

THESE

pour l'obtention du

DIPLOME de DOCTEUR de 3^e CYCLE

présentée à

L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS VI)

spécialité : GEOLOGIE DYNAMIQUE

option : SCIENCES DE L'EAU

par

Achour BEN HALIMA

APPORT DE LA GEOCHIMIE ISOTOPIQUE DE L'AZOTE
A LA CONNAISSANCE
DES SOURCES DE POLLUTION DES EAUX PAR LES NITRATES
SUR L'EXEMPLE DE LA BRIE (FRANCE).

Soutenue le Jeudi 31 Mars 1977 devant la commission composée de :

M. A. JAUZEIN

Président

M. R. LETOLLE

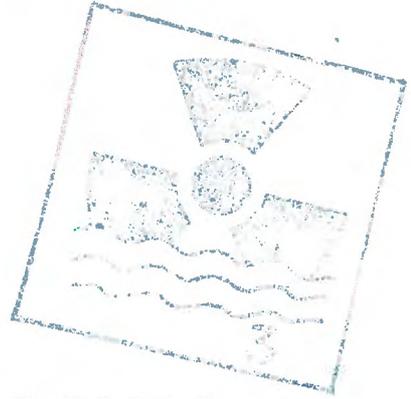
M. G. CASTANY

M. A. MARIOTTI

M. R. BELAMIE

examineurs

TH-NC5



AUX MIENS

INRA
STATION DE SCIENCE DU SOL
10 AVR. 1995
Domaine Sarrailh
84914 AVIGNON CEDEX 9

AVANT-PROPOS

Avant d'exposer les résultats qui font l'objet de ce mémoire, je tiens à exprimer mes vifs remerciements envers les membres de ce jury :

Monsieur A. JAUZEIN, professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, Directeur du laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure, qui a accepté de présider le jury de cette thèse.

Monsieur P. LETOLLE, professeur au laboratoire de Géologie Dynamique de l'Université Pierre et Marie Curie à Paris, qui par ses conseils, son exigence scientifique et son expérience dans le domaine des isotopes stables, m'a beaucoup apporté dans mon apprentissage de chercheur.

Monsieur C. CASTANY, conseiller scientifique au B. R. G. M., dont j'ai suivi et apprécié l'enseignement dans le cadre du D. E. A. des Sciences de l'eau.

Monsieur A. MARIOTTI, assistant au laboratoire de Géologie Dynamique, rapporteur de cette thèse, qui m'a accordé sa confiance en me proposant le sujet de ce travail. Les très nombreuses discussions que j'ai eues avec lui, et sa connaissance de la géochimie isotopique de l'azote, m'ont beaucoup aidé dans la réalisation de ce mémoire. Je le prie de trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Monsieur R. BELAMIE, du Centre Technique du Génie Rural et des Eaux et Forêts, a suivi de très près les diverses étapes de ce travail et accepté de le juger : je l'en remercie vivement.

Il m'est agréable de remercier aussi toutes les personnes qui m'ont aidé dans la réalisation de l'échantillonnage.

M.M. OBERLIN et LEYNAUD du C. T. G. R. E. F. m'ont ouvert l'accès au bassin de Mélarchez, m'ont procuré la majorité des échantillons et communiqué de nombreux résultats analytiques. M. POSIQUE, de la station C. T. G. R. E. F. de Boissy-le-Châtel, a réalisé l'échantillonnage sur la parcelle expérimentale de la station.

L'agence financière de Bassin Seine-Normandie a participé au financement de cette étude. Son directeur M. F. VALIPON, ainsi que M. M. DELOUVEE et LESOUFFE ont manifesté un intérêt constant pour cette étude : je les en remercie.

J'adresse également mes remerciements à M. M. Ph. OLIVE et P. CHASSAING du Centre de Recherches Géodynamiques de Thonon les Bains, pour l'exécution d'une partie des analyses chimiques.

Ma plus vive gratitude s'adresse également à M. B. BLAVOUX, maître-assistant au laboratoire de Géologie Dynamique, pour ses conseils et sa connaissance du Bassin de Mélarchez qui m'ont été précieux.

Je remercie aussi toute l'équipe de géochimie du laboratoire de Géologie Dynamique qui m'a si sympathiquement accueilli.

Enfin, je suis reconnaissant à Mme A. MELIEPES, M. G. TOURON et Mme J. CARBONÉ pour la dactylographie et l'exécution finale de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|----|
| INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES COMPOSES AZOTES | 3 |
| A - RAPPELS DE CHIMIE | 3 |
| B - L'AZOTE DANS LA NATURE | 6 |
| I - INTRODUCTION | 6 |
| II - L'AZOTE DANS L'ATMOSPHERE DE LA TERRE | 6 |
| III - LES COMPOSES AZOTES DANS LES PRECIPITATIONS | 7 |
| IV - COMPOSES AZOTES DANS L'EAU DE MER | 7 |
| V - L'AZOTE DANS LES SOLS | 8 |
| VI - MINERAUX AZOTES | 8 |
| C - CYCLE DE L'AZOTE | 9 |
| I - CYCLE GENERAL DE L'AZOTE | 9 |
| II - CYCLE METABOLIQUE DE L'AZOTE | 9 |
| 1 - Anabolisme | 9 |
| 2 - Catabolisme | 10 |
| CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DE L'AZOTE | 11 |
| A - TECHNOLOGIE | 11 |
| I - INTRODUCTION | 11 |
| II - TECHNOLOGIE | 11 |
| III - PREPARATION DES ECHANTILLONS | 12 |
| IV - DISTILLATION - REDUCTION | 12 |

