

# Rôle de la matière organique des sols sur le lessivage des nitrates en sols de craie : Apport de la biogéochimie isotopique

Mathieu Sebilo<sup>1</sup>, André Mariotti<sup>1</sup>, Bernard Nicolardot<sup>2</sup>, Bernhard Mayer<sup>3</sup>, Bruno Mary<sup>2</sup>, Gilles Billen<sup>4</sup>.

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

<sup>2</sup> (INRA - Unité d'agronomie de Laon-Reims-Mons)

<sup>3</sup> (University of Calgary)

<sup>4</sup> (UMR Sisyphe, Paris)

1.	Traçage isotopique naturel des formes de l'azote .....	1
2.	Composition isotopique naturelle des nitrates et de la matière organique des sols.....	3
3.	Expérience de marquage isotopique.....	5
4.	Ebauche d'un modèle de la composition isotopique des compartiments azotés du sol.....	9
5.	Conclusions et perspectives.....	17
6.	Références .....	17

## 1. Traçage isotopique naturel des formes de l'azote

La biogéochimie isotopique a pour objet d'expliquer la composition isotopique des éléments présents dans les stocks naturels de substances environnementales, en tenant compte d'une part de l'origine de ces éléments, et d'autre part des modifications apportées à cette composition lors des processus de transformations qu'ils subissent. Le traçage isotopique naturel est donc, pour la compréhension du fonctionnement des systèmes naturels, un outil très puissant permettant de mettre à l'épreuve les conclusions issues des méthodes plus conventionnelles de diagnostic et d'établissement de bilans de circulation de matière.

### 1.1. Nitrates des engrais

Les engrais minéraux, dont le nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ) sont synthétisés à partir de l'azote et de l'oxygène de l'air. Leur composition isotopique, tant pour l'azote que pour l'oxygène reflète par conséquent le  $\delta^{15}\text{N}$  de l'azote de l'air ( $\delta^{15}\text{N-N}_2 = 0 \text{ ‰}$ ) et le  $\delta^{18}\text{O}$  de l'oxygène de l'air ( $\delta^{18}\text{O-O}_2 = +23,5 \text{ ‰}$ )(Figure 1).

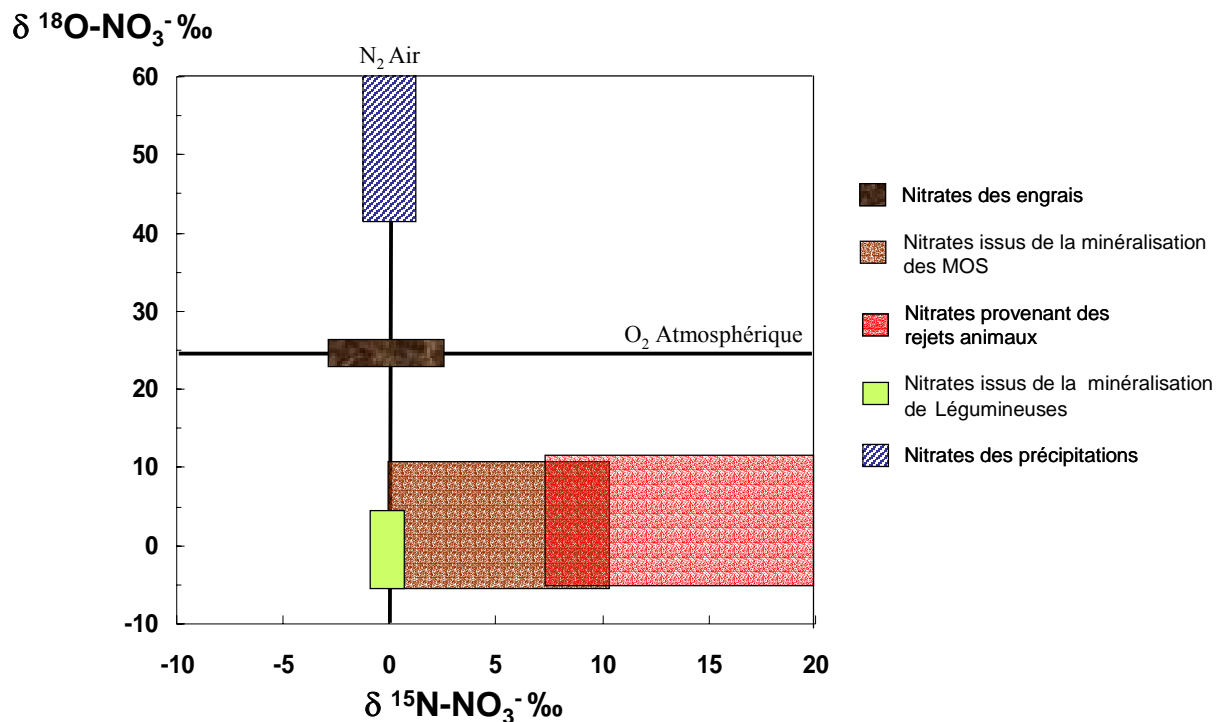
### 1.2. Nitrates produits par nitrification

Au cours du processus de nitrification, l'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) est oxydé en nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ), puis en nitrate, par l'ajout successif de trois molécules d'oxygène. Au cours de la nitrosation (oxydation du  $\text{NH}_4^+$  en  $\text{NO}_2^-$ ), un oxygène dérive de l'oxygène de l'eau et l'autre provient de l' $\text{O}_2$  atmosphérique (Anderson & Levine, 1986). Au cours de la nitration (oxydation des  $\text{NO}_2^-$  en  $\text{NO}_3^-$ ), l'oxygène provient uniquement de l'eau (Hollocher, 1984). La composition isotopique de l'oxygène des nitrates, dérivant exclusivement du processus de nitrification, se calcule donc de la façon suivante :

$$\delta^{18}\text{O-NO}_3^- \text{ ‰} = 2/3 (\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O} + \epsilon_{\text{H}_2\text{O}}) + 1/3 (\delta^{18}\text{O-O}_2 + \epsilon_{\text{O}_2})$$

Etant donné que  $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$  dans les eaux du bassin versant de la Seine est compris entre  $-13$  et  $-7 \text{ ‰}$  (Bariac comm. Pers), que  $\delta^{18}\text{O-O}_2 = +23,5 \text{ ‰}$ , et que le fractionnement isotopique associé à

l'incorporation de l'oxygène de l'eau ( $\epsilon_{H_2O}$ ) et de l'atmosphère ( $\epsilon_{O_2}$ ) est négligeable, il en résulte que le  $\delta^{18}O-NO_3^-$  des nitrates nouvellement produits par nitrification varie entre -1 et 3 ‰ (Sebilo *et al.*, 2004; Sebilo, 2003)(Figure 1).



**Figure 1.** Gamme de variation de la composition isotopique de l'azote et de l'oxygène des nitrates environnementaux.

Ainsi, la mesure conjointe de la composition isotopique de l'azote et de l'oxygène des nitrates, permet de distinguer les nitrates des engrais, des nitrates nitrifiés.

### 1.3. Nitrates substrats de la dénitrification.

La dénitrification occasionne une augmentation conjointe en  $\delta^{15}N$  et en  $\delta^{18}O$  du nitrate résiduel. Le rapport des coefficients d'enrichissement isotopiques de l'oxygène et de l'azote est invariablement égal à 1 : 2 au cours de la dénitrification (Olleros, 1983 ; Amberger & Schmidt, 1987 ; Böttcher *et al.*, 1990 ; Voerkelius & Schmidt, 1990 ; Kendall *et al.*, 1998).

### 1.4. Le prélèvement et l'assimilation de l'azote par les végétaux

Les végétaux tirent généralement l'azote protéique dont ils sont constitués du prélèvement des formes inorganiques ( $NH_4^+$  ou  $NO_3^-$ ) de l'azote présentes dans leur environnement. La plupart des végétaux ont un  $\delta^{15}N$  compris entre -5 et +2‰ (Fry, 1991), proche de la composition des sources d'azote dont elles dépendent. Les légumineuses, grâce à une association symbiotique avec des bactéries, ont la capacité de fixer l'azote atmosphérique. Leur  $\delta^{15}N$  est très proche de celui de l'air ( $\delta^{15}N = 0$  ‰), et compris entre 0 et 2 ‰.

