sont plus incertaines, et ont été extrapolées à partir d'informations sur la démographie et sur l'équipement existant en ouvrages de collecte et d'épuration des eaux usées.

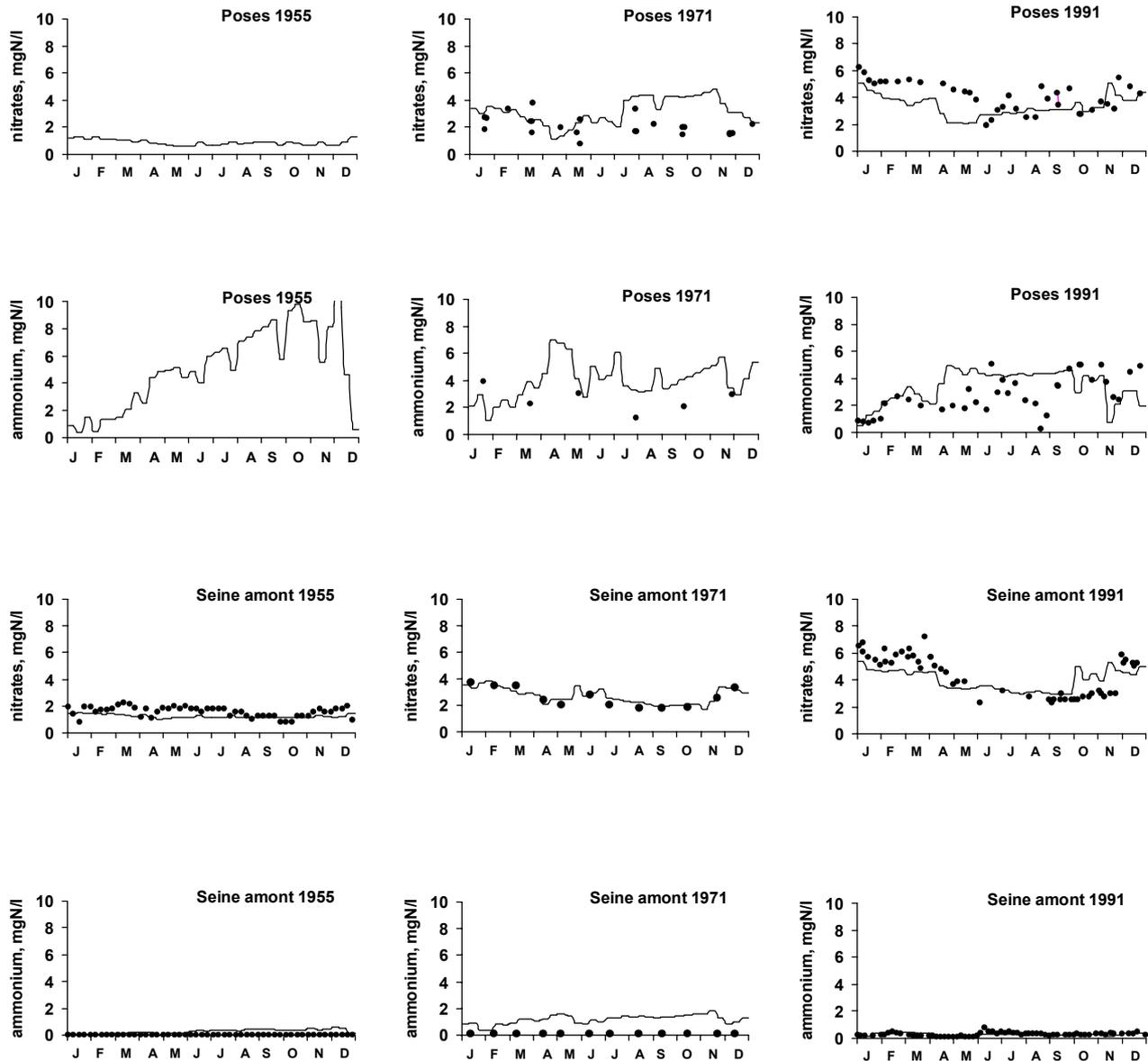


Figure 2. Simulation par le modèle SENEQUE des variations saisonnières de la concentration en nitrates et en ammonium dans la Seine à Ivry et à Poses, en 1955, 1971 et 1991. Comparaison avec les données disponibles (Naves, 1989; C. Cun et al. 1997; A. Ficht, pers. comm.).