| | | |
|---|---|----|
| V | - OXYDATION | 14 |
| VI | - ANALYSE AU SPECTROMETRE DE MASSE | 14 |
| B | - LES FRACTIONNEMENTS ISOTOPIQUES NATURELS DE L'AZOTE | 15 |
| I | - FRACTIONNEMENTS CHIMIQUES A L'EQUILIBRE | 16 |
| II | - FRACTIONNEMENTS CINETIQUES CHIMIQUES | 16 |
| | 1 - Fixation de l'azote atmosphérique | 16 |
| | 2 - Ammonification | 17 |
| | 3 - Nitrification | 17 |
| | 4 - Dénitrification | 17 |
| | 5 - Echanges d'ions | 18 |
| III | - FRACTIONNEMENTS PHYSIQUES | 18 |
| | 1 - Diffusion | 18 |
| | 2 - Dissolution | 18 |
| | 3 - Volatilisation de NH ₃ | 18 |
| C | - CYCLE ISOTOPIQUE DE L'AZOTE | 19 |
| I | - INTRODUCTION | 19 |
| II | - LES ROCHES PROFONDES | 19 |
| III | - LES ROCHES SEDIMENTAIRES | 19 |
| IV | - LES ROCHES COMBUSTIBLES | 19 |
| V | - CYCLE BIOCHIMIQUE | 20 |
| CHAPITRE III : LE MARQUAGE PAR LES TENEURS EN ¹⁵ N | | 21 |
| A | - UTILISATION DU MARQUAGE NATUREL PAR ¹⁵ N POUR TRACER LE MOUVEMENT DES SUBSTANCES AZOTEES DANS LE CYCLE DE L'AZOTE | 21 |
| I | - INTRODUCTION | 21 |
| II | - VALIDITE DE LA METHODE | 22 |
| B | - PROBLEMES POSES PAR LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DES NITRATES DANS LES SOLS | 23 |
| I | - INTRODUCTION | 23 |

| | |
|---|----|
| II - PREMIERE TENDANCE : il n'y a pas de liaison nette entre la composition isotopique de l'azote de la matière organique et celle des nitrates dans le sol | 24 |
| III - DEUXIEME TENDANCE : la composition isotopique des nitrates du sol reflète celle de la matière organique | 25 |
| IV - CONCLUSION | 26 |
| C - ADJONCTION EVENTUELLE D'ENGRAIS | 26 |
| D - MODELISATION | 27 |
| I - INTRODUCTION | 27 |
| II - MODELE DE FOCHT, 1973 | 28 |
| III - MODELE DE SHEARER ET AL., 1974 | 29 |
| IV - MODELE DE LETOLLE, 1976 | 30 |
| CHAPITRE IV : ETUDE DU BASSIN DE MELARCHEZ | 31 |
| 1ère PARTIE : CADRE DE L'ETUDE | 31 |
| A - PRESENTATION | 31 |
| B - GEOLOGIE | 32 |
| C - HYDROGEOLOGIE | 32 |
| D - PEDOLOGIE | 34 |
| 2e PARTIE : RAPPEL DES DONNEES OBTENUES SUR LE BASSIN DE MELARCHEZ | 34 |
| I - INTRODUCTION | 34 |
| II - LES RESULTATS | 34 |
| III - LES HYPOTHESES | 35 |
| 3e PARTIE : LES DONNEES NOUVELLES (1975-1976) | 37 |
| A - RESULTATS A L'EXUTOIRE | 37 |

| | |
|--|----|
| B - INTERPRETATION DES RESULTATS | 39 |
| I - NIVEAU ISOTOPIQUE DE BASE | 39 |
| 1 - Drainage de la parcelle de Boissy-le-Châtel | 40 |
| 2 - Etude du puits 78 | 43 |
| 3 - Variations saisonnières de la composition isotopique des nitrates | 45 |
| 4 - Conclusion générale | 45 |
| II - PICS NEGATIFS A L'EXUTOIRE | 45 |
| 1 - Détail de quelques épisodes | 47 |
| 2 - La composition isotopique des engrais | 47 |
| 3 - Conclusion | 48 |
| III - PICS POSITIFS A L'EXUTOIRE | 48 |
| 1 - Détail de quelques épisodes | 48 |
| 2 - Fractionnements isotopiques | 49 |
| 3 - Etude d'un égoût (Melar Q) | 49 |
| 4 - Etude de puits pollués | 51 |
| a - puits 77 | 51 |
| b - puits 54 | 52 |
| c - puits 55 | 53 |
| d - puits 1 | 55 |
| e - puits 3 | 56 |
| 5 - Conclusion générale | 57 |
| 4e PARTIE : ETUDE DES DRAINS | 58 |
| A - INTRODUCTION | 58 |
| B - LES DRAINS ETUDIES | 58 |
| I - DRAIN P ₂₅ | 58 |
| II - DR 2M | 59 |
| III - DRAIN DE LA FERME VIZARD | 59 |

| | |
|---|----|
| IV - DR 1M | 60 |
| V - F 1M | 60 |
| C - COMPARAISON ENTRE DR 1M ET F 1M | 60 |
| D - CONCLUSION SUR LES DRAINS A MELARCHEZ | 61 |
| 5e PARTIE : ETUDE DES PUITIS | 62 |
| A - INTRODUCTION | 62 |
| B - ETUDE GLOBALE DES PUITIS | 62 |
| I - PIEZOMETRIE | 62 |
| II - DIAGRAMME NO ₃ ⁻ - δ ¹⁵ N | 62 |
| C - ETUDE DETAILLEE | 63 |
| PUITS 57 | 63 |
| PUITS 69-69' | 64 |
| D - CONCLUSION | 65 |
| CHAPITRE V : NAPPES DE BRIE | 69 |
| A - INTRODUCTION | 69 |
| B - SITUATION | 69 |
| C - RESULTATS | 69 |
| D - INTERPRETATION | 71 |
| I - FAMILLE A | 71 |
| II - FAMILLE B | 72 |
| III - FAMILLE C | 73 |
| E - CONCLUSION | 75 |
| CONCLUSION GENERALE | 76 |

INTRODUCTION

La théorie fondamentale de la nutrition des plantes formulée par VON LIEBIG (1840) a amorcé le développement des industries de potasses et de phosphates destinés à la fertilisation des zones cultivées. Pour les composés azotés, nécessaires aux plantes, après l'utilisation du procédé de la jachère (= "repos" des sols), puis l'application d'engrais azotés naturels (nitrates du Chili), on a songé à synthétiser ces fertilisants, les coûts de transport étant de plus en plus élevés. De grandes difficultés ont été rencontrées dans la synthèse, et jusqu'au début de ce siècle tous les efforts pour convertir l'azote atmosphérique en composés utilisables ont échoué.