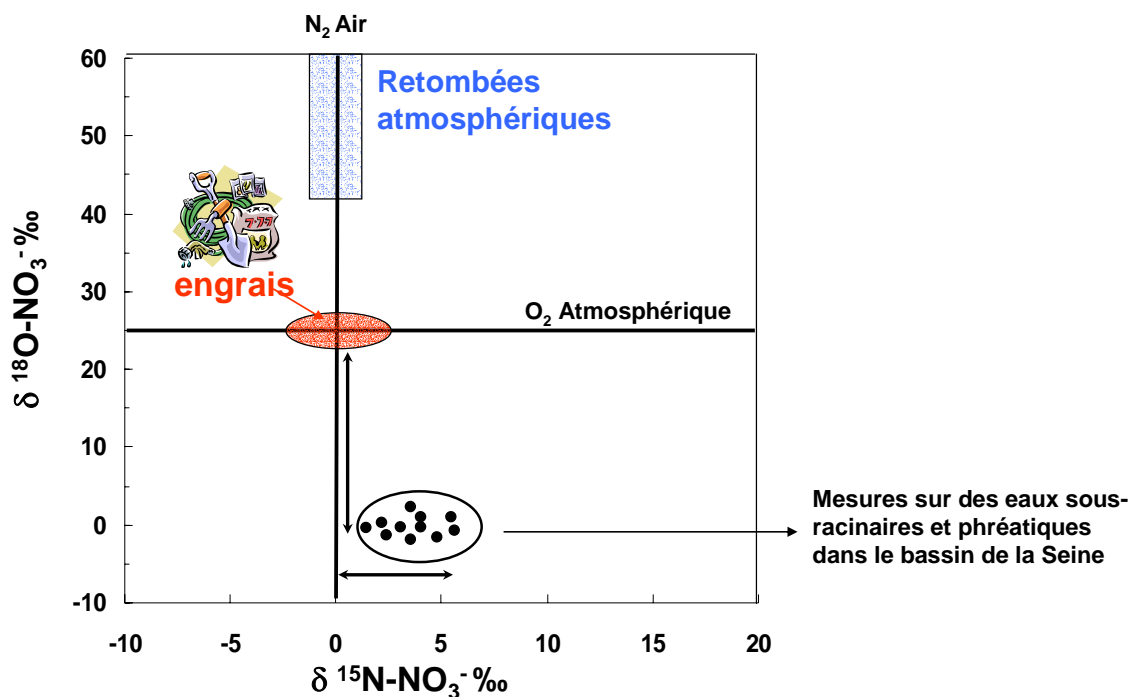
Le fractionnement isotopique associé à la consommation d'azote ammoniacal (Nadelhoffer & Fry, 1994 ; Högberg, 1997) ou d'azote nitrique (Mariotti *et al.*, 1981 ; Sebilo, 2003) par les végétaux est négligeable.

## 1.5. Ammonification

L'ammonification est la première étape de la minéralisation de la matière organique, au cours de laquelle les formes organiques de l'azote (essentiellement sous forme d'azote à l'état réduit) sont transformées en ammonium, sans modification d'état d'oxydation. Le fractionnement isotopique accompagnant la production d'ammonium à partir d'un pool de matière organique est généralement limité et voisin de -1 ‰ (Mariotti, 1982 ; Kendall, 1998).

## 2. Composition isotopique naturelle des nitrates et de la matière organique des sols

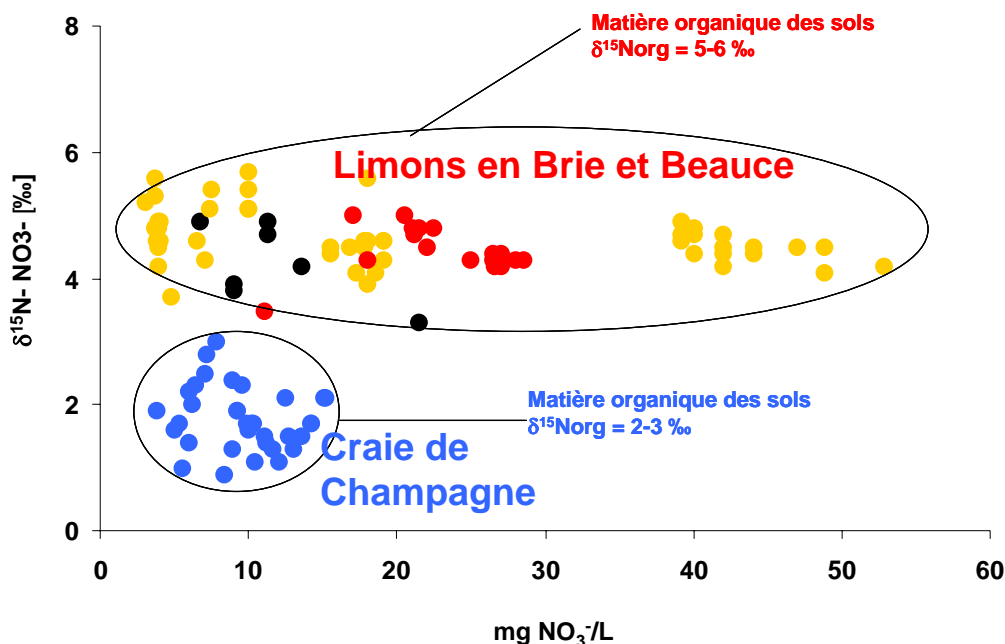
Pour tester la faisabilité de cette approche multi-isotopique, des mesures de  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  et de  $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$  ont été effectuées sur des eaux sous-racinaires et souterraines, situées dans le bassin de la Seine. Les compositions isotopiques mesurées, sont très différentes des compositions isotopiques des nitrates des eaux de pluies et des engrais appliqués sur les sols agricoles, tant pour le  $\delta^{15}\text{N}$  que pour le  $\delta^{18}\text{O}$  (Figure 2).



**Figure 2.** Comparaison des compositions isotopiques des nitrates contenus dans les eaux sous-racinaires et dans eaux phréatiques avec ceux des retombées atmosphériques et des engrais.

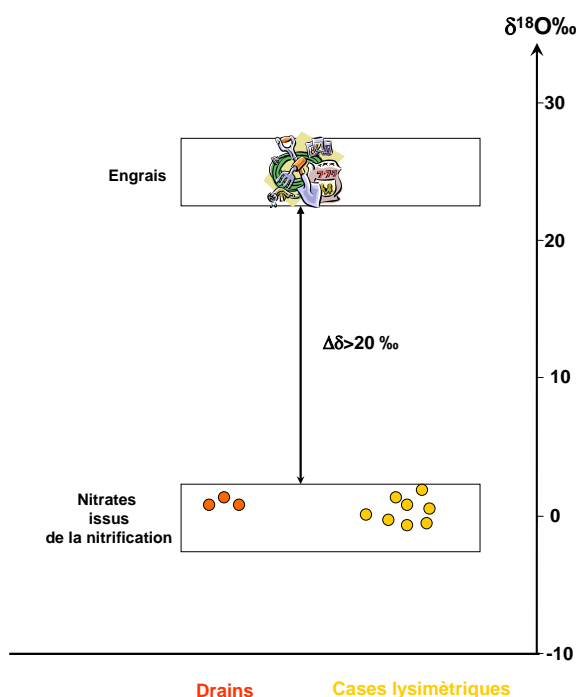
En ce qui concerne l'azote, la composition isotopique est très fortement liée au contexte pédo-climatique (Sebilo *et al.*, 2003). Pour un même type d'usage du sol, les  $\delta^{15}\text{N}$  des nitrates varient peu, mais peuvent varier fortement d'un contexte à l'autre. Par exemple, les  $\delta^{15}\text{N}$  des nitrates des eaux sous-racinaires ou phréatiques des zones du tertiaire sont significativement plus élevés que ceux mesurés dans des régions de craie. Ainsi, les  $\delta^{15}\text{N}$  forment une ligne de base de 5-6 ‰ dans le tertiaire et de 2-3 ‰ dans la craie.

En reportant sur ce graphique la mesure du  $\delta^{15}\text{N}$  des sols des zones mesurées, on s'aperçoit que la composition en  $^{15}\text{N}$  des nitrates et ses variations géographiques reflète celles de la matière organique des sols (Figure 3).



**Figure 3.** Concentration et composition isotopique de l'azote des nitrates des eaux sous-racinaires et phréatiques du bassin de la Seine. Distribution par type de sol et comparaison avec les gammes de composition isotopique de l'azote des sols considérés.

Au niveau de la composition isotopique de l'oxygène des nitrates,  $\delta^{18}\text{O}$  des nitrates collectés dans des drains ou au niveau de cases lysimétriques est très nettement inférieur à celui attendu des engrais. Ces eaux sont caractérisées par de fortes concentrations en nitrates (16.52 à 41.23 mg N- $\text{NO}_3^-/\text{L}$ ). Qu'il s'agisse des nitrates collectés par les drains (40-50 cm de profondeur) ou des nitrates recueillis au niveau des cases lysimétriques (2 m de profondeur), le  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  est faible (-1.2 à 2.5 ‰), et très significativement différent de la composition isotopique attendue pour les nitrates des engrais ( $\Delta\delta = 20$  ‰) (Figure 4).



**Figure 4.** Comparaisons des mesures de la composition isotopique de l'oxygène des nitrates des eaux de drains et de lysimètres avec les valeurs attendues des nitrates des engrais et des nitrates « nouvellement » nitrifiés.

Nous concluons donc de ces mesures combinées de la composition isotopique de l'azote et de l'oxygène des nitrates issus des sols agricoles, qu'ils ont une signature de nitrates nouvellement produits par nitrification à partir de la matière organique du sol, plutôt que celle des engrais appliqués.