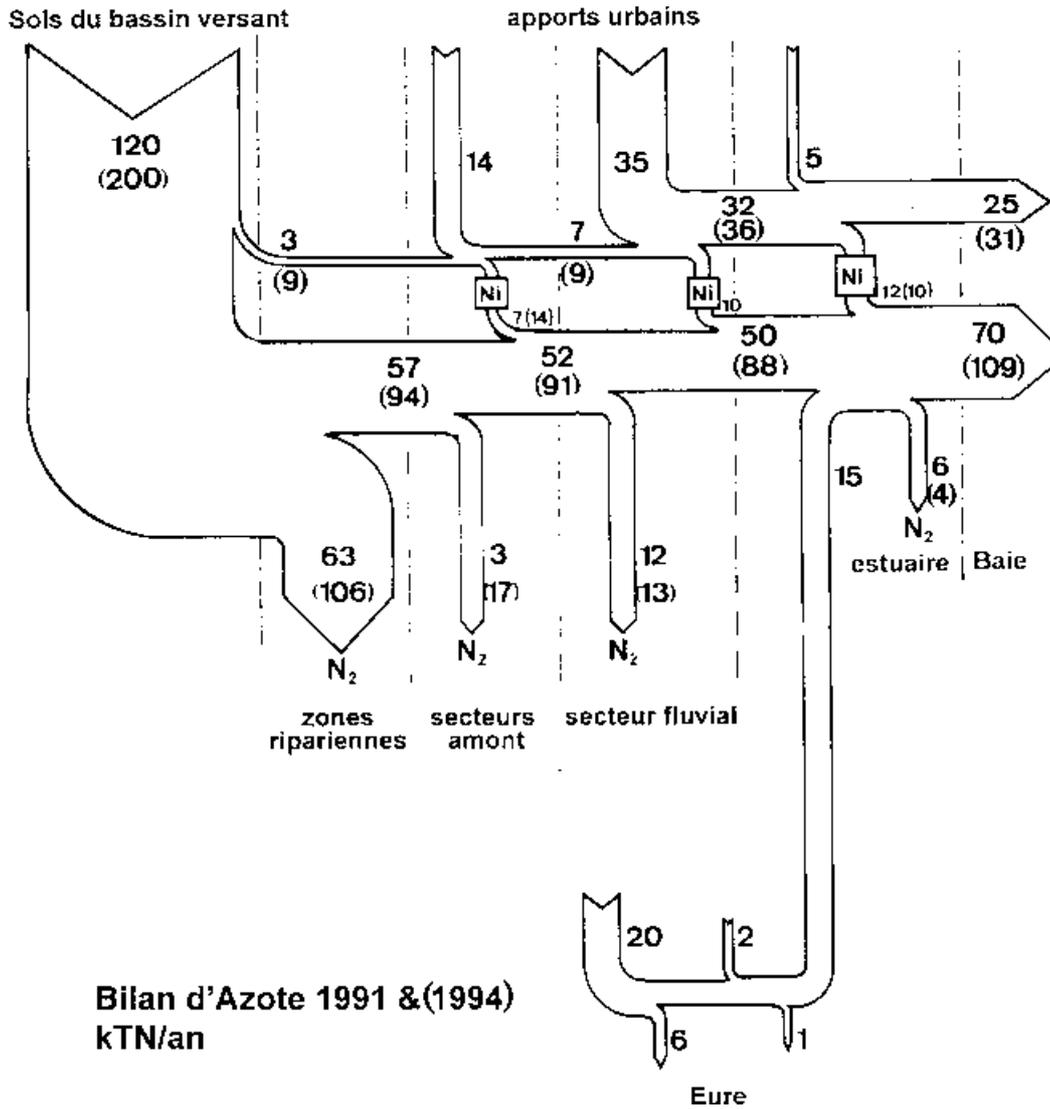
1.2. Bilan des transferts d'azote

Un bilan complet des transferts d'azote à l'échelle du bassin de la Seine peut être calculé à l'aide du modèle SENEQUE pour les 3 situations étudiées. Il est présenté dans la figure 4, en 10^3 tonnes d'azote.

En 1955, les apports diffus d'azote devaient être près de 3 fois moins importants qu'actuellement, avec un taux de rétention riparienne proche de 60%. Dans ces conditions, les apports ponctuels (principalement sous forme d'azote réduit, ammoniacal ou organique), déjà sensiblement du même ordre de grandeur qu'actuellement, et dominaient dans le bilan d'azote à l'échelle du bassin.

En 1991, les apports diffus d'azote nitrique par lessivage direct des sols ou en provenance des aquifères représentent 2.5 fois les apports ponctuels d'eau usées. Cette proportion est encore plus importante lors d'années humides récentes comme 1994. La rétention riparienne de ces apports diffus, bien que très variable selon les sous-bassins, peut être estimée à près de 40% pour l'ensemble du bassin. La charge azotée effective dans les eaux de surface (c'est-à-dire après rétention riparienne) est donc d'environ 60% d'origine diffuse et de 40% d'origine ponctuelle. La rétention par dénitrification benthique dans le cours même des rivières et dans les annexes hydrauliques représente 15-20% de la charge effective.

L'importance du rôle des zones humides riveraines sur la rétention de l'azote diffus, telle qu'elle apparaît comme conclusion de la démarche SENEQUE, constitue un résultat très important sur le plan pratique. Ce résultat permet de penser que l'extension récente du drainage agricole, et le court-circuitage des zones riveraines qui en est résulté, ont constitué, en même temps que l'augmentation du recours aux engrais azotés, un facteur clé de l'accroissement des teneurs en nitrates dans les eaux de surface. Il suggère également qu'une politique paysagère de réhabilitation de ces zones pourrait constituer un levier efficace de maîtrise de la contamination nitrique. L'importance même de ce résultat conduit à s'interroger sur sa fiabilité. Il est vrai que la détermination des coefficients de transfert telle qu'elle a été réalisée dans ce travail est très sensible aux estimations qui sont faites de la teneur en nitrates des eaux sous-racinaires et souterraines. Une validation de la méthode sur des données indépendantes serait donc bienvenue.



	ktonnesN/an	1955	1971	1991
apports				
apports par drainage des sols et en provenance des aquifères		48	79	140
apports urbains		52	64	56
sorties				
rétention ou dénitrification riparienne		30	40	69
rétention ou dénitrification dans la systèmes de surface		11	36	32
exportation à la mer		59	66	95

Figure 4. Bilan des apports, du transport et de la rétention d'azote dans le réseau hydrographique de la Seine en 1955, 1971 et 1991 (Billen et al., 1999 ; Siméonov, 1997).

2. La composition isotopique naturelle des nitrates comme indicateur de leur origine et de leurs transformations.

La composition isotopique naturelle des nitrates est en effet le reflet à la fois de l'origine des nitrates (les différentes sources de nitrates aux eaux de surface peuvent se distinguer par leur composition isotopique) et des transformations qu'ils subissent dans l'hydrosystème (certains processus comme la dénitrification affectent la composition isotopique du pool de nitrates sur lesquels ils agissent). L'objectif que nous poursuivons, conjointement avec d'autres équipes dans le monde (Battaglin et al., 1997; Mayer et al., in prep.), est de tirer parti de l'information contenue dans la composition isotopique naturelle de l'azote et de l'oxygène des nitrates pour mieux contraindre le bilan des origines et des transformations de l'azote à l'échelle du bassin de la Seine.

