

# Bilan des transferts d'azote dans le bassin de la Seine : validation par la mesure et la modélisation de la composition isotopique naturelle

Mathieu Sebilo<sup>1,2</sup>, Gilles Billen<sup>2</sup>, Josette Garnier<sup>2</sup>, André Mariotti<sup>1</sup>

<sup>1</sup> UMR Biogéochimie isotopique, Univ. P. & M. Curie, place Jussieu 4, F-75005, Paris, France, [mathieu.sebilo@ccr.jussieu.fr](mailto:mathieu.sebilo@ccr.jussieu.fr)

<sup>2</sup> UMR Sisyphe, Univ. P. & M. Curie, place Jussieu 4, F-75005, Paris, France

*(ce texte est à paraître dans la revue Océanis)*

Bilan des transferts d'azote dans le bassin de la Seine : validation par la mesure et la modélisation de la composition isotopique naturelle.....	1
1. Introduction.....	1
2. Utilisation de la 'signature' isotopique des nitrates.....	3
3. Chevelu amont : pollution diffuse et rétention riparienne.....	4
4. Les grands axes de rivières en aval des apports domestiques.....	5
5. Estuaire de la Seine et dénitrification dans le bouchon vaseux.....	5
6. Conclusion.....	5
7. Références.....	8

## 1. Introduction

Le contrôle de la contamination nitrique des eaux souterraines et de surface passe par une bonne connaissance des sources de cette contamination et des processus liés au cycle de l'azote qui affectent les nitrates au cours de leurs transferts dans les hydrosystèmes.

Un bilan des transferts d'azote a été réalisé au niveau du bassin de la Seine, à la fois sur base des observations de flux et de concentration dans les différents tributaires et d'une modélisation synthétique des principaux processus en œuvre (Figure 1) (Billen & Garnier, 1999 ; Billen et al. 2002).