### 3. Expérience de marquage isotopique

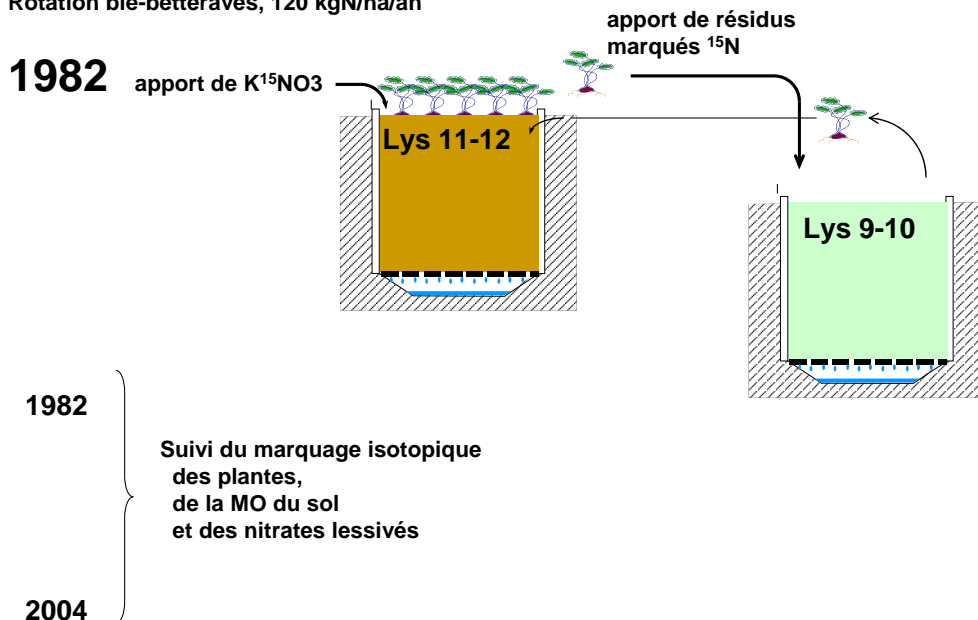
Ces conclusions des mesures de traçage isotopique naturel de l'azote et de l'oxygène des nitrates vient en fait confirmer les résultats d'expérimentations entreprises dans les années 80 sur des cases lysimétriques, dans lesquelles un de l'engrais marqué à l' $^{15}\text{N}$  avait été apporté en 1982.

#### 3.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est implanté en Champagne crayeuse. Les conditions climatiques sont de type semi-océanique à influence continentale, avec en moyenne 630 mm de précipitations annuelles et une température moyenne annuelle de 10,1°C. 11 lysimètres ont été implantés dans la fin des années 70. Ils sont constitués d'un monolithe de sol (rendzine sur craie) à parois latérales. Ce bloc (2\*2\*2 m) est muni d'un plancher drainant au bas de la case lysimétrique, récoltant l'eau de lessivage. Quatre cases ont été cultivées de façon continue à partir de 1981, selon une rotation simple betterave-blé avec une période inter-culturelle importante (8 mois) entre le blé et la betterave pendant les périodes automnale et hivernale. Depuis 1982, la fertilisation azotée (uniquement  $\text{KNO}_3$ ) est identique pour les deux cultures (120 Kg N/ha/an) avec un seul apport (avant le semis) pour la betterave et deux apports pour le blé (60 Kg au tallage et le reste à la montaison). Les exportations pour le blé sont constituées uniquement par les grains, et pour la betterave par les racines, les résidus étant systématiquement réenfouis dans le sol.

L'apport d'engrais marqué  $^{15}\text{N}$  a été effectué en 1982 sur le lysimètre 11 (semé en betterave) et le lysimètre 12 (en blé). L'apport a été réalisé à l'aide d'une solution de  $\text{K}^{15}\text{NO}_3$  (excès isotopique en  $^{15}\text{N} = 3.87\%$ ), pulvérisée de façon uniforme à la surface du lysimètre. La quantité apportée est de 635 mg  $^{15}\text{N}/\text{m}^2$  pour le lysimètre 11 et 633.8 mg  $^{15}\text{N}/\text{m}^2$  pour le lysimètre 12.

Afin de différencier la contribution des restitutions obligatoires (racines et/ou matière organique du sol) des restitutions facultatives (parties aériennes des plantes), le protocole suivant a été adopté : les parties aériennes marquées obtenues lors de la première récolte en 1982 ont été permutées avec les parties aériennes de cultures identiques, mais qui ont reçu une fertilisation azotée non marquée. Ainsi les pailles enrichies du lysimètre 12 ont été permutées avec les pailles non marquées du lysimètre 10, et les verts de betterave du lysimètre 11 avec ceux du lysimètre 9. Les quantités apportées comme engrais vert sont de 104.8 mg  $^{15}\text{N}/\text{m}^2$  pour le lysimètre 10 et de 89.8 mg  $^{15}\text{N}/\text{m}^2$  pour le lysimètre 9. Cette permutation n'a été effectuée qu'en 1982, les résidus obtenus pour les récoltes suivantes étant réincorporés dans le sol de chaque case. Depuis, toutes les cases lysimétriques sont amendées avec du  $\text{KNO}_3$ . Ce marquage indirect permet de préciser les termes du bilan, en individualisant le compartiment résidus de récolte (Figure 5).



**Figure 5.** Marquage isotopique sur des cases lysimétriques, cultivées en blé et en betterave. Après la première année de culture, les végétaux cultivés sur les cases avec apport d'engrais (lysimètres 11-12) sont échangés avec ceux obtenus sur cases sans apport d'engrais marqué (lysimètres 9-10).

Plusieurs variables ont été mesurées depuis le début de l'expérimentation, soit depuis une vingtaine d'années, pour chaque type de lysimètre (engrais marqué ou verts de végétaux marqués) :

- . le débit de drainage, mesuré par décade.
- . la quantité de matière sèche (grains et pailles de blé, racines et verts de betterave), à chaque récolte.
- . la teneur en azote et en carbone de la matière organique.
- . Le  $\delta^{15}N$  de la Matière Organique des Sols (MOS).
- . Le  $\delta^{15}N$  des végétaux.
- . Le  $\delta^{15}N$  des nitrates.

### 3.2. Résultats obtenus sur les cases lysimétriques.

#### 3.2.1. Biomasse végétale

Dans les lysimètres enrichis en azote inorganique marqué, la biomasse végétale produite incorpore évidemment une part majeure du marqueur dès la première récolte, avec un  $\delta^{15}N$  maximal ( $\delta^{15}N = 281.2 \text{ ‰}$ ). Cet enrichissement isotopique, bien qu'il diminue au cours du temps, est cependant encore aujourd'hui réel ( $\delta^{15}N = 39.1 \text{ ‰}$  en 2003). Les mêmes observations peuvent être faites sur les lysimètres dont le marquage s'est effectué à partir des verts de végétaux, avec un marquage initial plus faible (Figure 6).

#### 3.2.2. Azote organique

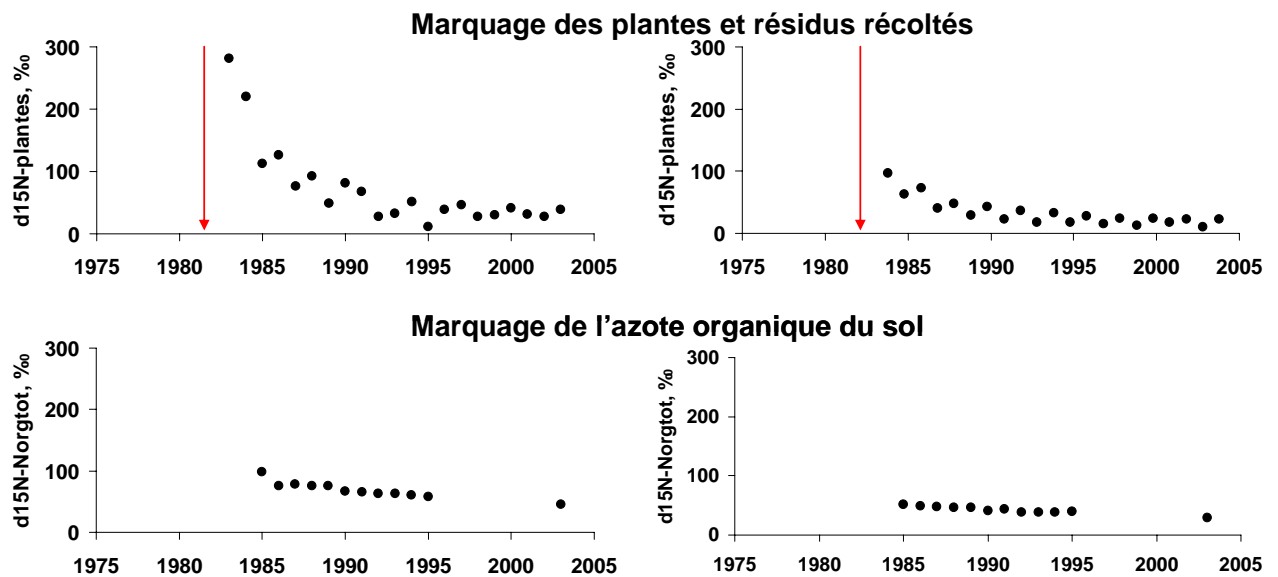
La teneur en azote organique des sols des cases lysimétrique décroît lentement, mais significativement depuis le début de l'expérimentation (de  $750 \text{ gN/m}^2$  à  $580 \text{ gN/m}^2$ ). Clairement, ce pool important d'azote organique du sol n'est pas en équilibre par rapport aux pratiques agricoles pourtant relativement stable depuis plus de 20 ans (Johnston, 1982). Sa composition isotopique,  $\delta^{15}N-N_{org}$  avant le début de l'expérimentation a été mesurée. Sa valeur est de  $2.5 \text{ ‰}$ .