2.1 Composition isotopique des sources

La composition isotopique est généralement définie de manière relative de la façon suivante:

$$\delta^{15}\text{N}\text{‰} = \left(\frac{{}^{15}\text{N} / {}^{14}\text{N} \text{ échantillon}}{{}^{15}\text{N} / {}^{14}\text{N} \text{ standard}} - 1 \right) \times 1000$$

L'étalon international pour les mesures de $\delta^{15}\text{N}\text{‰}$ est l'azote atmosphérique pour lequel le rapport ${}^{15}\text{N} / {}^{14}\text{N}$ standard vaut 0.003663.

En ce qui concerne le bassin de la Seine, nous avons rassemblé dans le tableau 2 les valeurs disponibles de $\delta^{15}\text{N}\text{‰}$ pour différents compartiments sources. Des différences régionales significatives apparaissent, liées notamment à la diversité lithologique du bassin.

Tableau 2. *Gammes de valeurs de $\delta^{15}\text{N}\text{‰}$ des nitrates pour différents compartiments sources de nitrates dans le bassin de la Seine (d'après Mariotti, 1982).*

	région	$\delta^{15}\text{N}\text{‰ NO}_3$
engrais azotés	Bassin de la Seine	-1 à + 2.3
eau sous racinaire en site non cultivé	Brie	+7
eau sous racinaire en site cultivé	Brie	4.5 à 5
	Beauce	4.5 à 5.5
	Champagne	2
aquifères	limons de Brie	5 à 6
	nappe de Beauce	3 à 5
	Craie	2
	Calcaire de Champigny	4 à 8
ammonium des rejets domestiques		+10

2.2 Enrichissement isotopique lié aux processus

Une faible différence de réactivité entre les isotopes lourds et légers de l'azote ou de l'oxygène peut conduire à un fractionnement isotopique lors des réactions de transformation des composés de l'azote. Ainsi, par exemple, lors de la dénitrification, on assiste à un fractionnement isotopique, résultant de la rupture de la liaison N-O, les liaisons établies entre isotopes lourds se rompant légèrement plus lentement que les liaisons entre isotopes légers. Par conséquent, lors de la dénitrification, le nitrate résiduel est enrichi en isotopes lourds.

Le fractionnement isotopique α est défini rigoureusement par le rapport des constantes de vitesse (k) des deux espèces isotopiques :

$$\alpha = k^{15}\text{N} / k^{14}\text{N}.$$

On définit également le facteur d'enrichissement isotopique de la réaction, ϵ , exprimé en ‰, par analogie avec la notation δ ‰ :

$$\epsilon = 1000 (\alpha - 1).$$

On montre aisément à partir de ces définitions que, lors d'une réaction $S \rightarrow P$, la vitesse de production de ^{15}NP ($d^{15}\text{NP}/dt$) est reliée à la vitesse de production de ^{14}NP ($d^{14}\text{NP}/dt$) par la relation :

$$(d^{15}\text{NP}/dt) / (d^{14}\text{NP}/dt) = (10^{-3} \epsilon + 1) (^{15}\text{NS}/^{14}\text{NS}) \quad (1)$$

Lors d'une réaction s'effectuant en milieu clos (c'est à dire sans renouvellement du substrat), la composition isotopique du substrat à un temps t peut être calculée à partir de l'équation de Rayleigh, qui découle de l'intégration de l'équation (1) ci-dessus:

$$\delta_s = \delta_{s0} + \epsilon \ln C/C_0 \quad (2)$$

où δ_{s0} est la composition isotopique du substrat au temps initial, où C_0 et C sont respectivement les concentrations du substrat au temps initial et au temps t , et où ϵ est le facteur d'enrichissement isotopique de la réaction.

Le tableau 3 rassemble les données de la littérature relatives aux facteurs d'enrichissement isotopique des principaux processus impliqués dans le cycle de l'azote.

Tableau 3. Facteurs d'enrichissement isotopique rapportés dans la littérature pour divers processus liés au cycle de l'azote.

processus	$\epsilon^{15}\text{N}\text{‰ NO}_3$	référence
dénitrification	- 33 à -11	Mariotti, 1983
nitrification	- 28 à -12	Mariotti, 1982
absorption végétale	0 à - 2	Mariotti, 1983

3. Dénitrification benthique et riparienne: enrichissement isotopique

3.1 Suivi de la dénitrification dans le lac du Der

A titre de premier test de la démarche d'utilisation de la composition isotopique comme marqueur du processus de dénitrification, des mesures ont été effectuées dans le lac du Der, dont on sait (Garnier et al., 1998) qu'il est le siège, pendant sa période de stagnation, d'une dénitrification benthique très importante. Un suivi de la concentration en nitrates et de leur composition isotopique a donc été effectué de mai à octobre 1998. Les résultats, rassemblés dans la figure 5a montrent en effet que la décroissance de la teneur en nitrate s'accompagne d'un enrichissement en isotopes lourds. Cet enrichissement reste cependant assez modeste, puisque le $\delta^{15}\text{N}$ ne dépasse guère 8 ‰.

Le lac du Der restant clos (pas d'eau dérivée) durant la période d'observation, les conditions d'application de la formule de Rayleigh sont réunies. Nous avons donc calculé dans la figure 5b les courbes théoriques de l'enrichissement en ^{15}N des nitrates résiduels pour différentes valeurs de coefficient ϵ d'enrichissement isotopique. La comparaison avec les points expérimentaux montre que nos résultats sont compatibles avec un coefficient d'enrichissement isotopique voisin de -2 ‰.