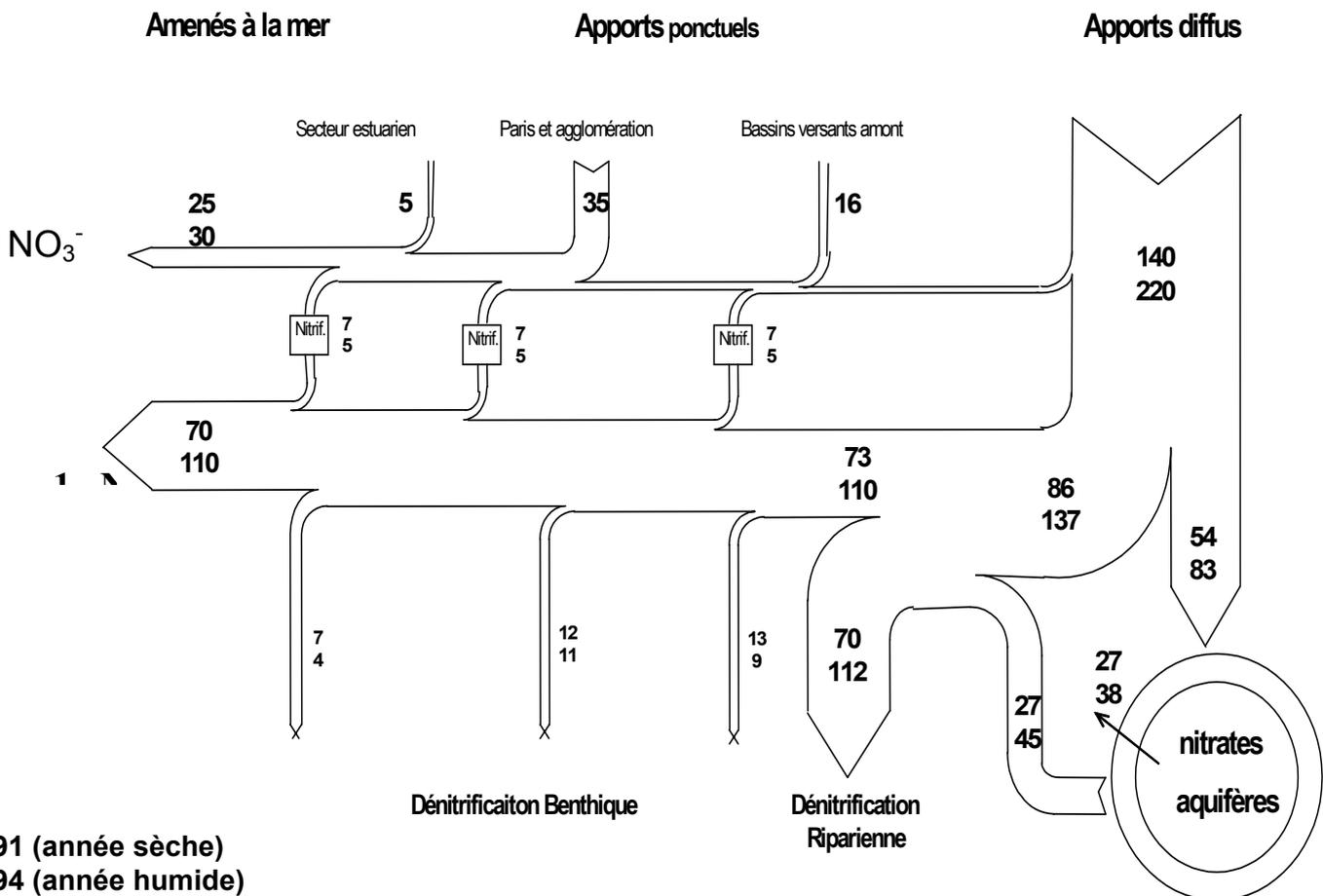
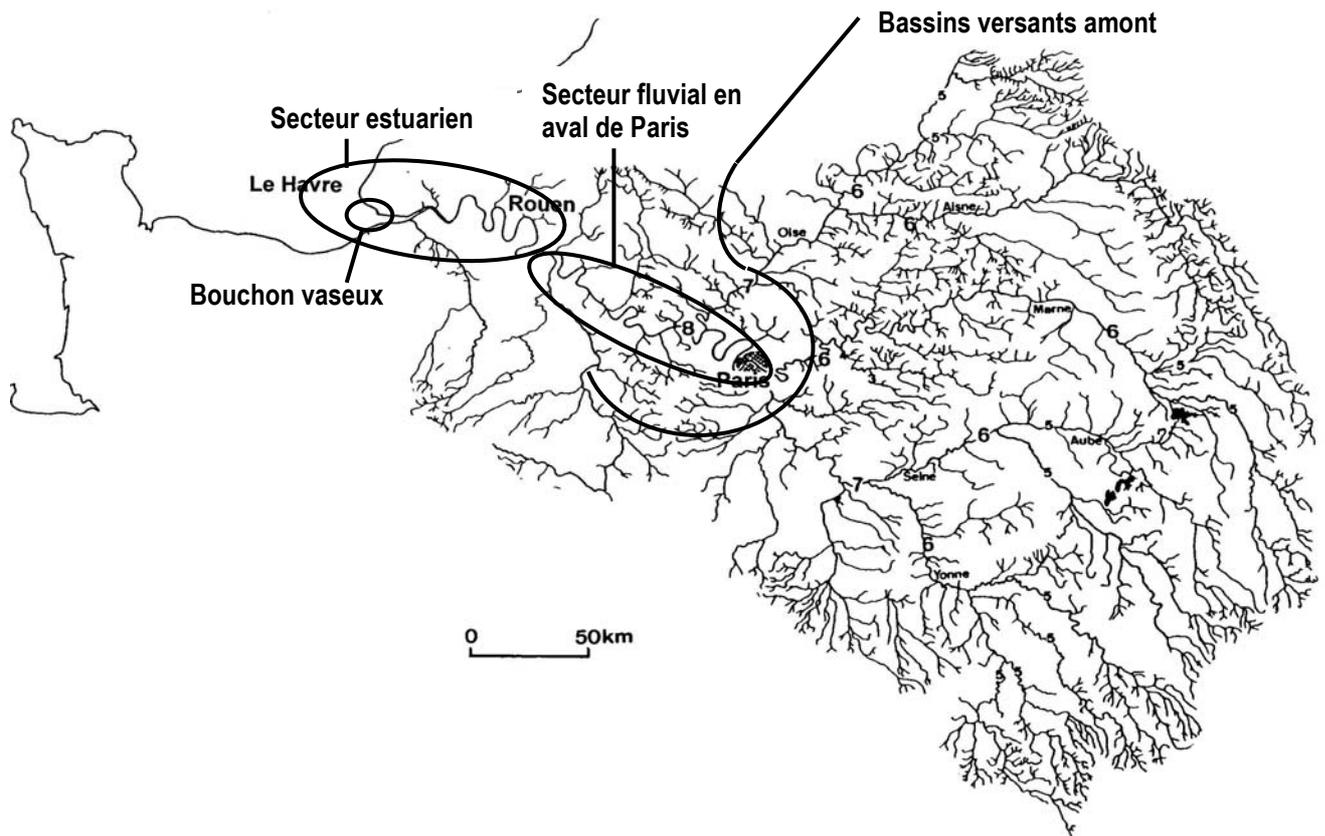
Pour les besoins de ce bilan, 3 grands secteurs peuvent être distingués dans l'ensemble de ce vaste hydrosystème :