Dans les lysimètres marqués en  $K^{15}NO_3$ , le  $\delta^{15}N-N_{org}$  est très élevé ( $\delta^{15}N-N_{org} = 97.9 \text{ ‰}$ ). La matière organique consomme donc dès le début de l'expérimentation de l'azote inorganique marqué. Au cours du temps, le  $\delta^{15}N-N_{org}$  diminue significativement, mais lentement (en 2003,  $\delta^{15}N-N_{org} = 46 \text{ ‰}$ ). Le marquage a diminué de 53 % en 20 ans (Figure 6). Les mêmes remarques valent pour les

lysismètres enrichis en engrais verts marqués, dont le marqueur initial se retrouve encore largement plus de 20 ans après le début de l'expérimentation.

### Lys 11-12

### Lys 9-10



**Figure 6.** Suivi du marquage isotopique des plantes et résidus récoltés et de l'azote organique du sol, pour les deux types de lysimètre.

#### 3.2.3. Azote nitrique.

Durant la période d'expérimentation, les concentrations en azote nitrique dans l'eau d'infiltration recueillie à la base des lysismètres sont très élevées et très variables : entre 11 à 50 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L.

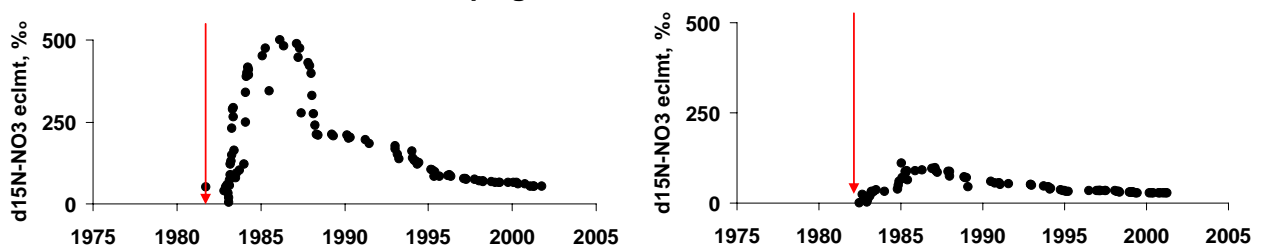
L'augmentation du signal isotopique n'est pas visible les premières années, à cause du temps de d'écoulement dans l'épaisseur de 1.7 m de craie sous-jacente au sol cultivé. La vitesse de transfert maximale des nitrates est voisine de 50 cm/an (Babic & Olive, 1997). Le signal isotopique maximum est effectivement observé en 1986 pour les lysismètres 11-12 ( $\delta^{15}\text{N-NO}_3^- = 517,9 \text{ ‰}$ ), et en 1987 pour les lysismètres 9-10 ( $\delta^{15}\text{N-NO}_3^- = 99,7 \text{ ‰}$ ) (Figure 7).

Depuis, le signal a diminué, tout d'abord fortement, ce qui n'impliquerait qu'un processus hydrologique d'entraînement de solutés à travers la colonne de sol. Mais la décroissance du signal s'est ralentie et le signal est toujours visible aujourd'hui, confirmant que les nitrates lessivés ne viennent pas directement des engrais, mais sont produits par un pool de matière organique.

### Lys 11-12

### Marquage des nitrates infiltrés

### Lys 9-10



**Figure 7.** Suivi de la composition isotopique des nitrates infiltrés pour les différents types de lysimètre.

### 3.2.4. Bilan de marquage.

Les données recueillies permettent d'effectuer le bilan du devenir du traceur apporté dans mes deux types de cases lysimétriques (Figure 8).

Pour les cases 11-12, les végétaux se marquent significativement dès la première année de culture (50 % du marqueur initial dans les végétaux récoltés en 1983)). Le cumul de l'exportation par la récolte n'augmente plus ensuite que faiblement (58 % en 2003). La matière organique se marque quant à elle beaucoup plus progressivement, atteignant 32,3 % en 1985. La dégradation de la matière organique se réalise avec une cinétique lente, puisqu'il reste encore 14 % du marqueur initial en 2003, correspondant à un taux de turnover de la matière organique de 2% par an. L'exportation cumulée par le flux de nitrates lessivés augmente au rythme de la décroissance du pool de marqueur dans la matière organique.

Pour les cases 9-10, du fait de l'apport de matière organique marquée, c'est tout à fait logiquement que la matière organique connaît un marquage initial considérable. Les végétaux utilisant l'azote contenu dans la matière organique se marquent et exportent le traceur progressivement (20 % du marqueur initial en 2003). La décroissance du traceur dans la matière organique est ici aussi de l'ordre de 2% par an. L'exportation du marqueur par les nitrates lessivés connaît la même inertie.

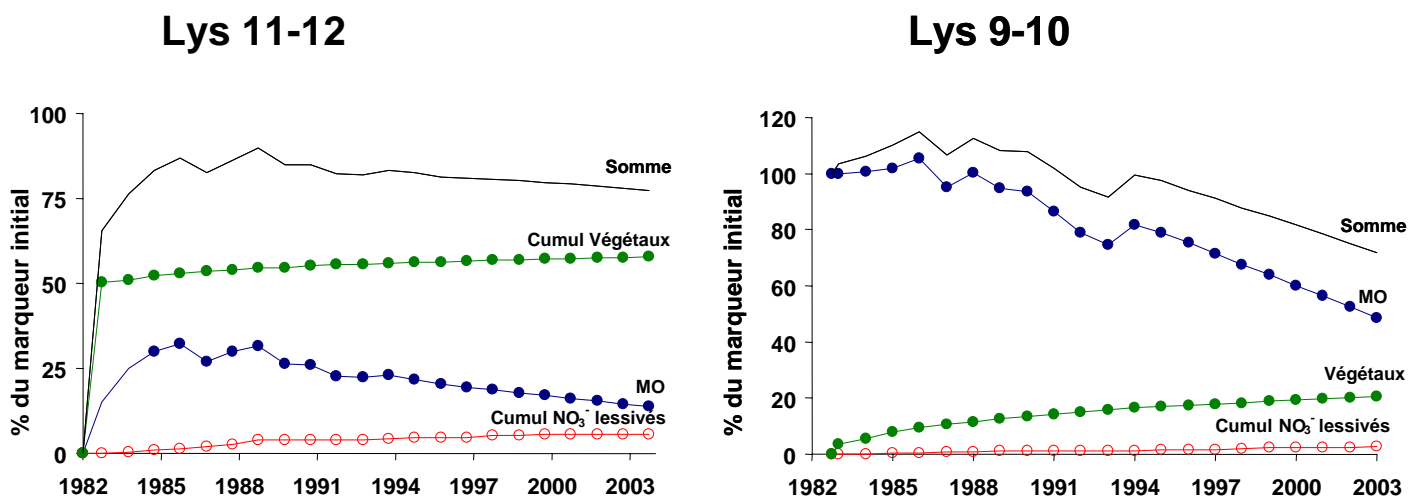


Figure 8. Bilan du marquage isotopique.

Ces résultats montrent à l'évidence que les nitrates lessivés des sols agricoles proviennent pour une large part d'un cycle de réorganisation et de dégradation de la matière organique du sol, plutôt que d'une fuite immédiate des engrais apportés.

D'autre part, le bilan des 2 types de lysimètres fait apparaître une perte progressive du marqueur initialement introduit qui ne s'explique ni par les exportations (récolte et lessivage) ni par l'accumulation dans un compartiment du sol. Ceci permet de chiffrer les pertes d'azote sous forme gazeuse, résultant soit du processus de dénitrification, soit d'un processus de volatilisation de l'ammoniac.



## 4. Ebauche d'un modèle de la composition isotopique des compartiments azotés du sol.

Les résultats exposés ci-dessus relatifs au traçage et au marquage isotopique des compartiments azotés des sols agricoles montrent bien l'atout que peut représenter l'analyse fine de leur composition isotopique (avec ou sans manipulation par ajout de marqueur), pour appréhender la cinétique des processus complexes liés au cycle de l'azote.