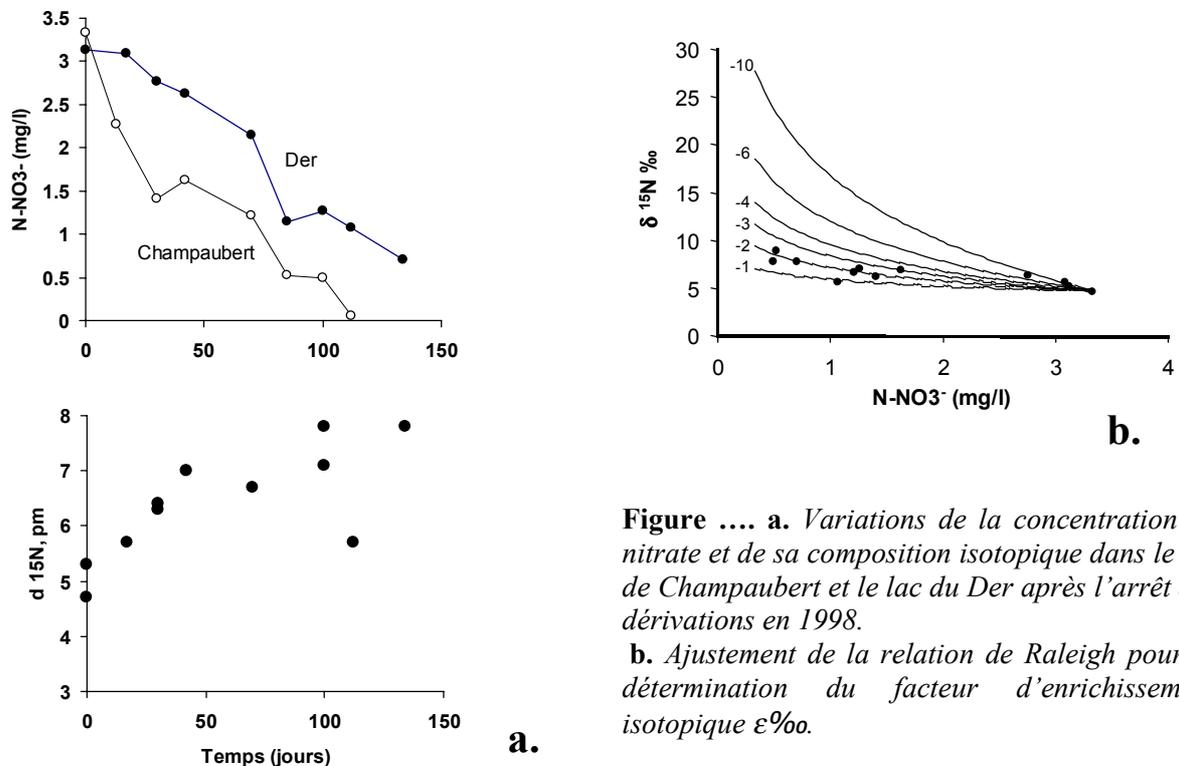


Figure a. Variations de la concentration en nitrate et de sa composition isotopique dans le lac de Champaubert et le lac du Der après l'arrêt des dérivations en 1998.

b. Ajustement de la relation de Rayleigh pour la détermination du facteur d'enrichissement isotopique ϵ ‰.

Un tel coefficient d'enrichissement est très faible. Nous attendions des enrichissements beaucoup plus marqués, puisque des études menées dans des systèmes dénitrifiants (en laboratoire ou dans des aquifères) ont révélé des facteurs d'enrichissement isotopiques au minimum de -5 à -6 ‰ et pouvant aller jusqu'à -33 ‰. (voir ci-dessus).

Il se pourrait que le faible enrichissement isotopique constaté résulte du fait que l'étape limitante du processus de consommation des nitrates ne réside pas dans la dénitrification benthique elle-même, mais plutôt dans la diffusion des nitrates de la colonne d'eau vers les sites de dénitrification situés dans le sédiment. Le processus de migration, largement dépendant des processus de bioturbation dans les couches superficielles du sédiment (Billen et al., 1998), ne serait pas un processus discriminant du point de vue isotopique. Une fois passée cette étape de migration, les nitrates seraient quantitativement dénitrifiés, sans effet visibles sur la composition isotopique des nitrates résiduels de la colonne d'eau.

3.2. Expérience de dénitrification in vitro

Pour tester l'hypothèse que nous venons d'émettre pour expliquer la faible signature isotopique de la dénitrification benthique sur les nitrates résiduels du Lac du Der, nous avons réalisé une expérience de laboratoire permettant de vérifier s'il existe une différence de signature isotopique entre la dénitrification benthique des nitrates de la colonne d'eau, après qu'ils aient diffusés à travers les sédiments et la dénitrification qui a lieu au sein même du milieu où ces nitrates se trouvent.

L'expérience consiste à suivre les teneurs en nitrates et leur composition isotopique dans des conditions simulant deux systèmes naturels bien distincts : un système où la dénitrification se fait dans les sédiments, après migration des nitrates d'une colonne d'eau aérobie (analogue du Lac du Der), et un système où la nitrification se fait au coeur même de la phase où se trouvent les nitrates (analogue d'une zone riveraine traversée par un flux de nitrates). Un même sédiment vaseux prélevé dans la Seine est incubé

(i) en aérobiose, dans des flacons de 2 l., remplis d'eau de Seine bullée en permanence à l'air pendant toute la durée de la manipulation. Le débit de bullage est suffisant pour assurer en permanence des conditions aérobies dans la phase aqueuse, mais suffisamment calme pour ne pas remettre le sédiment en suspension. Les flacons sont maintenus à l'obscurité pour éviter toute activité algale. Un inhibiteur de nitrification (Nitrapyrine 5 mg/l, Brion et Billen, 1998) est ajouté, de manière à éviter l'interférence de ce processus sur les résultats.

(ii) en anaérobiose, dans des flacons bullés à l'azote pour chasser l'oxygène dissous, puis fermés hermétiquement et placés sur table agitante pour maintenir le sédiment en suspension.

Les résultats d'une expérience typique sont présentés dans la figure 6. L'application de la relation de Raleigh (2) permet de déterminer la valeur du facteur d'enrichissement isotopique ϵ ‰ correspondant aux deux conditions d'expérience (Fig. 6).