(1) Les zones amont, où les apports diffus de l'agriculture jouent un rôle majeur de source d'azote nitrique, mais où la dénitrification dans les zones humides ripariennes en élimine près de 40% avant même qu'il ne parvienne dans les eaux de surface.

(2) Les axes majeurs des grands cours d'eau du bassin, où sont concentrés la plus grande partie des apports domestiques et industriels d'azote, encore souvent rejetés sous forme d'azote réduit (ammonium et azote organique).

(3) La zone fluviale et estuarienne de la Seine, où se 'métabolisent' ces apports ponctuels, par nitrification et dénitrification. La rétention par dénitrification benthique dans le cours même des rivières et dans les annexes hydrauliques représente 15-25% de la charge azotée totale. Le rôle de l'estuaire dans la rétention des nutriments azotés avant leur rejet en zone marine est encore imparfaitement connu.

La mesure systématique de la composition isotopique naturelle de l'azote des nitrates et de l'ammonium dans ces différents secteurs du bassin permet, par recours à la modélisation mathématique, de valider ce bilan d'azote. C'est ce que nous allons montrer ici.



1991 (année sèche)  
1994 (année humide)

Figure 1. Bilan des transferts d'azote (en 10<sup>3</sup> tonN/an), calculé à l'aide du modèle RIVERSTRAHLER, pour des conditions hydrologiques des années 1991 (chiffres du haut) et 1994 (chiffres du bas). La figure distingue les nitrates et l'azote réduit (ammonium et azote organique). (Billen & Garnier, 2000)

## 2. Utilisation de la 'signature' isotopique des nitrates

Pour confirmer par une approche indépendante le diagnostic issu des bilans de matière, nous avons tenté de tirer parti de la mesure de la composition isotopique naturelle de l'azote des nitrates et de l'ammonium présents dans les eaux, car cette composition peut constituer une "signature" indicatrice de l'origine et/ou de la transformation de ces ions.

La composition isotopique, notée  $\delta$  ‰, se définit comme la différence relative du rapport des abondances isotopiques d'un échantillon par rapport à celui de l'azote atmosphérique pris comme standard.:

$$\delta_{\text{échantillon}} (\text{‰}) = \left( \frac{R_{\text{échantillon}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \right) \times 1000 \quad (1)$$

où  $R = [^{15}\text{N} \cdot ^{14}\text{N}] / [^{14}\text{N} \cdot ^{14}\text{N}]$  de l'échantillon et du standard.

Lors de certaines transformations de l'azote, comme la nitrification ou la dénitrification, on observe un fractionnement isotopique, lié à une différence de réactivité cinétique entre les isotopes de l'azote ( $^{14}\text{N}$  et  $^{15}\text{N}$ ).