Ce n'est qu'en 1908 que HABER et BOSCH firent connaître leur procédé d'hydrogénation de l'azote atmosphérique sous haute pression, pour la production d'ammoniac. Grâce à ces fertilisants minéraux synthétiques, la production agricole a connu un vif essor. La consommation mondiale en fertilisants azotés était de 27 millions de tonnes pour l'année 1971, et en l'an 2000 la production devrait avoisiner 90 à 95 millions de tonnes (UNESCO 1971).

L'utilité des engrais est incontestable, mais leur application délicate n'est pas sans danger pour le maintien de la qualité des eaux souterraines et de surface. La figure 1, tirée de MEIGNIEN (1976), montre la consommation d'engrais azotés en France depuis 1900 et l'évolution de la minéralisation en nitrates de l'ensemble des sources de la Voulzie, captées par la ville de Paris.

L'eau chargée en nitrates peut provoquer chez les nourrissons ou chez le bétail une cyanose liée à la formation de méthémoglobine. Le milieu insuffisamment acide de l'estomac de l'enfant favorise la réduction des nitrates, et les nitrites formés passent dans le sang, oxydent le fer ferreux de l'hémoglobine en ion ferrique. L'hémoglobine perd alors ses propriétés de fixation de l'oxygène, avec comme conséquence cyanose et asphyxie.

D'autre part, on soupçonne une corrélation positive entre nitrate dans l'alimentation et cancer chez les humains (formation de nitrosamines). Mais il doit y avoir d'autres facteurs qui interviennent car, dans certains cas, des eaux chargées en nitrates sont utilisées sans que des accidents soient signalés.

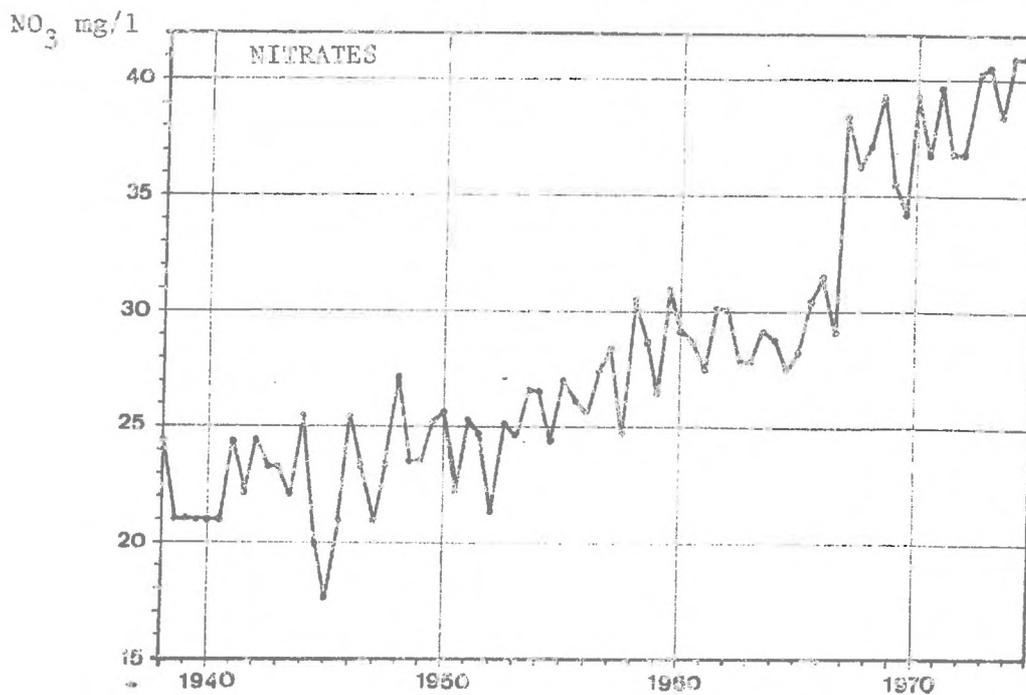
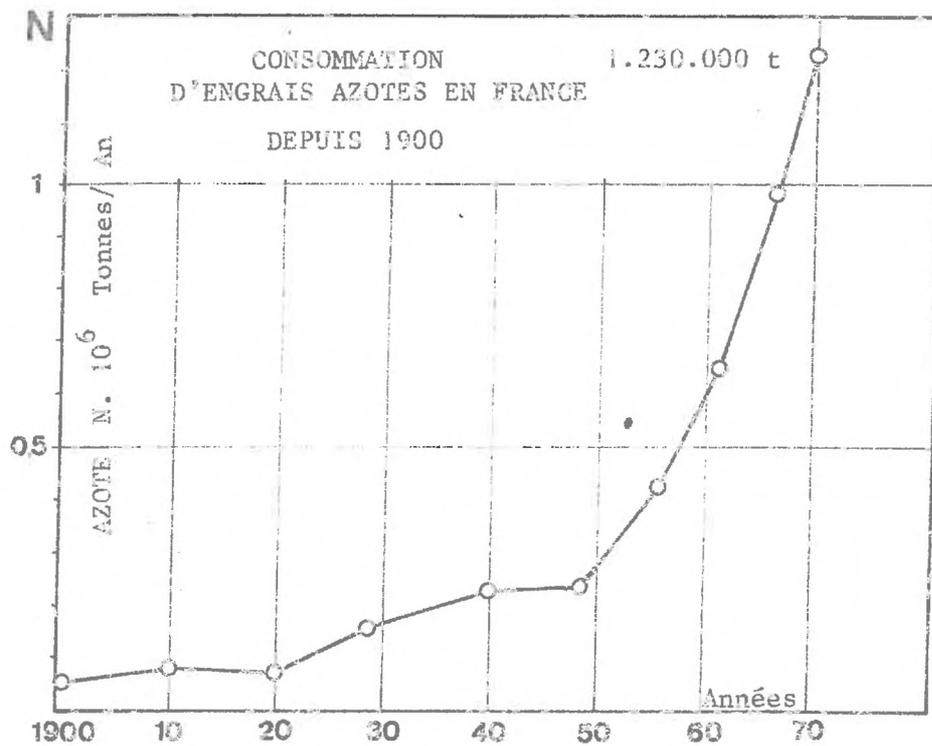