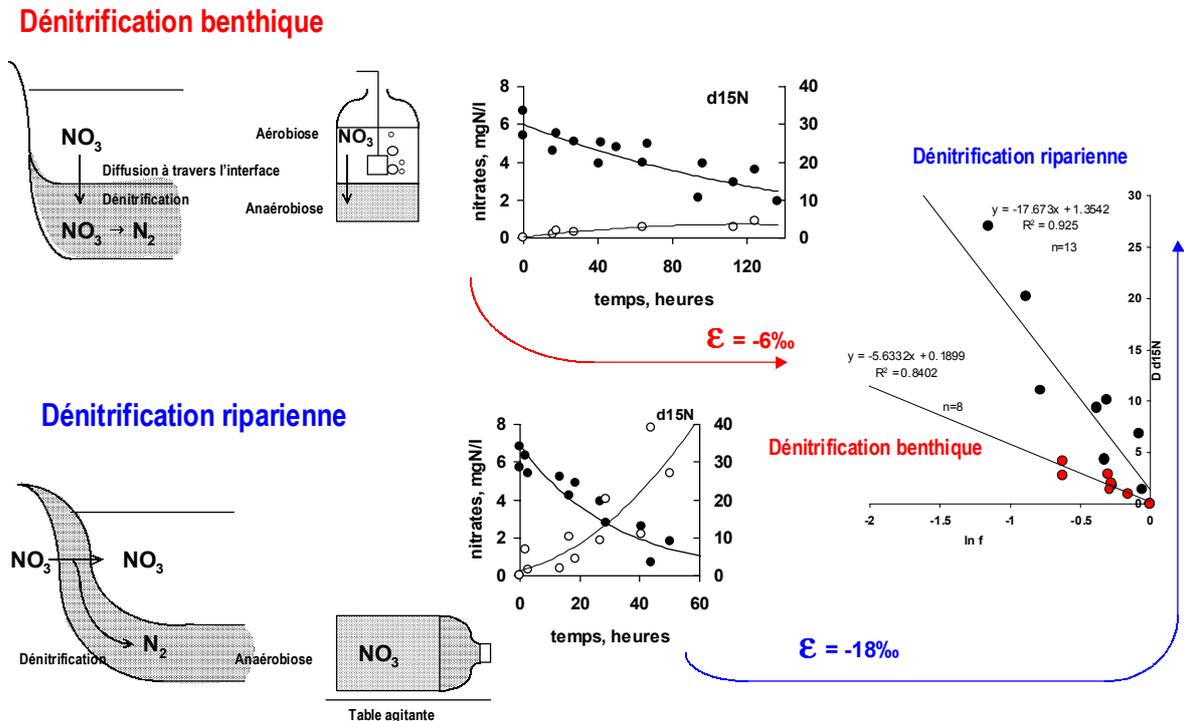


Figure 6. Expérience de dénitrification in vitro simulant les conditions de la dénitrification benthique des nitrates présents dans une colonne d'eau sus-jacente aérobie, et la dénitrification riparienne agissant directement sur des nitrates présents en conditions anaérobies. L'enrichissement isotopique des nitrates résiduels est très différent dans les deux situations.

On trouve $\epsilon = -2 \text{ ‰}$ dans l'expérience en aérobie, et $\epsilon = -20 \text{ ‰}$ dans l'expérience en anaérobie. Ceci confirme l'hypothèse émise, à savoir que la migration des nitrates vers la zone benthique est bien l'étape limitante, peu discriminante isotopiquement, de la disparition des nitrates dans un système où la dénitrification n'a son siège que dans les sédiments.

Ce résultat est important pour interpréter les variations de composition isotopique dans un réseau hydrographique, puisqu'il implique que le processus d'élimination des nitrates par dénitrification dans les sédiments du lit des cours d'eau ou des annexes hydrauliques ne s'accompagne pas d'une signature isotopique très marquée. Au contraire, les processus de dénitrification qui intéressent le flux de nitrates en provenance des zones sous-racinaires des sols du bassin versant et des aquifères, avant qu'il n'atteigne les cours d'eau, doit s'accompagner d'un enrichissement isotopique beaucoup plus clair, puisqu'il s'agit là d'une dénitrification dans la phase même où sont présents les nitrates.

4. Survey estival de la composition isotopique naturelle des nitrates

Une soixantaine d'échantillons ont été prélevés et analysés dans divers cours d'eau du réseau hydrographique de la Seine en juin et juillet 1999, fournissant une image de la distribution de la composition isotopique de l'azote des nitrates à l'échelle du bassin (Fig. 7).

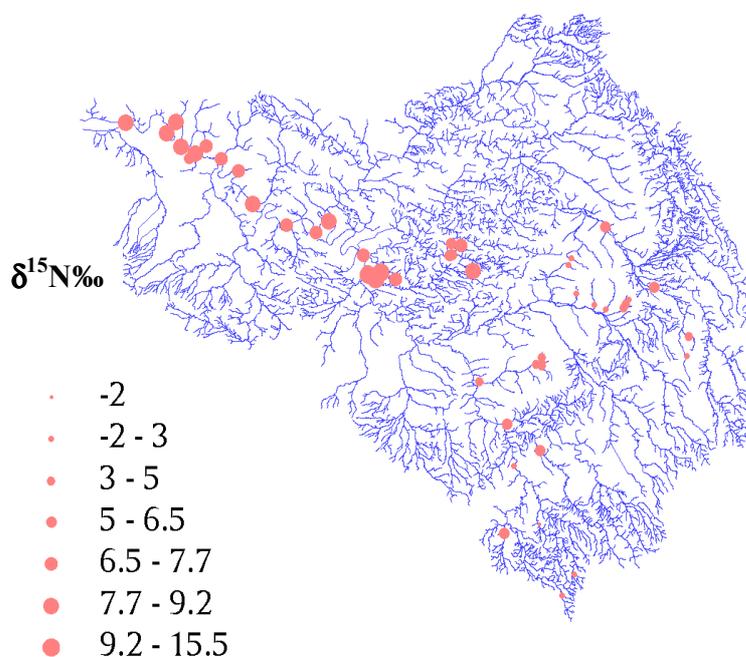


Figure 7. Composition isotopique de l'N des nitrates échantillonnés en été 1999 dans des cours d'eau de différents ordres dans le bassin de la Seine.