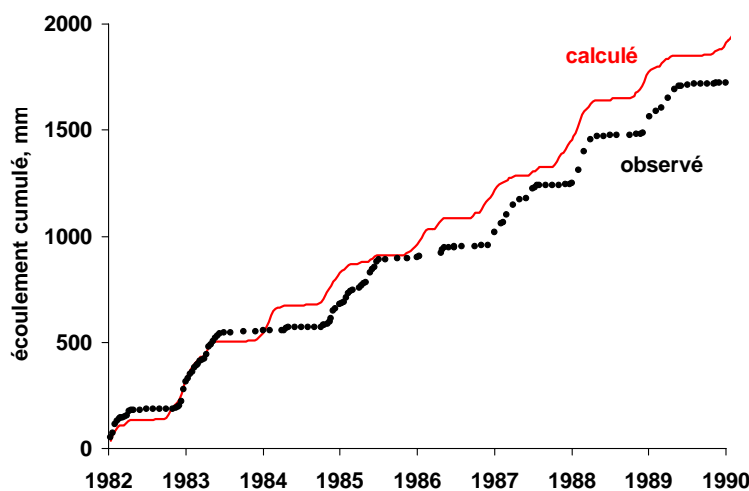
Pour aller plus loin dans l'interprétation de ces résultats, nous avons entrepris de construire un modèle simplifié des transformations d'azote dans les sols et des modifications de composition isotopique qu'elles entraînent (CREAZOTE). L'objectif est de disposer d'un outil qui puisse traiter aussi bien des observations relatives au traçage que de celles résultant d'expériences de marquage. Il est formalisé de manière à pouvoir comparer directement ses résultats avec les observations effectuées sur les cases lysimétriques de Châlons-en-Champagne. Le modèle CREAZOTE a cependant une valeur tout à fait générique. Il n'est pas destiné à se substituer à des modèles agronomiques plus fins (tels que STICS par exemple), mais simplement à tester notre représentation conceptuelle des processus du cycle de l'azote en terme de composition isotopique. Tous les processus de transformation des formes de l'azote sont représentés à la fois en terme d'azote 14 et d'azote 15, de manière à prendre en compte explicitement les éventuels fractionnements isotopiques associés, tels qu'ils ont été discutés plus haut.

### 4.1. Représentation des processus dans la couche arable du sol

#### 4.1.1. Les transferts hydriques

Le stock d'eau total de la couche arable du sol (en mm) est calculé comme la résultante de l'apport par les précipitations et des pertes par évapotranspiration et par infiltration en dessous de la zone racinaire. L'évapotranspiration est prise identique à l'ETP tant que le stock d'eau du sol est supérieur à une certaine valeur, correspondant au point de flétrissement. Elle s'annule en dessous de ce point.

Cette modélisation simpliste du bilan hydrique est cependant suffisante pour reproduire correctement sur le long terme les flux d'eau infiltrés recueillis à la base des cases lysimétriques de Châlons (Figure 9).



**Figure 9.** Cumul des flux d'eau recueillis à la base des cases lysimétriques de Châlons entre 1982 et 1990. Comparaison avec les résultats du modèle CREAZOTE.

#### 4.1.2. Les prélèvements par la croissance végétale et les apports de fertilisants

Un fichier renseigne pour chaque parcelle étudiée, la succession des cultures pratiquées aux cours des années, ainsi que le poids (en gN/m<sup>2</sup>) des produits récoltés ('export') (grains pour le blé, racines pour les betteraves) et des résidus restitués ('residu') (paille, feuilles et collets). A partir de ces informations, un calendrier standard des itinéraires techniques permet de calculer le prélèvement journalier d'azote minéral par la végétation (on considère que les restitutions facultatives représentent entre 1/3 et 1/2 des restitutions obligatoires liées aux parties non récoltées comme les racines ou racinelles) :

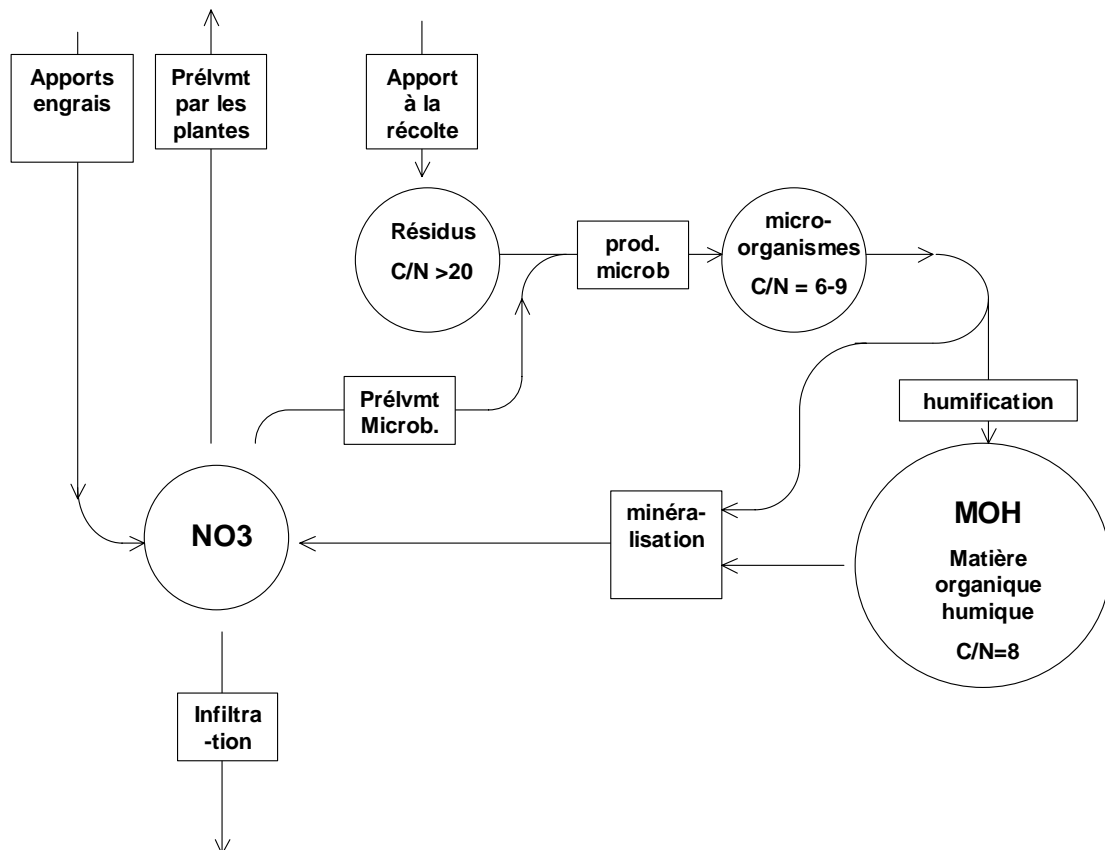
<b>Blé</b>				
Jour julien		Prélèvement d'azote minéral (gN/m <sup>2</sup> /j)	restitution	Apport d'engrais
- 60	semaille	0		
		$0.1 * (3 * \text{residu} + \text{export}) / 60$		
60				40kgN/ha
	levée	$0.2 * (3 * \text{residu} + \text{export}) / 60:$		
120				80kgN/ha
	épiaison	$0.7 * (3 * \text{residu} + \text{export}) / 60$		
180				
	maturation	0		
200	récolte		3 * residu	

<b>Betterave</b>				
Jour julien		Prélèvement d'azote minéral (gN/m <sup>2</sup> /j)	restitution	Apport d'engrais
		0		
105	semaille			120 kgN/ha
		$(2 * \text{residu} + \text{export}) / (270 - 105)$		
270	récolte		2 * residu	

<b>Pois</b>				
Jour julien		Prélèvement d'azote minéral (gN/m <sup>2</sup> /j)	restitution	Apport d'engrais
		0		
60	semaille			0
		$0.3 * (2 * \text{residu} + \text{export}) / (210 - 60)$ + fixation d'azote atmosphérique		
		$0.7 * (2 * \text{residu} + \text{export}) / (210 - 60)$		
210	récolte		2 * residu	

#### 4.1.3. Les transformations de la matière organique

Nicolardot *et al.*, (2001) ont proposé un modèle simple des processus associés à la décomposition microbienne des résidus végétaux restitués au sol après récolte et de leur rôle dans la réorganisation de l'azote minéral. En bref, la croissance microbienne sur les résidus végétaux à rapport C/N élevé s'accompagne d'un prélèvement d'azote inorganique pour compenser le déficit de contenu en azote de ces substrats par rapport à la biomasse microbienne. La mortalité des microorganismes s'accompagne à son tour de la formation de matières humiques qui accroissent le stock considérable d'azote organique humique du sol, dont la lente décomposition ré-alimente le pool d'azote inorganique (Figure 10).