Le fractionnement isotopique ( $\alpha$ ) est défini par le rapport des constantes de vitesse des deux espèces isotopiques :

$$\alpha = k^{15}\text{N} / k^{14}\text{N} \quad (2)$$

On définit également le facteur d'enrichissement isotopique de la réaction,  $\varepsilon$ , exprimé-en ‰:

$$\varepsilon = 1000 (\alpha - 1) \quad (3)$$

Ainsi, par exemple, la dénitrification conduit à un enrichissement des nitrates résiduels en  $^{15}\text{N}$ , caractérisé par un  $\varepsilon$  voisin de -20 ‰ (Mariotti, 1982; Aravena *et al.*, 1993; Sebiló *et al.*, 2003). La nitrification au contraire produit des nitrates enrichis en isotopes légers par rapport à l'ammonium de départ, avec un facteur d'enrichissement de -28 à -12 ‰ (Mariotti, 1982).

On montre aisément à partir des définitions (1) et (3) que, lors d'une réaction Substrat  $\rightarrow$  Produit, la vitesse de production de  $^{15}\text{N}_p$  ( $d^{15}\text{N}_p/dt$ ) est reliée à la vitesse de production de  $^{14}\text{N}_p$  ( $d^{14}\text{N}_p/dt$ ) par la relation :

$$(d^{15}\text{N}_p/dt) / (d^{14}\text{N}_p/dt) = (10^{-3} \varepsilon + 1) (^{15}\text{N}_s / ^{14}\text{N}_s) \quad (4)$$

( $\text{N}_s$  correspond à l'azote du substrat et  $\text{N}_p$  l'azote du produit)

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 (4) ci-dessus :

$$\delta_s = \delta_{s0} + \varepsilon \ln C/C_0 \quad (5)$$

où  $\delta_{s0}$  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  $\varepsilon$  est le facteur d'enrichissement isotopique de la réaction.

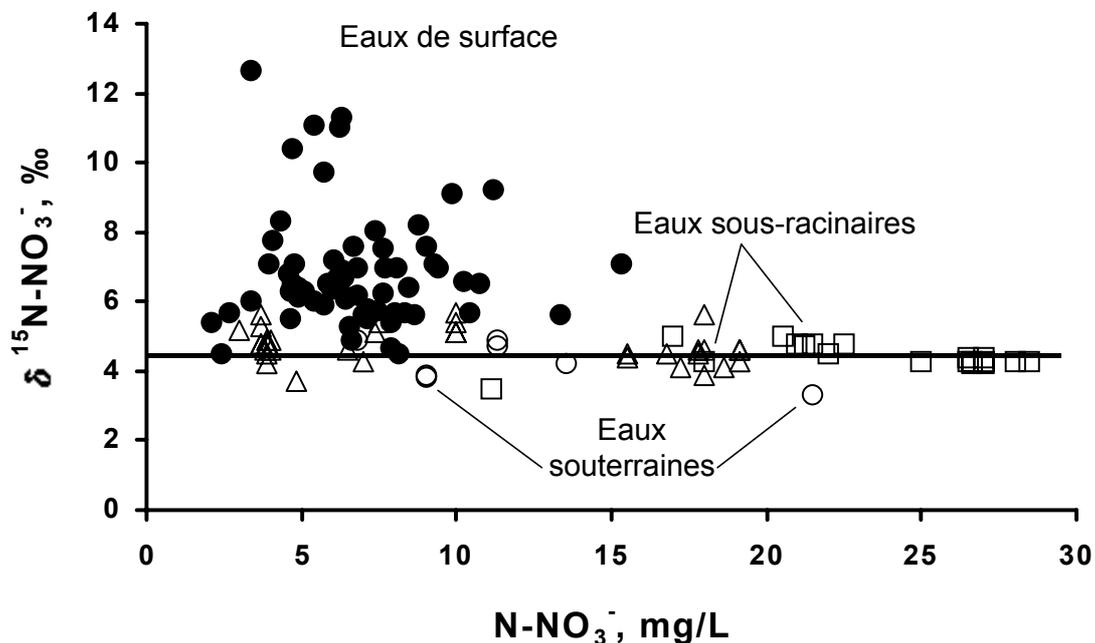
Il est donc possible, grâce à ces relations, de calculer les variations attendues de la composition isotopique associées à un processus se déroulant selon une cinétique connue dans le milieu naturel. C'est la démarche adoptée dans ce travail, qui a consisté d'une part à rassembler de nombreuses mesures de la composition isotopique des formes inorganique de l'azote dans l'ensemble du bassin de la Seine, et d'autre part à modéliser les variations de cette composition grâce à l'adjonction au modèle SENEQUE d'un module de calcul de la composition isotopique.