Fig. 1 : LA CONSOMMATION D'ENGRAIS AZOTES EN FRANCE DEPUIS 1900
 (d'après les données de S. PONTAILLER et R. GERVY)
 ET L'EVOLUTION DE LA MINERALISATION EN NITRATES DES SOURCES
 DE LA VOULZIE CAPTEES PAR LA VILLE DE PARIS (d'après les analyses
 du Service de Contrôle des Eaux de la Ville de Paris)

in MEGNIEN (1976)

Les nitrates, comme les phosphates, sont aussi des polluants "secondaires" car ils favorisent le développement d'algues aux conséquences néfastes (eutrophisation des lacs et des cours d'eau, engorgement des turbines en amont des ouvrages hydrauliques ...).

Les normes des teneurs en nitrates ne sont pas bien définies (RODIER 1971).

- . Le service de santé publique américaine fixe la norme à 45 mg NO_3^- /l pour les eaux potables.
- . Pour les Européens : la limite supérieure est de 100 mg/l
la limite acceptable est de 50-100 mg/l
la limite recommandée est de 50 mg/l.
- . Les Français fixent la limite de 40 mg/l seulement pour les eaux mises en bouteilles.
- . Les Normes internationales se contentent de rappeler qu'une eau contenant plus de 45 mg NO_3^- /l peut provoquer des accidents chez les nourrissons.

Comme on vient de le voir brièvement, la pollution par les nitrates peut poser de sérieux problèmes aux utilisateurs d'eaux polluées. La chimie classique met en évidence une pollution mais ne peut pas toujours confirmer son origine, et c'est là que la géochimie isotopique de l'azote peut intervenir.

Le traçage naturel par ^{15}N a pour but de définir les différentes sources de nitrates (nitrates des sols, nitrates des engrais, nitrates organiques ...), de suivre leurs migrations et leurs transformations dans le cycle de l'azote.

La présente étude a été faite sur un exemple précis : le bassin de Melarchez et, à la lumière des résultats obtenus, on a tenté de déterminer les sources de pollutions des eaux de la nappe de Brie.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES COMPOSES AZOTES

A - RAPPELS DE CHIMIE

I - INTRODUCTION

La littérature traitant de la chimie de l'azote est assez abondante. Ces quelques rappels sont essentiellement tirés de SIENKO et PLANE (1965) et de CHARLOT (1969).

L'azote est un élément du groupe V de la classification périodique de MENDELEEV. Il ne cède pas facilement ses électrons et forme des liaisons diatomiques simples, comme il peut former avec d'autres atomes des liaisons multiples.

Tous les degrés d'oxydation de -3 à +5 existent. Cependant, les degrés fondamentaux sont (-3, +3, +5).

II - DEGRE D'OXYDATION (-3) : Ammoniac

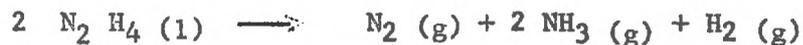
Le gaz ammoniac NH_3 est incolore et a une odeur piquante. Il est très soluble dans l'eau en toutes proportions, et on peut l'éliminer par ébullition. La température de condensation de NH_3 est de (-33° C) sous pression atmosphérique.

Industriellement on peut fabriquer du NH_3 à partir de l'azote de l'air. Suivant le procédé HABER, on fait passer un mélange ($\text{N}_2 + \text{H}_2$) à 500° C et 1 000 atmosphères sur un catalyseur à base de fer.

III - DEGRE D'OXYDATION (-2) : l'Hydrazine $\text{NH}_2 - \text{NH}_2$

A l'état pur et à la température ambiante, elle se présente comme un liquide incolore, bon solvant. En solution aqueuse, l'hydrazine est une base. Elle donne des réactions d'oxydo-réductions lentes. Les propriétés réductrices sont faibles en milieu acide, plus fortes en milieu basique.

L'hydrazine est instable et par dismutation elle donne :



Elle est toxique. Enfin, elle a servi de carburant dans les fusées.

IV - DEGRE D'OXYDATION (-1) : Hydroxylamine NH_2OH

A la température ambiante, c'est un solide.

A haute température, sa décomposition parfois explosive, donne NH_3 , H_2O , N_2O , N_2 parmi d'autres.

L'hydroxylamine est une base. Elle donne des complexes peu stables. Ses propriétés oxydantes sont faibles. Ses propriétés réductrices sont lentes en milieu acide, plus rapides en milieu basique.

V - DEGRE D'OXYDATION (0) : Azote N_2

C'est un gaz inerte. Les 2 atomes d'azote sont liés par une triple liaison, ce qui donne une structure atomique stable. Mais en solution dans l'eau, on a formation de nitrates par oxydation.

Il faut signaler que la cinétique de cette réaction d'oxydation est très lente (heureusement, car sinon il y aurait formation d'acide nitrique par combinaison d'oxygène et d'azote de l'air dans les océans !).

VI - DEGRE D'OXYDATION (+1) : Hyponitrites

On connaît bien des hyponitrites comme $\text{K}_2\text{N}_2\text{O}_2$.

L'acide hyponitrique $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, acide faible et peu stable, donne N_2O et H_2O .

VII - DEGRE D'OXYDATION (+2) : l'Oxyde nitrique NO

C'est un gaz incolore. Sa molécule possède un nombre impair d'électrons. Contrairement à la phase gazeuse, en phase liquide il y a tendance à la dimérisation (N_2O_2).

NO s'oxyde à l'air pour donner NO_2 brun.