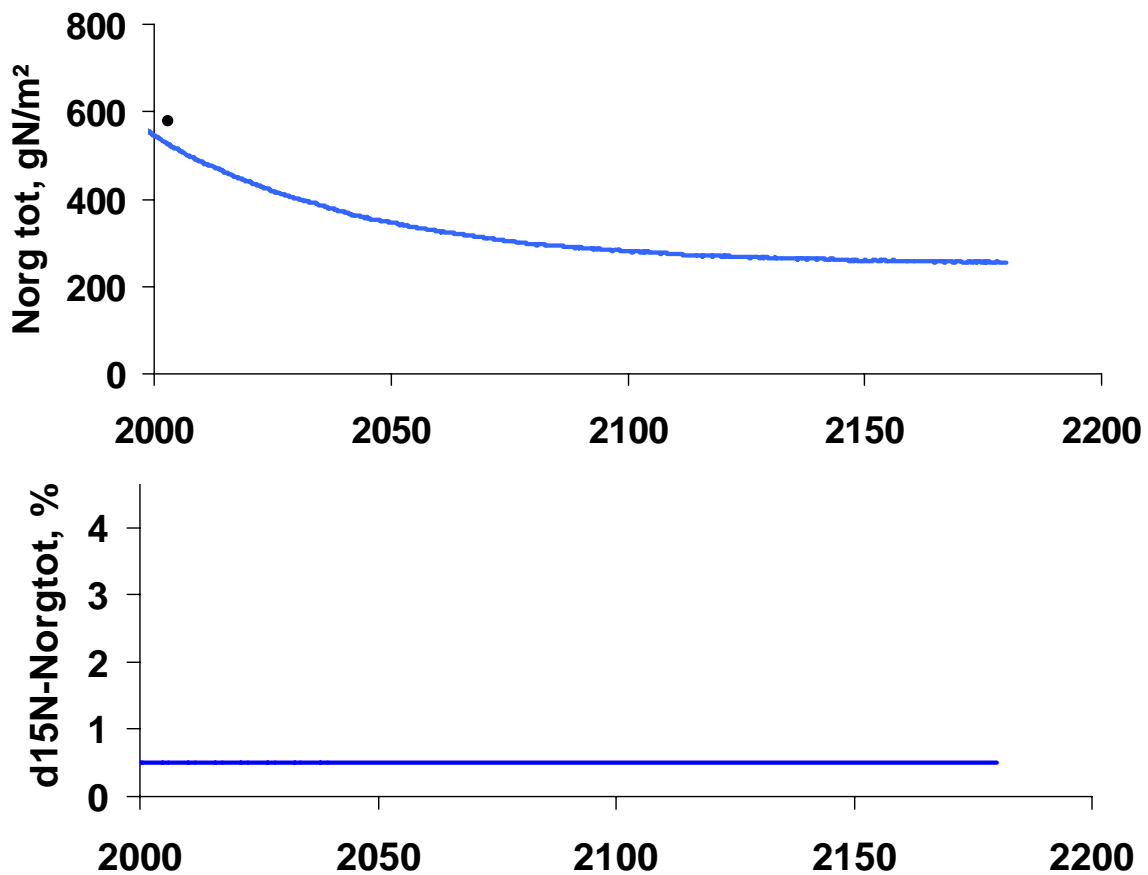
**Figure 10.** Représentation des processus de dégradation de la matière organique et de réorganisation de l'azote minéral dans les sols agricoles.

C'est cette représentation qui a été adoptée dans CREAZOTE, en utilisant les valeurs de paramètres définies par Nicolardot *et al.* (2001) (Tableau 1).

**Tableau 1 :** paramètres utilisés pour la représentation des processus de décomposition des résidus végétaux et la réorganisation de l'azote.

Symbole	signification	valeur	unités
Kres	Taux de dégradation du Corg des résidus	0.07	j <sup>-1</sup>
Cnres	Rapport C/N des résidus	20	gC/gN
Ybac	Rendement de croissance en C des microorganismes	0.62	
Cnbac	Rapport C/N des microorganismes	7	gC/gN
Kbac	taux de mortalité des microorganismes	0.011	j <sup>-1</sup>
Ymoh	Rendement de production de matières humiques	$= 1 - .69 * cnres / (11.2 + cnres)$	
Kmoh	Taux de décomposition de la matière humique	0.00005	j <sup>-1</sup>
Cnmoh	Rapport C/N de la matière organique humique	7	

L'application du modèle sur une longue période, en l'absence de tout marquage isotopique, permet de simuler correctement la stabilité du pool de matière organique et de sa composition isotopique naturelle dans un sol cultivé (Figure 11).



**Figure 11.** Simulation de l'évolution dans le temps de la quantité de la matière organique et de sa composition isotopique associée dans le temps.

## 4.2. Représentation des processus en dessous de la zone racinaire

L'hypothèse simplificatrice est faite dans le modèle qu'aucun processus biologique n'a lieu en dessous de la zone racinaire, qui se contente de transmettre verticalement, avec retard et dispersion, les flux infiltrés sortant de la zone racinaire.

### 4.2.1. Les transferts hydriques

Divers travaux portant sur les profils d'éléments traceurs naturels mesurés dans l'eau interstitielle de la craie dans la zone non saturée (Olive, 1999) montrent que la vitesse de propagation verticale de l'eau ( $v$ ) dans ce milieu poreux et fracturé est de l'ordre de 0.5 m/an. Leurs résultats montrent aussi une évidente dispersion du signal au cours de sa progression verticale, assimilable à une réponse chromatographique (Xiu and Li, 1998). Sur base de ces travaux, nous représenterons les flux recueillis à une certaine profondeur ( $p$ ) en dessous de la zone racinaire comme intégrant dans le temps ceux issus de la zone racinaire, selon une distribution log-normale traduisant un retard ( $r = p/v$ ) du signal et une dispersion caractérisée par un paramètre  $\sigma$ :

Idéalement, une calibration de ces paramètres devrait se faire sur les lysimètres de Chalons à partir des résultats d'une expérience de traçage avec un traceur inerte. Nous ne disposons pas de tels résultats et avons donc calibré les paramètres sur l'éluion du signal de tritium issus des essais d'explosions nucléaires atmosphériques de 1963 retrouvés dans la craie (Babic et Olive, 1997)

La figure 12 représente le modèle CREAMZOTE tel que nous l'avons utilisé.

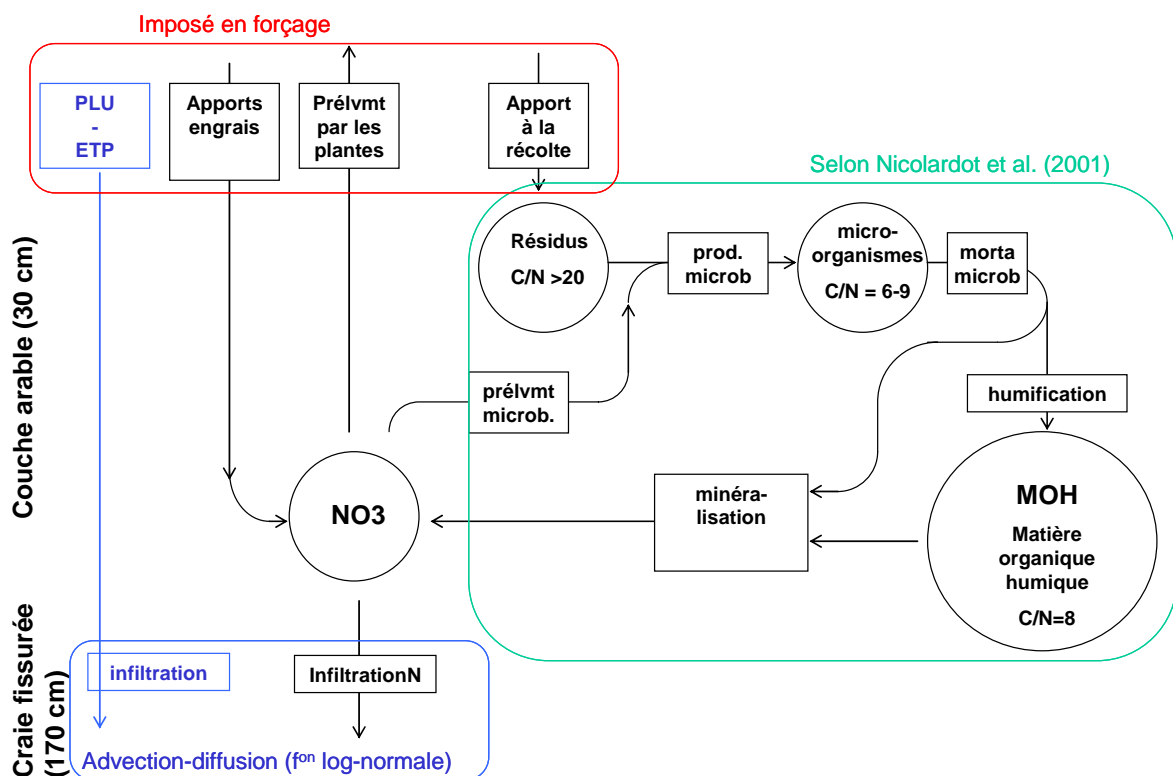


Figure 12. Principes du modèle CREAMZOTE.

### 4.3. Application du modèle CREAZOTE pour la simulation des expériences de marquage

La première confrontation des résultats de simulations du marquage isotopique des différentes formes de l'azote dans les lysimètres de Camons avec les mesures effectuées est relativement satisfaisante (Figure 13), même si une calibration plus fine permettrait sans doute encore d'affiner les simulations. Nous considérons cependant ce test comme une première validation des hypothèses retenues.