La concentration en nitrates des cours d'eau échantillonnés varie de 0.5 à 12 mgN/l, en fonction de la proportion de terres agricoles dans le bassin versant amont (Fig. 8).

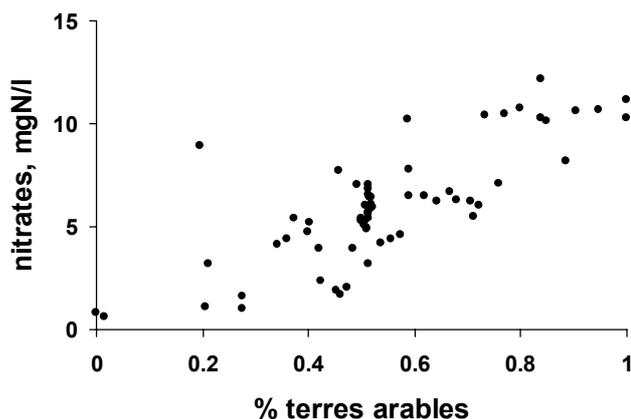


Figure 8. Concentrations en nitrates des échantillons de cours d'eau prélevés en été 1999, pour l'analyse de leur composition isotopique, en fonction de la proportion de terres arables dans leur bassin versant.

La composition isotopique dépend manifestement d'autres facteurs, parmi lesquels la lithologie du bassin joue un rôle majeur (Fig. 9). Les petits bassins situés dans la Craie (tous caractérisés par une forte proportion de terres arables) présentent des $\delta^{15}\text{N}\text{‰}$ de l'ordre de 2-4 ‰. Ces mêmes valeurs caractérisent les bassins jurassiques, où l'on rencontre pourtant des teneurs plus faibles en nitrates. Les bassins très forestiers, tant dans le jurassique que dans le Morvan, sont caractérisés par de faibles teneurs en nitrates avec des compositions isotopiques proches de 0 ‰. Dans les bassins tertiaires, les compositions isotopiques sont sensiblement plus élevées (jusqu'à 15 ‰) et beaucoup plus variables. C'est dans cette classe de situations que la signature du processus de dénitrification riparienne devrait être recherchée.

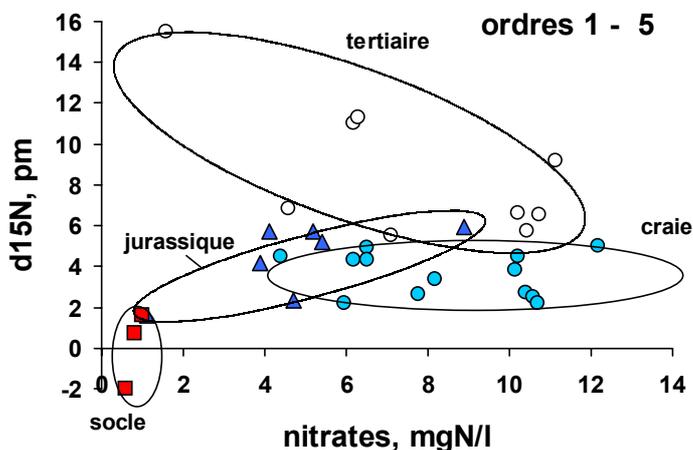


Figure 9. Concentration et composition isotopique de l'N des nitrates des cours d'eau d'ordre 1 à 5 du bassin de la Seine en période estivale, par grandes régions lithologiques.

La composition isotopique des nitrates dans les cours d'eau d'ordre 5 à 8 est beaucoup moins variable, puisqu'elle intègre le signal de l'ensemble des tributaires amont (Figure 10 a.). Toutefois les valeurs de $\delta^{15}\text{N}\text{‰}$ trouvées sont significativement plus élevées que celles attendues par le simple mélange des eaux des différentes zones lithologiques de leur bassin, alors que leur teneur en nitrate est significativement plus basse (Figure 10 b.). Si ce résultat se confirme, il pourrait être l'indication d'un processus de dénitrification.