### 3. Chevelu amont : pollution diffuse et rétention riparienne

L'essentiel des apports diffus d'origine agricole atteint les eaux de surface dès les têtes de bassins, les rivières d'ordre 1 à 4 représentant de loin la plus grande partie du bassin versant et du linéaire de cours d'eau du réseau hydrographique de la Seine. L'observation dans ces cours d'eau de concentrations nitriques nettement inférieures à celles qui seraient attendues du mélange des eaux sous-racinaires et des eaux phréatiques contribuant à leur débit (Billen & Garnier, 1999) conduit à postuler l'existence d'un processus important de dénitrification lors du transfert des nitrates depuis le bassin versant vers les cours d'eau à travers les zones humides ripariennes.

Alors que le processus de dénitrification benthique (dénitrification après diffusion des nitrates, présents dans une colonne d'eau aérobie, à travers l'interface sédiment-eau) ne s'accompagne pas d'un fort enrichissement isotopique (Sebilo *et al.*, 2003), au contraire le processus de dénitrification riparienne (qui se déroule au cœur même de la phase où se trouvent les nitrates) conduit à une signature isotopique significative ( $\epsilon = -18\text{‰}$ ). L'analyse de la composition isotopique des nitrates des eaux de petits cours d'eau en période estivale montre une fréquente anomalie positive en  $^{15}\text{N}$ , par rapport aux eaux de drains ou aux eaux de captages souterrains (Figure 2), ce qui constitue donc une confirmation du rôle dénitrifiant des zones humides riveraines, indépendante de la méthode des bilans d'azote.

L'intégration de ces processus sur les têtes de bassin conduit donc à conférer aux nitrates des grands tributaires du bassin de la Seine une composition isotopique de 7-8 ‰, significativement plus élevées que celle des nitrates lessivés des sols agricoles.



**Figure 2.** Comparaison des concentrations et compositions isotopique de l'azote des nitrates des cours d'eau d'ordre 1 à 4 des régions tertiaires du bassin de la Seine avec les données de drainage et de captage pour les campagnes d'échantillonnage en étiage 1999, 2000, 2001 et 2002.

## 4. Les grands axes de rivières en aval des apports domestiques

Les fortes densités de population, concentrées le long des grands axes de rivière engendrent une contamination en azote d'origine domestique. La plus grande partie du parc des stations d'épuration du bassin de la Seine étant encore du type 'Boues Activées forte charge', les rejets d'azote domestique se font essentiellement sous forme d'azote réduit (organique et ammoniacal). La nitrification de l'ammonium, parfois loin en aval de ces rejets, est alors un processus très pénalisant pour la santé de l'écosystème, à cause de la forte demande en oxygène qu'il représente.

L'ammonium apporté par les effluents de stations d'épuration de ce type est caractérisé par une composition isotopique élevée (6-14 ‰). Au cours du processus de nitrification, qui s'accompagne d'un fractionnement isotopique important, enrichissant l'ammonium résiduel en azote lourd, on s'attend, tout au long du profil longitudinal du cours d'eau en aval du point de rejet, à voir s'accroître le  $\delta^{15}\text{N}$  de l'ammonium, tandis que le  $\delta^{15}\text{N}$  des nitrates doit subir d'abord une diminution, pour rattraper ensuite une valeur intermédiaire entre celle des nitrates de départ et celle de l'ammonium domestique.