VIII - DEGRE D'OXYDATION (+3) : Nitrites

L'acide nitreux HNO_2 (solution bleue) est un acide faible et instable. Sa décomposition conduit essentiellement à NO (g), NO_2 (g) et NO_3^- . Par contre, l'ion NO_2^- est stable.

Tous les nitrites sont solubles, à l'exception du nitrite d'argent qui l'est très peu.

L'oxydation des nitrites est lente en milieu acide, plus rapide en milieu basique.

IX - DEGRE D'OXYDATION (+4) : N_2O_4

Le tétroxyde d'azote N_2O_4 est le résultat d'une dimérisation de NO_2 .

X - DEGRE D'OXYDATION (+5) : Nitrates

L'azote à l'état d'oxydation maximum se trouve dans l'acide nitrique HNO_3 , les nitrates NO_3^- , et le pentoxyde d'azote N_2O_5 .

HNO_3 est un acide fort ; on peut le préparer par oxydation catalytique de NH_3 (procédé d'OSTWALD).

A l'état pur c'est un liquide incolore. La lumière le décompose légèrement en NO_2 de couleur brune.

Les nitrates sont très solubles à l'exception de quelques sels basiques (Hg^{2+} , Bi^{3+}) qui ne sont solubles qu'en milieu acide fort.

La réduction des nitrates est rapide en milieu très acide, mais aussi en milieu basique avec des réducteurs puissants.

Nitrates et nitrites sont réduits en NH_4^+ soit en milieu basique par Zn , Al , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, soit en milieu acide par Cr^{2+} , V^{2+} .

La figure 2 représente un diagramme eH/pH du système $\text{NH}_4^+ - \text{NO}_2^- - \text{NO}_3^-$.

Enfin, l'azote est un élément essentiel en chimie organique où il intervient essentiellement sous forme réduite, dans les acides aminés et dans les produits de condensation hétérocycliques de la matière organique des sols.

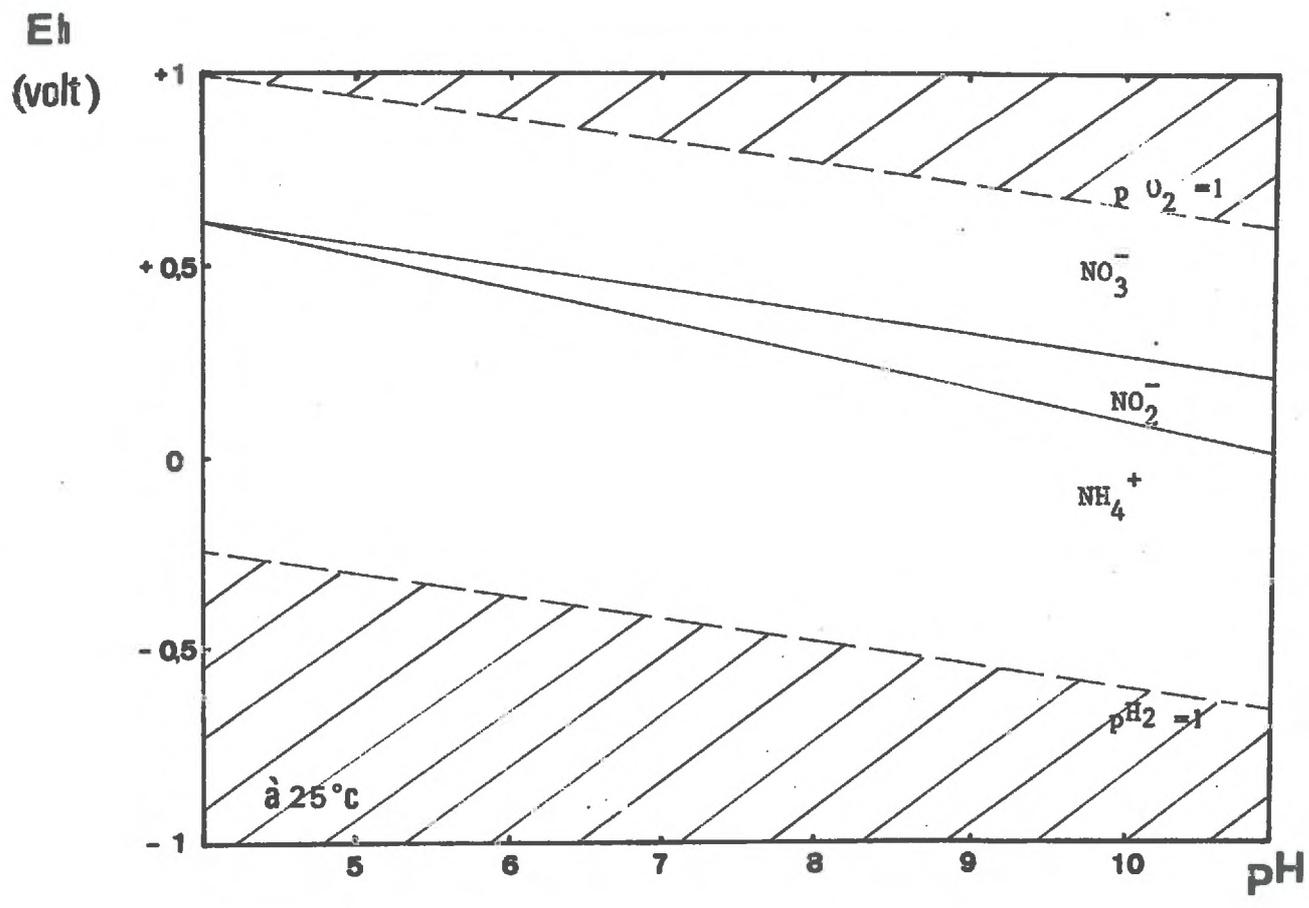


Fig. 2 : DIAGRAMME Eh /pH DU SYSTEME $\text{NO}_3^- - \text{NO}_2^- - \text{NH}_4^+$

B - L'AZOTE DANS LA NATURE

I - INTRODUCTION

L'importance de l'azote vient du fait qu'il est un constituant des protéines, et par conséquent indispensable à la vie organique.