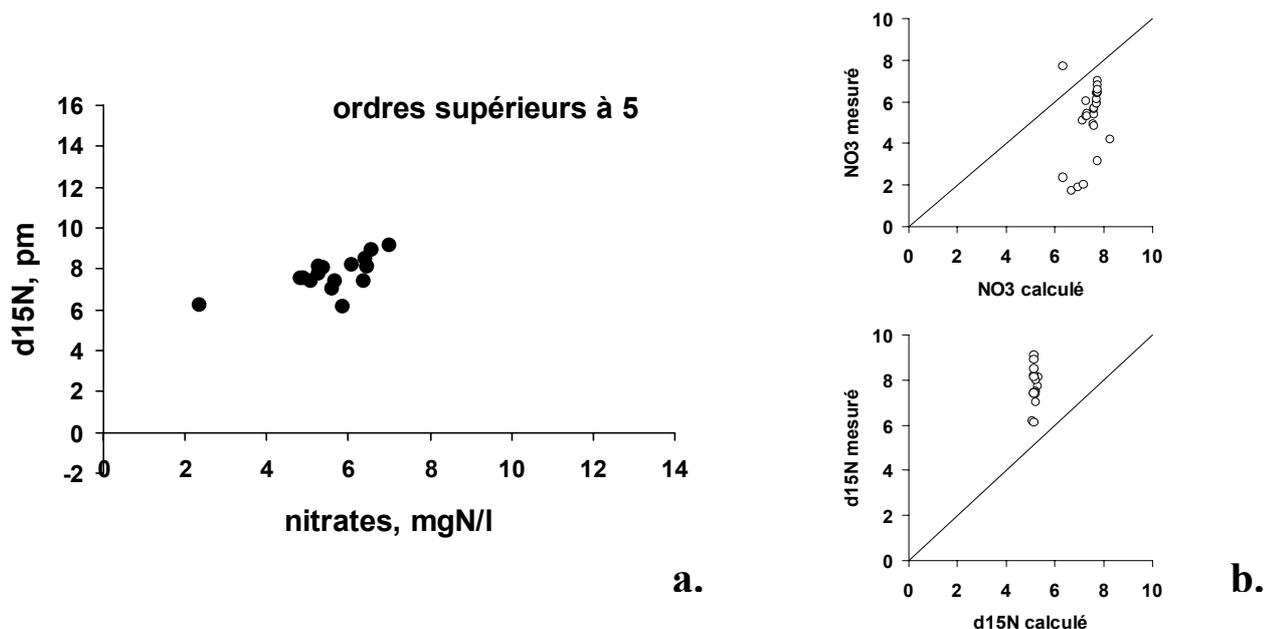


Figure 10 a. Concentration et composition isotopique de l'N des nitrates des cours d'eau d'ordre 6 à 8 du bassin de la Seine en période estivale. **b.** Comparaison avec les valeurs calculées à partir des moyennes pondérées trouvées pour les eaux de petits cours d'eau dans les régions lithologiques contributives de leur bassin versant.

5. Modélisation de la composition isotopique de l'azote

Pour achever d'explorer la faisabilité de l'utilisation de la composition isotopique naturelle de l'azote comme traceur des processus de dénitrification à l'échelle d'un bassin versant, nous avons intégré au modèle SENEQUE un module de calcul de la composition isotopique de l'azote.

5.1. Principes

Le principe du calcul réalisé par le modèle SENEQUE appliqué aux chevelus hydrographique est de suivre une masse d'eau depuis la source des cours d'eau ordre 1 jusqu'à l'exutoire du bassin, en tenant compte :

- des apports latéraux de débit et de matières en provenance du bassin versant propre (apports diffus) et des affluents latéraux ;
- des apports ponctuels en provenance des ouvrages d'assainissement ;

- des transformations liées aux processus biogéochimiques qui se déroulent dans le réseau hydrographique.

Le calcul de la composition isotopique des formes de l'azote se fait de la même manière, en calculant de manière indépendante à chaque pas de calcul les concentrations des formes ^{14}N et ^{15}N (ou ^{18}O et ^{16}O) de chaque constituant azoté, selon la formule (1) du § 2 ci-dessus.

5.2. Données d'entrée

Le module 'isotopique' du modèle SENEQUE requiert deux types de données d'entrées.

- Il faut connaître la composition isotopique des sources d'azote au système (voir tableau ..)
- Il faut connaître le coefficient d'enrichissement isotopique de chaque processus impliqué (voir tableau ...). Nous avons retenu les valeurs suivantes:

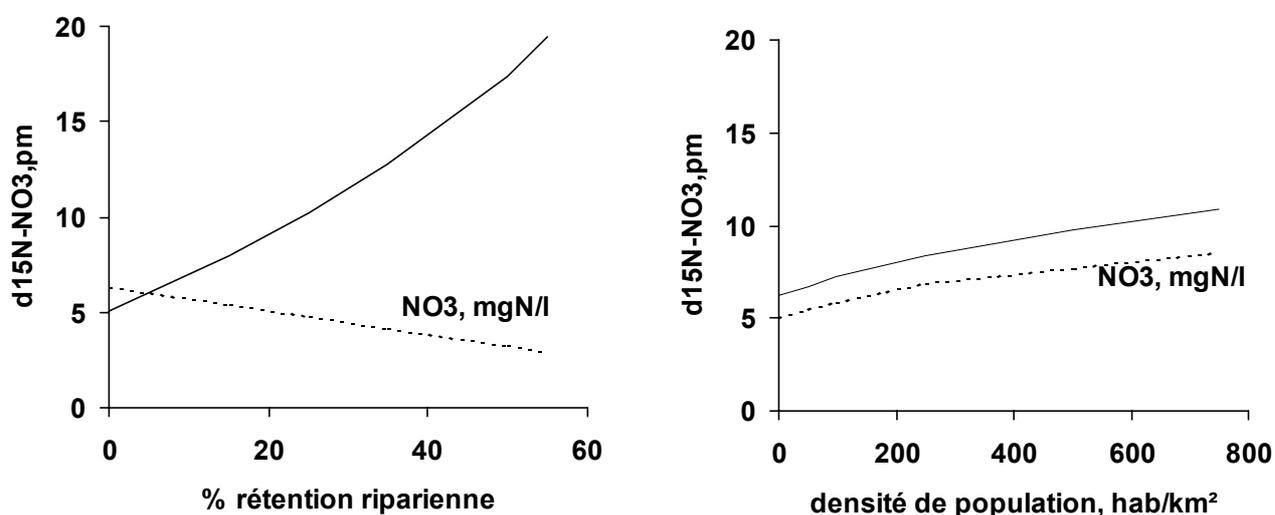
Processus	$\epsilon^{15}\text{N}, \text{‰}$
Dénitrification benthique	-2
Dénitrification riparienne	-20
Nitrification	-30
Dénitrification de la colonne d'eau	-30

5.3. Tests

Le modèle a été testé sur le cas hypothétique d'un bassin versant agricole de 1000 km². Nous avons choisi les caractéristiques morphologiques et hydrologiques du bassin du Grand-Morin en 1991 comme conditions de référence. Pour ce bassin, les teneurs en nitrates des composantes phréatique et superficielles du débit ont été déterminées, ainsi que le coefficient de transfert riparien (Billen et al., 1999) et les apports ponctuels d'azote par les rejets ponctuels urbains.

Nous avons ensuite systématiquement exploré la réponse du modèle à des modifications des contraintes. Nous avons ainsi fait varier l'importance des apports ponctuels et le taux de rétention riparienne.