La figure 3 montre qu'il en est bien ainsi dans l'axe fluvial de la Seine en aval de la station d'épuration d'Achères qui traite la majeure partie des eaux usées de l'agglomération parisienne. L'analyse et la modélisation de la composition isotopique permet ici de vérifier que le processus de nitrification a bien lieu au niveau de l'estuaire amont de la Seine, et que cette nitrification résulte des rejets de la station d'épuration d'Achères. Elle montre de plus l'absence de processus de dénitrification dans la partie fluviale et le secteur amont de l'estuaire de la Seine.

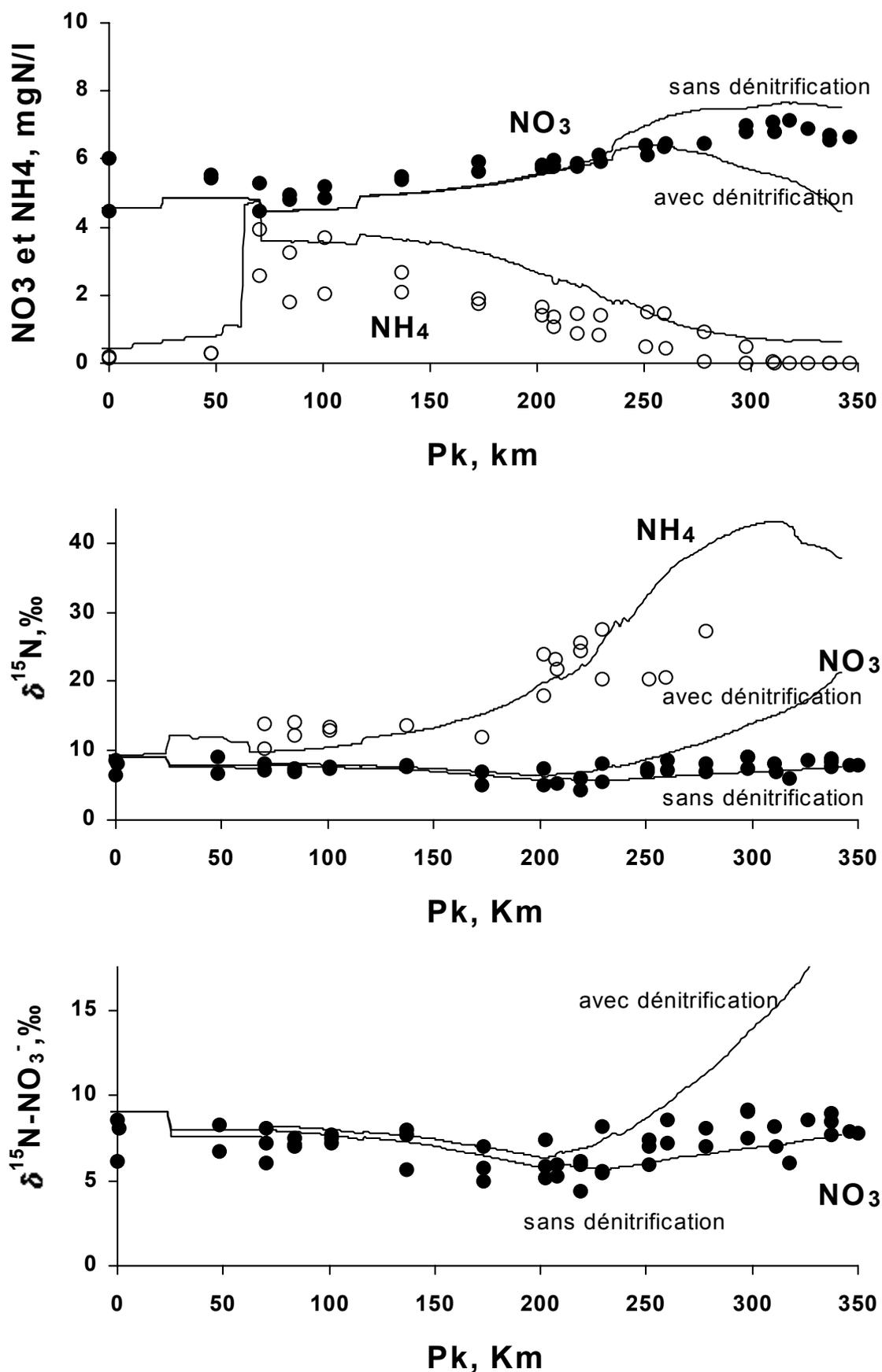
## 5. Estuaire de la Seine et dénitrification dans le bouchon vaseux