Les organismes ont un grand rôle dans la formation et la transformation des différents composés azotés. Mais il y a aussi des processus inorganiques qui transforment l'azote de l'air en formes assimilables.

L'importance des différents réservoirs d'azote est variable selon les milieux (tableau 1, in LETOLLE, 1974).

L'azote est un constituant important de l'atmosphère du soleil. Sa présence serait en liaison avec la transformation de $H_2 \rightarrow He$ à travers le cycle intermédiaire de formation des noyaux de carbone et d'azote (cycle de BETHE). L'atmosphère de Vénus, comparée à celle de la terre, est plus pauvre en azote. Dans l'atmosphère de Mars l'azote n'est que très faiblement retenue. Pour Jupiter, Saturne et Neptune, l'atmosphère contient de l'ammoniac (NH_3). C'est peut-être le produit de réaction photochimique entre N_2 et H_2 dans laquelle la formation et la décomposition de NH_3 sont en équilibre.

II - L'AZOTE DANS L'ATMOSPHERE DE LA TERRE

Bien qu'il soit globalement peu abondant sur terre, l'azote moléculaire est le constituant majeur de notre atmosphère. Il s'agit certainement de la résultante de l'atmosphère primordiale du globe et du produit de dégazage des magmas et des roches endogènes.

En plus de l'azote élémentaire, il y existe aussi des oxydes d'azote et de l'ammoniac libre.

Une partie vient certainement de la pollution (charbons, industries ...), mais le reste peut trouver son origine dans une action catalytique des radiations solaires en haute atmosphère, ou dans des décharges électriques comme la foudre par exemple.

| ABONDANCE RELATIVE DE L'AZOTE DANS DIVERS MILIEUX EN p.p.m. | |
|--|------------------------|
| COSMOS | 2-6 |
| SOLEIL | 3 000 |
| METEORITES | 1 |
| ROCHES ULTRABASIQUES | 6 |
| BASIQUES | 20 |
| GRANITIQUES | 20 |
| LITHOSPHERE | 20 |
| SCHISTES | 20 |
| CARBONATES | 60-720 |
| SOLS | 1 000 |
| EAU DE MER | 0,5 |
| dont : | |
| NO ₃ | 10 ⁻³ à 0,7 |
| ORGANIQUE | 0,03 à 0,20 |
| NO ₂ | < 10 ⁻⁴ |
| NH ₄ | 0,05 à 0,005 |

| ABONDANCE ABSOLUE SUR TERRE | |
|-----------------------------|--------------------------|
| HYDROSPHERE | ≈ 10 ¹⁰ t |
| LITHOSPHERE | ≈ 2.10 ¹⁵ t |
| SEDIMENTS FRAIS + SOLS | ≈ 4,5 10 ¹² t |
| ATMOSPHERE | 3,86.10 ¹⁵ t |

TABLEAU 1 (a) : L'AZOTE DANS LA NATURE

| ABONDANCE DANS LES COMPOSES ORGANIQUES (%) | |
|--|-----|
| PHYTOPLANCTON | 3 |
| ZOOPLANCTON | 10 |
| PLANTES CONTINENTALES | 2,8 |
| HUMUS | 3,5 |
| LIGNITE | 0,8 |
| BOIS | 1 |
| CHARBON BITUMINEUX | 0,8 |
| CRAISSES | 0,6 |
| PROTEINES | 18 |

| COMPOSES DANS L'ATMOSPHERE (% VOLUME) | |
|---------------------------------------|--------------------------|
| N ₂ | 75,53 |
| N ₂ O | 2,5 à 6.10 ⁻⁵ |
| NO ₂ | <3.10 ⁻⁷ |
| NH ₃ | <1,9.10 ⁻⁶ |

TABLEAU 1 (b) : L'AZOTE DANS LA NATURE

(tiré essentiellement de H.J. Rösler et H. Lange, 1972)

in Létolle 1974

Pour certains auteurs, il s'agit plutôt de formation photochimique. Enfin, il faut rappeler que l'emploi d'engrais azotés a augmenté l'azote combiné dans l'atmosphère.

III - LES COMPOSES AZOTES DANS LES PRECIPITATIONS

L'azote combiné formé dans l'atmosphère est ramené au sol par les précipitations, ce qui explique le pouvoir fertilisant de l'eau de pluie, qui n'est pas négligeable.

Par ailleurs, on a remarqué qu'en début de précipitations la concentration en composés azotés de l'eau de pluie est plus grande qu'après une pluie prolongée ; ce qui implique qu'une part de l'azote combiné atmosphérique existe sous forme particulaire.

IV - COMPOSES AZOTES DANS L'EAU DE MER

La fixation de N_2 moléculaire par les organismes marins n'est connue avec certitude que pour certaines algues bleues. Il faut donc compter sur les apports extérieurs pour la nutrition.

Pour les entrées il faut citer essentiellement :

- . les apports par les pluies,
- . l'eau des rivières,
- . les eaux de drainage, continentales,
- . quelques composés azotés, associés aux poussières minérales.

Pour les sorties :

- . la perte irréversible de N_2 par décomposition de la matière organique,
- . l'enfouissement de composés azotés dans les sédiments marins.

Pour équilibrer les entrées et les sorties, il y a le métabolisme azoté marin encore mal connu.

V - L'AZOTE DANS LES SOLS

Dans un sol cultivé, les apports et les pertes sont résumés dans le tableau 2.

Entre les deux il y a les différentes transformations dues à l'activité bactérienne (tableau 3).

La fixation de N_2 atmosphérique est plus importante lorsqu'il y a symbiose entre des bactéries (exemple : Rhizobium) et les nodules des racines des légumineuses. Mais aussi, la fixation est possible sans symbiose comme dans le cas des sols forestiers, par l'intermédiaire de microorganismes (Azotobacter etc ...).

D'autre part, il semble que l'action de certains catalyseurs inorganiques est importante dans la fixation de l'azote atmosphérique. Comme exemple on peut citer le Molybdène qui est le "principe actif métallique" de l'enzyme catalysant la fixation de l'azote, ou nitrogénase.