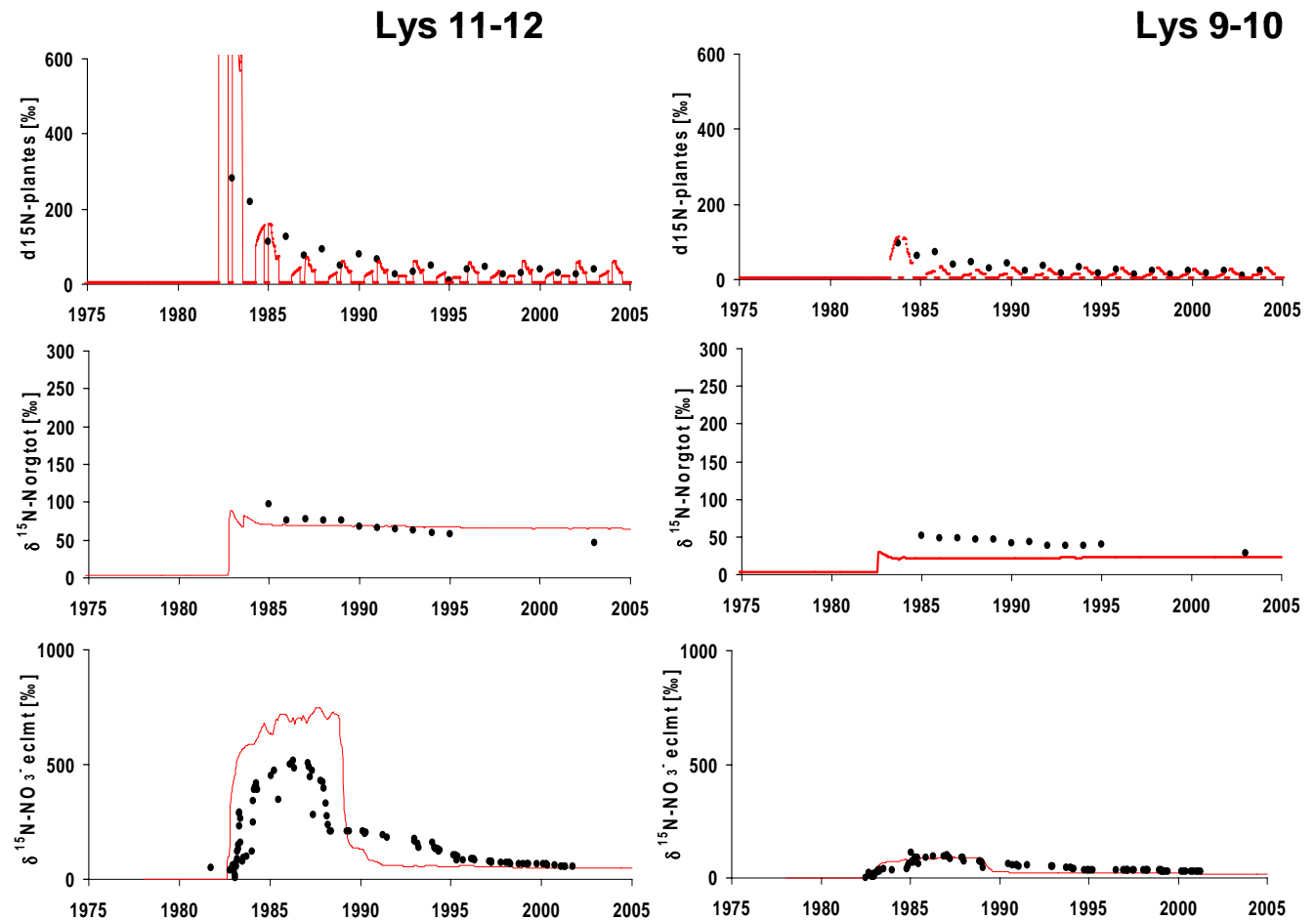
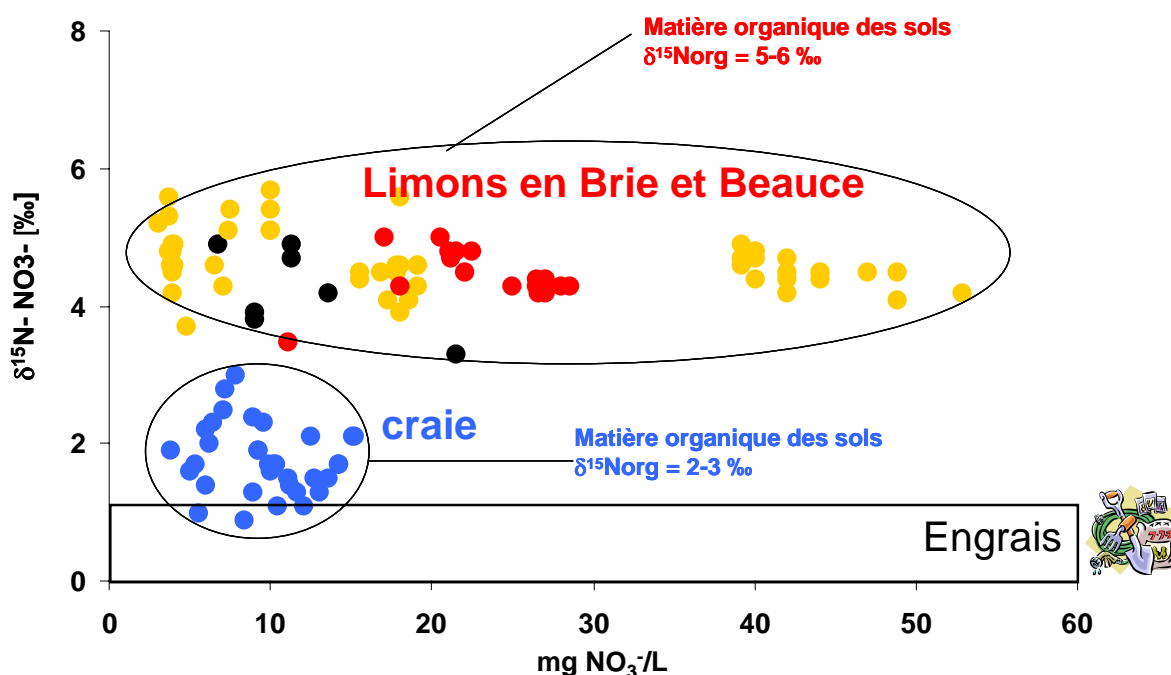


Figure 13. Confrontation des valeurs mesurées et des valeurs simulées par le modèle CREAZOTE.

### 4.3. Application du modèle CREAZOTE pour l'exploration de la composition isotopique naturelle.

Une question subsiste : Pourquoi, alors que les engrais apportés depuis des décennies ont une composition isotopique voisine de 0‰, le  $\delta^{15}\text{N}$  des sols cultivés est-il plus élevé? (Figure 14).

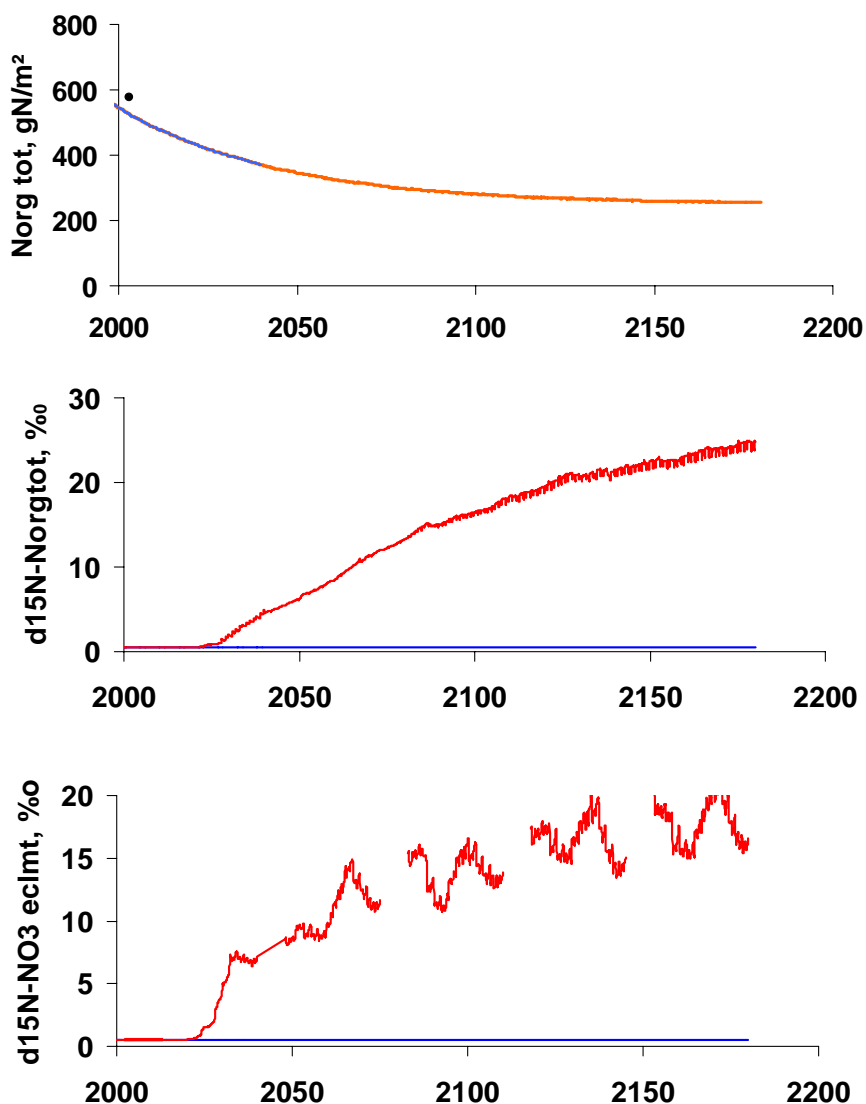


**Figure 14.** Comparaisons des compositions isotopiques naturelles des nitrates des engrais, des eaux sous-racinaires, des eaux souterraines avec les mesures de composition isotopique naturelle des sols.