L'estuaire aval de la Seine, zone du mélange des eaux fluviales avec l'eau de mer, est le siège en été d'une accumulation turbide, le 'bouchon vaseux', où les conditions pourraient être réunies pour la dénitrification d'une partie de la charge nitrique fluviale. Toutefois, la relation observée entre les nitrates et la salinité, qui ne s'écarte pas significativement d'une droite de dilution, suggère un comportement essentiellement conservatif de ceux-ci (fig 4).

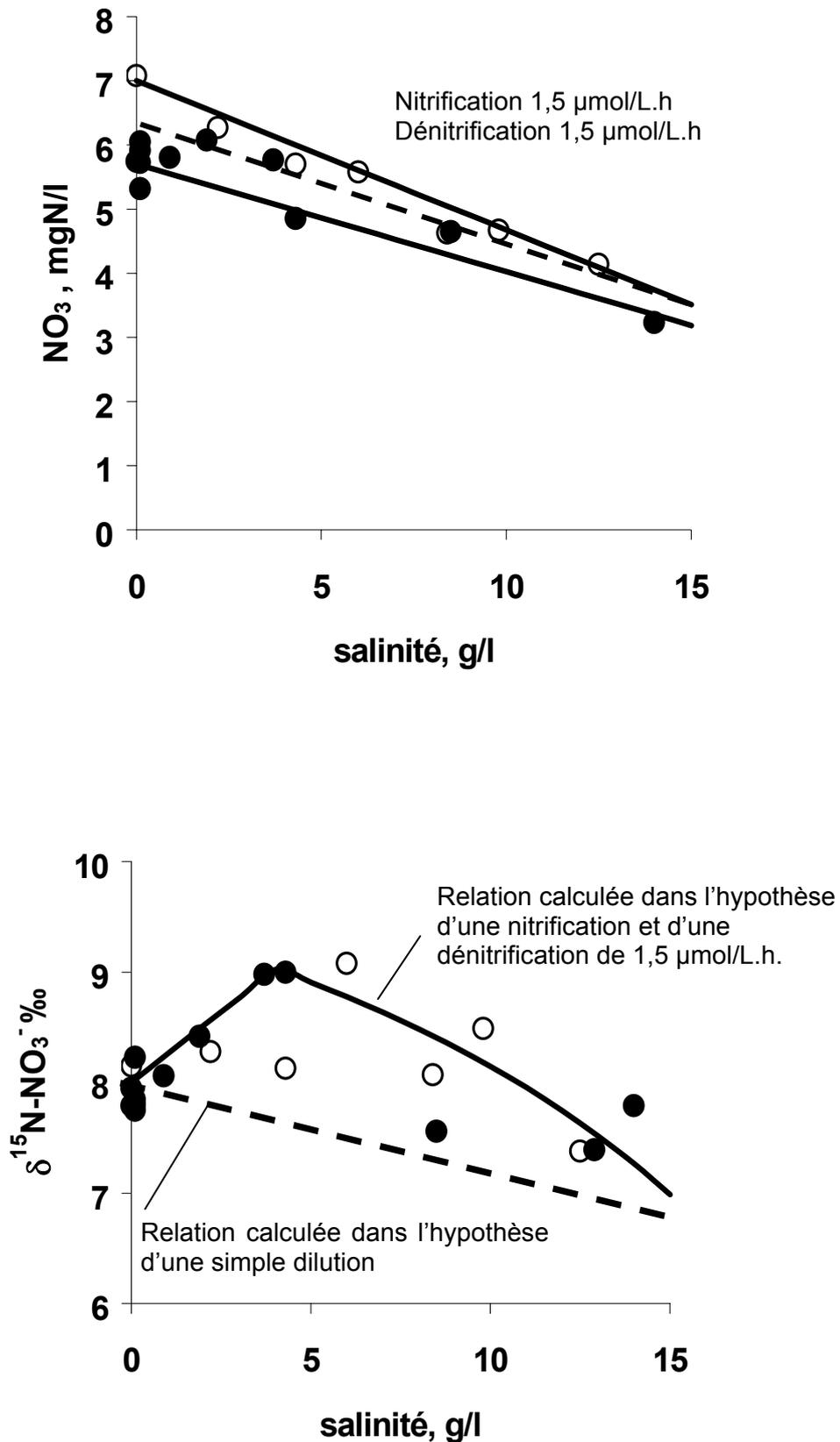
Cependant, si le flux de nitrates éliminés par dénitrification contrebalance exactement le flux de production de nitrates par nitrification, les teneurs en nitrates peuvent aussi suivre la droite de dilution. Par contre, le processus de dénitrification, lorsqu'il se déroule dans la colonne d'eau, s'accompagne d'un fractionnement isotopique sensible de l'azote des nitrates résiduels. Les mesures effectuées en août 2001 et juillet 2002 dans le secteur du bouchon vaseux et dans le gradient de salinité, montrent clairement cet accroissement du  $\delta^{15}\text{N}$  des nitrates. On peut reproduire ces tendances par un modèle simple où nitrification et dénitrification ont lieu conjointement au processus de dilution jusqu'à une salinité de 4 ‰. Des taux de nitrification et de dénitrification de 1.5  $\mu\text{mol/L.h}$  sont nécessaires pour expliquer l'augmentation des compositions isotopiques dans la zone d'implantation du bouchon vaseux.