Comme on pouvait s'y attendre, la valeur du taux de transfert riparien est le paramètre auquel le modèle est le plus sensible. La figure 11a montre les variations de la composition isotopique moyenne des nitrates de la rivière en fonction du coefficient de rétention riparienne.



a.

b.

Figure 11. *Calcul par le modèle Riverstrahler de la concentration et de la composition isotopique des nitrates à l'exutoire d'un bassin agricole de référence de 1000 km², en fonction (a) de l'importance de la rétention riparienne et (b) de la densité de population.*

Au contraire, le modèle ne répond que beaucoup plus discètement à un accroissement des apports ponctuels de nitrates d'origine domestique (On a supposé ici, pour maximiser l'effet de ces rejets, qu'ils se produisaient sous forme nitrique, avec une composition isotopique voisine de celle observée pour l'ammoniaque domestique soit $\delta=10\%$.) (Figure 11b).

La grande sensibilité du modèle au coefficient de rétention riparienne semble donc permettre de valider une détermination de ce paramètre sur base de la composition isotopique de l'azote nitrique des eaux de surface, pour autant que les sources soient connues avec suffisamment de précision. La gamme des valeurs de composition isotopique rencontrées dans les eaux de rivière (5 à 20 ‰) semble exclure, dans les conditions du bassin de référence que nous avons choisi ici, une valeur de coefficient de rétention riparienne supérieure à 0.5.

6. Conclusions et perspectives

La composition isotopique naturelle de l'azote nitrique des rivières pourra effectivement, sous certaines conditions, être utilisée comme un indicateur quantitatif des processus de dénitrification qui éliminent une part significative des nitrates apportés aux eaux de surface depuis les sols agricoles.

Les mesures effectuées sur le Lac du Der, où a lieu une importante dénitrification benthique, ainsi que des expériences de dénitrification in vitro, ont toutefois montré que la dénitrification benthique dans le lit même des rivières ou dans les annexes hydrauliques n'affecte que peu la composition isotopique de l'eau surnageante. Au contraire, la dénitrification riparienne, éliminant les nitrates des eaux en provenance du bassin versant lors de leur passage à travers les zones humides riveraines des cours d'eau, est susceptible d'affecter fortement la composition isotopique de l'azote nitrique.

Nos mesures montrent par ailleurs une grande variabilité régionale des sources d'azote diffuses en provenance des bassins versants agricoles, variabilité probablement liée à l'influence de la lithologie sur les processus de minéralisation de la matière organique du sol, et qui complique l'interprétation du signal isotopique.

Des calculs préliminaires, effectués par un module que nous avons adjoint au modèle RIVERSTRAHLER de la composition isotopique naturelle de l'azote nitrique de l'eau dans un sous-bassin agricole-type de l'ordre de 1000 km², permettent d'évaluer la sensibilité de la réponse isotopique aux divers processus de transformation de l'azote. Il apparaît que la composition isotopique est très sensible à l'ampleur de la rétention riparienne, alors que l'importance des apports domestiques d'azote est sans influence notable jusqu'à une densité de population de 200 hab/km².

Dans l'avenir, la mesure simultanée de la composition des nitrates en ¹⁸O devra permettre de mieux discriminer l'effet de la dénitrification benthique de l'effet de la variabilité régionale des sources dans la composition isotopique des nitrates du bassin de la Seine.

7. Références

AESN, 1996.

AFBSN, 1976. Les bassins de la Seine et des cours d'eau normands. Tome I. Besoins et utilisations d'eau et Pollutions. Annexe 3.

Battaglin, W.A., Kendall, C, Goolsby, D.A., Boyer, L.L. (1997). Plan of study to Determine of the Isotope ratios d15N and d18O can reveal the sources of nitrate discharged by the Mississippi river into the Gulf of Mexico. US Geological Survey open-file report 97-230.

Billen, G. & Garnier, J., 1999. Nitrogen transfers through the Seine drainage network: a budget based on the application of the Riverstrahler Model. *Hydrobiologia*, 134.

Billen, G., Garnier, J., Meybeck, M. (1998). Les sels nutritifs : l'ouverture des cycles, In *La Seine en son Bassin: Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé*, M. Meybeck , G. de Marsily & E. Fustec, (eds) Chapitre 13, pp. 531- 565

Billen, G., Garnier, J., Brion, N & Sanchez, N. (1998). Les transformations bactériennes de l'azote, In *La Seine en son Bassin: Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé*, M. Meybeck , G. de Marsily & E. Fustec, (eds) Chapitre 13, pp. 567- 592.

Brion, N & Billen, G. (1998). Une réévaluation de la méthode de mesure de l'activité nitrifiante autotrophe par la méthode d'incorporation de bicarbonate marqué au 14C et son application pour estimer des biomasses de bactéries nitrifiantes. *Rev. Int. Sci. de l'Eau*. 11: 283-302

Cun, C., Bousquet, G., Vilagines, R., 1997. A 90-year record of water quality data of Paris Seine and Marne rivers. *J. Water SRT – Aqua* 46, 150-164.

Garnier, J., Billen, G., Levassor, A. (1998). Réservoirs: fonctionnement et impacts écologiques, In *La Seine en son Bassin: Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé*, M. Meybeck , G. de Marsily & E. Fustec, (eds) Chapitre 6, pp. 263-300.

Haycock, N.E., Pinay, G. & Walker, C., 1993. Nitrogen retention in river corridors: European perspective. *Ambio*. 22: 340-346.

Krug, A., 1993. Drainage history and land use pattern of a swedish river system. Their importance for understanding nitrogen and phosphorus load. *Hydrobiol*. 251: 285-296.

Mariotti, A. 1982. Apports de la géochimie isotopique à la connaissance du cycle de l'azote. Thesis. Université Pierre et Marie Curie.

Ministère de l'Agriculture et des Forêts, 1988. Recensement Général de l'Agriculture, 1988.

Naves, J., 1989. Evolution de la qualité de l'eau en Seine à Ivry sur Seine de 1887 à 1986. DEA d'Hydrologie- Université P.&M. Curie - CRECEP.