Aucune de processus pris en compte dans notre modèle pour représenter le cycle de l'azote dans les sols (prélèvement par les végétaux, humification, minéralisation de l'azote organique) n'engendre un fractionnement isotopique susceptible de provoquer une augmentation du  $\delta^{15}\text{N}$  des sols par rapport à ses sources nouvelles (Mariotti, 1982 ; Fogel & Cifuentes, 1993 ; Kendall, 1998 ; Sebilo, 2003).

Cependant, nous avons vu que le bilan du marquage isotopique montre l'existence de pertes gazeuses soit par dénitrification, produisant du  $\text{N}_2\text{O}$  et du  $\text{N}_2$ , soit par volatilisation, transformant une partie de l'ammonium en ammoniac. Ces deux processus, volatilisation et dénitrification, engendrent quant à eux un fort fractionnement isotopique, conférant à l'ammonium résiduel (volatilisation) et aux nitrates résiduels (dénitrification) une augmentation significative du  $\delta^{15}\text{N}$  au cours de la réaction (Letolle, 1980 ; Mariotti, 1982, 1983, 1994 ; Böttcher *et al.*, 1990 ; Cravotta, 1997 ; Sebilo *et al.*, 2003). Le coefficient de fractionnement isotopique pour la volatilisation et pour la dénitrification est du même ordre de grandeur ( $\epsilon = -20$  ‰).

Le modèle CREAZOTE a été utilisé en traçage isotopique naturel pour simuler sur de longues périodes l'impact d'une perte d'azote par un processus isotopiquement fractionnant sur l'évolution de la matière organique, et le  $\delta^{15}\text{N}$  des MOS et des nitrates (Figure 15).



**Figure 16.** Simulation de l'évolution dans le temps du stock de matière organique dans le sol, du  $\delta^{15}\text{N}$  des sols et des nitrates avec (rouge) ou sans (bleu) perte d'azote par volatilisation ou dénitrification.

Une perte d'azote par des processus fractionnant tel la dénitrification et la volatilisation permet d'expliquer une augmentation de la composition isotopique sur un temps très long, de telle sorte que les variations annuelles ne sont pas visibles. Ce type de processus permet donc d'expliquer que la composition isotopique du vaste pool de matières organiques azotée des sols se distingue à long terme des sources primaires d'azote à partir desquelles il est constitué, à savoir l'azote atmosphérique, de  $\delta^{15}\text{N}$  proche de 0 ‰.

La lenteur des processus de remaniement de la matière organique des sols rend difficile une interprétation plus précise. Rappelons en effet que la mise en culture des sols de Champagne crayeuse pour la céréaliculture intensive date de moins de 50 ans. Une part de la matière organique de ses sols est sans doute encore représentative des 'savarts' qui occupaient antérieurement la plus grande partie des terres. De même en Brie, la matière organique des sols doit encore conserver le 'souvenir' d'une époque où l'élevage laitier occupait une place importante dans les activités agricoles.



## 5. Conclusions et perspectives

La mesure conjointe de la composition isotopique de l'azote et de l'oxygène des nitrates a permis de vérifier les conclusions d'études de marquage isotopique réalisées sur des cases lysimétriques. Les nitrates s'infiltrant à travers une colonne de sol, jusqu'aux aquifères, n'ont pas la même signature isotopique que les nitrates atmosphériques ou des engrais, dont ils sont pourtant issus. Les nitrates sont réorganisés dans un pool de matière organique, qui à son tour produit des nitrates par le processus de minéralisation-nitrification. Les nitrates sortant de ce cycle interne de l'azote ont donc la signature de nitrates fraîchement nitrifiés.

Basé sur ces observations, le modèle CREAZOTE a été développé. Ce modèle simule correctement l'évolution du marquage isotopique, tant pour les végétaux et la matière organique des sols, que pour les nitrates infiltrés en profondeur.

L'ensemble de ces travaux indiquent que, les processus de 'réorganisation' de l'azote minéral dans un vaste pool de matière organique des sols, à temps de renouvellement lent, confère une grande inertie au système vis à vis du lessivage de l'azote. L'inertie de la réponse aux changements des pratiques agricoles n'est donc pas seulement liée à celle, largement analysée dans le PIREN-Seine, des réservoirs aquifères, mais trouve aussi son origine dans la matière organique des sols.

## 6. Références

Amberger A. & Schmidt H.L. (1987). Natürliche isotopengehalte von nitrat als indikatoren für dessen Herkunft. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 51 : 2699-2705.

Anderson I.C. & Levine J.S. (1986). Relative rates of nitric oxide and nitrous oxide production by nitrifiers, denitrifiers and nitrate respiration. *Appl. Environ. Microbiol.* 51 : 938-945.

Babic M. & Olive P. (1997). Oxygène 18, Tritium et Carbone 14 dans les eaux souterraines. *Géologues.* 113 : 45-49.

Böttcher J., Strebel O., Voerkelius S. & Schmidt H.L. (1990). Using isotope fractionnement of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer. *Journal of hydrologie.* 114 : 413-424.

Cravotta C.A. (1997). Use of Stable Isotopes of Carbon, Nitrogen, and Sulfur to Identify Sources of Nitrogen in Surface Waters in the Lower Susquehanna River Basin, Pennsylvania. *USGS Report file.* 104 pages.

Fogel, M.L. & Cifuentes, L.A. (1993). Isotope fractionation during primary production. In: Engel, M.H. and Macko, S.A. (Eds). *Organic Geochemistry*, Plenum Press, New York, pp. 73-98.

Fry B. (1991). Stable isotope diagrams of freshwater foodwebs. *Ecology.* 72: 2293-2297.

Högberg P. (1997).  $^{15}\text{N}$  natural abundance in soil-plant systems. *New Phytol.*, 137: 179-203.

Hollocher T.C. (1984). Source of the oxygen atoms of nitrate in the oxidation of nitrite by *Nitrobacter agilis* and evidence against a P-O-N anhydride mechanism in oxydative phosphorylation. *Arch. Biochem. Biophys.* 233 : 721-727.

- Johnston A.E. (1982). The effects of farming system on the amount of soil organic matter and its effect on yield at Rothamsted and Woburn. In *Boels D., Davies D & Johnston A.E. (Eds) Soil degradation*, pp 187-202. A.A. Balkema, Rotterdam.
- 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.
- Letolle R. (1980). Nitrogen-15 in the natural environment, in Fritz, P., and Fontes, J.Ch., eds., *Handbook of environmental isotope geochemistry*, v. 1. The terrestrial environment, A: Amsterdam, Elsevier, p. 407-433.
- Mariotti A., Germon J.C., Hubert P., Kaiser P., Letolle R., Tardieux A. & Tardieux P. (1981). Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation of nitrogen isotopes during denitrification. *Plant and Soil*. 62 : 413-430.
- Mariotti A. (1982). Apports de la géochimie isotopique à la connaissance du cycle de l'azote. *Thesis*. Université Pierre et Marie Curie.
- Mariotti A. (1994). Dénitrification *in situ* dans les eaux souterraines, processus naturels ou provoqués : une revue. *Hydrogéologie*. 3 : 43-68.
- Mariotti A. (1983). Utilisation des variations naturelles d'abondance isotopique en  $^{15}\text{N}$  comme traceur de l'origine des pollutions des aquifères par les nitrates. *Compte rendu du colloque international sur l'hydrologie isotopique et la mise en valeur des ressources en eau*. Vienne, Autriche, 12-16 septembre.
- Nadelhoffer K.J. & Fry B. (1994). Nitrogen isotope studies in forest ecosystems. In: K.Lajtha and R.M. Michener (Eds). *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*. Blackwell Scientific Publishers. Oxford. p. 22-44.
- Nicolardot B., Recous S. & Mary B. (2001). Simulation of C and N mineralization during crop residue decomposition : a simple dynamic model based on the C:N ration of the residues. *Plant and Soil*. 228 : 83-103.
- Sebilo M. (2003). Utilisation du traçage isotopique naturel pour caractériser et quantifier les processus de nitrification et de dénitrification à l'échelle du réseau hydrographique de la Seine. Thèse. 128 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 (1) : 35-51.
- Sebilo M., Mayer B., Grably M., Billiou D. & Mariotti A. (2004b). The use of the "ammonium diffusion" method for  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  and  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  measurements: Comparison with others techniques. *Environmental Chemistry*. 1: 99-103.
- S., & Schmidt H.-L. (1990). Natural oxygen and nitrogen isotope abundance of compounds involved in denitrification: *Mitteilungen der Deut. Bodenkundlichen Gessellschaft*. 60:364-366.
- Xiu G.-h.1; Li P (1998). Linear chromatographic elution and breakthrough curves: quasi- lognormal distribution function and its derived equations *Chemical Engineering Science*, 54, 377-387
- Olleros, T. (1983). Kinetic isotope effects of the enzymatic splitting of arginine and nitrate; A contribution to the explanation of the reaction mechanisms. Diss. Tech. Univ. Munchen-Weihenstephan, 158 pp.