Enfin, une interrégulation semble exister entre les différentes sources azotées, qui diminue la fixation de l'azote atmosphérique quand d'autres sources sont disponibles.

VI - MINERAUX AZOTES

Vue la grande solubilité des nitrates, les dépôts salins sont pauvres ou dépourvus de ces minéraux. Cependant, dans les régions chaudes, et sous climat aride, le dépôt des nitrates devient possible (Chili, Sahara) - (Ch. PALACHE, 1957).

1 - Les minéraux des nitrates

On peut citer :

- . le nitrate de sodium : $NaNO_3$
- . le nitrate de potassium : KNO_3
- . le nitrate d'ammonium : NH_4NO_3
- . la nitromagnésite : $Mg(NO_3)_2, 6 H_2O$
- . la nitrocalcite : $CaNO_3, 4 H_2O$
- . la nitrobarite : $Ba(NO_3)_2$

| | | |
|--|-------------------|--|
| APPORTS | NATURELS | <p>Azote apporté par les pluies</p> <p>Fixation symbiotique par les légumineuses</p> <p>Fixation symbiotique par les microorganismes</p> <p>Fixation non symbiotique par les microorganismes</p> |
| | PAR L'AGRICULTEUR | <p>Fumures azotées organiques</p> <p>Fumures azotées minérales</p> |
| Transformation en azote assimilable par les végétaux inférieurs | | |
| Rétrogradation et mise en réserve de l'azote assimilable par les végétaux inférieurs : réorganisation. | | |
| DEPARTS | PROFITS | Prélèvement par les récoltes |
| | PERTES | <p>Lessivage des nitrates</p> <p>Dénitrification avec perte d'azote gazeux</p> <p>Volatilisation de NH_3 (fermentations)</p> |

TABLEAU 2 : BILAN AZOTE DANS UN SOL CULTIVE

| | REACTIONS | ORGANISMES |
|-----------|---|---|
| | $N \longrightarrow NH, - NH_2$ Protéines $\longrightarrow NH_3$ | Azotobacter, Clostridium Bactéries hétérotrophes |
| OXYDATION | $NH_4^+ \longrightarrow NO_2^-$ $NO_2^- \longrightarrow NO_3^-$ | Nitrosomonas (diverses espèces) Nitrobacter |
| REDUCTION | $NO_3^- \longrightarrow NO_2^-$ $NO_2^- \longrightarrow$ (hyponitrite) (hyponitrite) $\longrightarrow N_2 + N_2O$ | Pseudomonas dénitrificans |

TABLEAU 3 : TRANSFORMATIONS BACTERIENNES

2 - Nitrates de potassium

- Nitrates de potassium du Chili : L'origine de ces nitrates a été longuement discutée. Différentes hypothèses ont été émises.

- . origine marine (concentration d'organismes marins),
- . lessivage des roches magmatiques ou sédimentaires,
- . origine atmosphérique.

L'origine la plus probable serait le lessivage et la concentration des nitrates des sols dans les bassins endoréiques.

- Autres gisements : Il y a d'autres gisements moins importants en Egypte, Algérie, URSS, USA.

3 - Produits fumérolliens

On connaît : . le chlorure d'ammonium,
. le sulfate d'ammonium.

Ils sont probablement formés par réaction directe de l'air sur des magmas.

C - CYCLE DE L'AZOTE

I - CYCLE GENERAL DE L'AZOTE

Pour rappeler les grandes lignes du cycle de l'azote on a choisi un schéma tiré de GAUCHER (1968), représenté par la figure 3.

II - CYCLE METABOLIQUE DE L'AZOTE

Le cycle métabolique de l'azote est connu dans ses grandes lignes surtout grâce aux agronomes (voir Colloque international de l'IAEA, 1970).

1 - Anabolisme

Si l'utilisation de ^{15}N enrichi a montré que la synthèse des protéines et d'autres composés azotés se fait à partir de NH_4^+ , les détails sont encore à élucider.

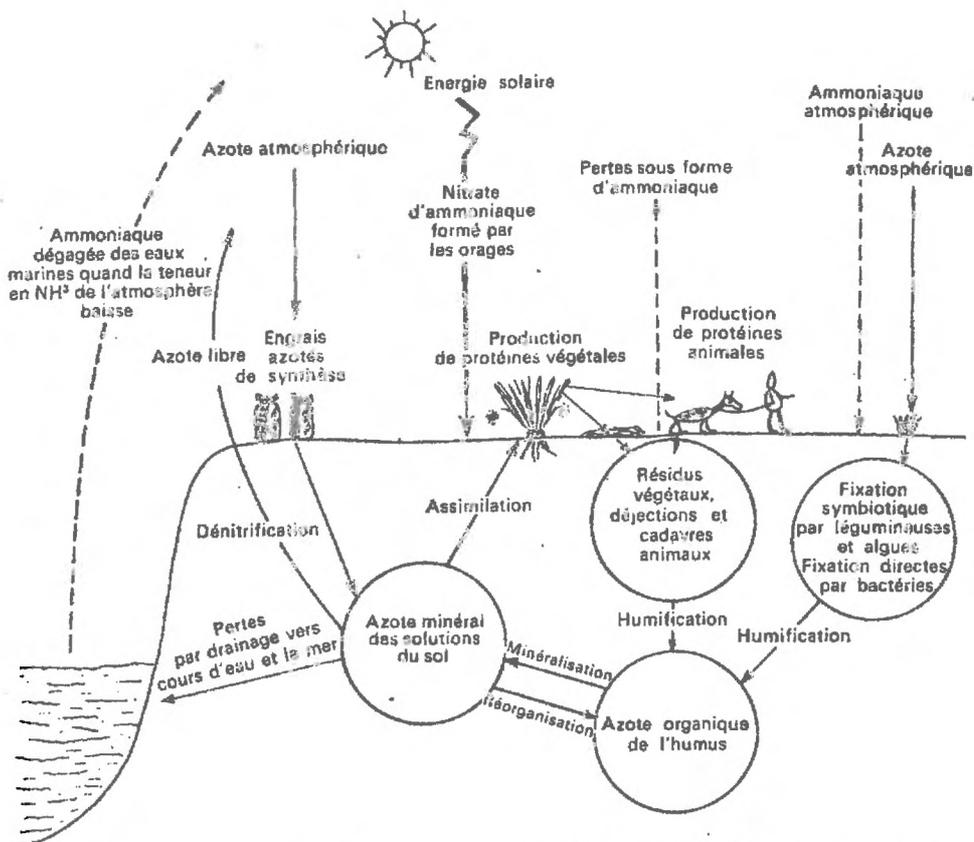


FIG. 3 — Le cycle de l'azote. (tiré de GAUCHER 1968)