## 6. Conclusion

L'ensemble de ces résultats démontre que la mesure et la modélisation de la composition isotopique naturelle de l'azote en rivière constitue une approche intéressante pour valider les estimations qui peuvent être faites de l'intensité des différents processus qui affectent les formes de l'azote au cours de leur transfert d'amont en aval d'un réseau hydrographique. Le caractère intégrateur de la composition isotopique en fait un indicateur très adapté aux exigences des bilans biogéochimiques à ce type d'échelle.



**Figure 3.** Concentration et composition isotopique de l'azote des nitrates (cercles pleins) et de l'ammonium (cercles creux) tout au long du profil fluvial et estuarien de la Seine en conditions estivales. Mesures réalisées en juillet 1999, 2001 et 2002. Simulation par le modèle le SENEQUE pour des conditions estivales type. Pour la courbe notée 'avec dénitrification', un processus de dénitrification d'une intensité de  $0.5 \mu\text{molN/l.h}$  ( $0.007 \text{ mgN/l.h}$ ) est imposé dans la zone estuarienne (en aval du pK 220).



**Figure 4.** Evolution des concentrations en nitrate et de leur composition isotopique dans la zone estuarienne en conditions estivales. Mesures réalisées en août 2001 (cercles pleins) et septembre 2002 (cercles creux). Simulation par le modèle SENEQUE d'une nitrification et d'une dénitrification de  $1,5 \mu\text{mol/L.h}$  au niveau du bouchon vaseux (salinité inférieure à 4 g/L), et dilution dans la zone plus aval. Les droites simulées se superposent aux droites de dilution (en pointillé). Les droites de simulation rendent compte de l'augmentation de composition isotopique au niveau du bouchon vaseux.

## 7. Références

- Aravena R., Evans M.L. & Cherry J.A. (1993). Stable isotopes of oxygen and nitrogen in source identification of nitrate from septic systems. *Ground water*. 31 (2) : 180-186.
- Billen G & Garnier J (1999) Nitrogen transfers through the Seine drainage network : a budget based on the application of the 'RIVERSTRAHLER' model. *Hydrobiologia*. 410 : 139-150.
- Mariotti A (1982) Apports de la géochimie isotopique à la connaissance du cycle de l'azote. Mem. Sci. Terre, Univ. Curie, Paris, n° 82-13.
- 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) : 1-17.