Les apports d'azote sont représentés par :

- le nitrate d'ammoniaque formé par les orages,
- l'azote atmosphérique fixé par voie symbiotique (légumineuses, algues) ou directement (azotobacter),
- l'azote atmosphérique apporté sous forme d'engrais obtenus par la synthèse de l'ammoniaque et de l'acide nitrique (nous avons négligé les autres formes d'engrais azotés : nitrate de soude).

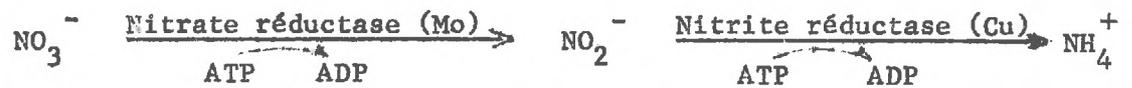
Les pertes d'azote se produisent par :

- drainage,
- dénitrification,
- déperdition d'ammoniaque ayant lieu à la surface du sol lors des premières fermentations, notamment des déjections animales.

Dans le grand cycle (comprenant les phases suivantes : humidification, minéralisation, assimilation, production des protéines végétales, retour au sol sous forme de résidus) viennent s'intercaler des cycles secondaires, tel que le cycle minéralisation — réorganisation, ou le cycle : sol, végétal, animal, sol. A ce propos, les protéines animales sont d'origine végétale, directement (herbivores) ou indirectement (carnivores).

La fixation de NH_4^+ sur l'acide α - cétoglutarique pour donner l'acide glutamique constitue la première étape de la synthèse organique. Il faut préciser que les fractionnements isotopiques cinétiques intéressant ces réactions sont eux aussi mal connus.

Notons enfin que les nitrates sont réduits - avant leur utilisation par les plantes - suivant le schéma suivant (cf. MOYSE, 1969).



2 - Catabolisme

La désamination enzymatique permet la dégradation des protéines, et suivant les types de métabolismes on peut avoir différents produits d'excrétion à structure de plus en plus simple : l'acide urique, l'allantoïne, l'acide allantofque, l'urée, l'ammoniaque.

L'assimilation se faisant essentiellement à partir de NO_3^- et de NH_4^+ , l'ion NH_4^+ représente à la fois le commencement et la fin du métabolisme azoté.

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DE L'AZOTE

A - TECHNOLOGIE

I - INTRODUCTION

Les isotopes radioactifs de l'azote ont des temps de demi-vie très courts (^{12}N (11 ms), ^{13}N (10 mn), ^{16}N (7 mn 11 s), ^{17}N (4 mn 16 s), ^{18}N (36 s)), et on ne peut pas les utiliser expérimentalement que dans des buts médicaux (radiographiquement par exemple). C'est pourquoi le marquage artificiel par ^{15}N (azote enrichi ou appauvri) a été largement employé.

Ce n'est que récemment que l'étude des isotopes stables (^{14}N et ^{15}N) de l'azote a pris de l'importance. JUNK et SVEC (1958) ont montré que l'isotope stable le plus rare ^{15}N a une teneur pratiquement constante dans l'atmosphère (volume important et brassage continu par les vents), avec une abondance relative de $0,3663 \pm 0,0004$ %. C'est pour cette raison que l'azote de l'air devrait être choisi comme standard international.

II - TECHNOLOGIE

Pour mesurer leur composition isotopique, les espèces azotées naturelles doivent subir des transformations non fractionnantes conduisant à l'azote moléculaire, en vue de passage au spectromètre de masse (figure 4).

1 - L'azote organique

On a affaire à des échantillons solides (sols, tissus végétaux ou animaux ...). Deux méthodes peuvent être utilisées :

a. Méthode de KJELDØHL

Cette méthode est bien connue et ne pose pas de problèmes. Pour les détails voir par exemple BREMNER (1965).

b. Méthode de DUMAS

Des travaux dans notre laboratoire visent à améliorer cette méthode. Une mise au point sera faite prochainement.

2 - L'azote minéral

Les méthodes de base utilisées sont celles décrites par KEENEY et BREMNER (1966), avec des modifications essentiellement d'après ROSS et MARTIN (1970).

L'azote est tout d'abord concentré. On distille ensuite l'ammonium, puis le cas échéant on réduit les nitrates en NH_4^+ . Enfin, celui-ci est oxydé en azote moléculaire qui sera analysé au spectromètre de masse.

III - PREPARATION DES ECHANTILLONS

1 - Dosage

Les substances dissoutes essentielles (NO_3^- , NH_4^+) sont dosées sur le terrain (trousses HACH), puis au laboratoire suivant les méthodes classiques de colorimétrie.

Pour travailler à l'aïse, 4 à 5 mg N sont indispensables (en prenant certaines précautions on peut descendre jusqu'à 2 mg N/l).

2 - Concentration de l'azote

Les échantillons solides (engrais ...) sont mis en solution puis distillés directement. Par contre, les échantillons d'eaux, généralement volumineux, sont concentrés par simple évaporation à 80° C dans une étuve à convection forcée verticale.

Pour les échantillons contenant de l'ammonium, il faut ramener le pH à 5,5 avec H_2SO_4 pour qu'il n'y ait pas de pertes ; et dans le cas d'évaporation à sec, reprendre le résidu par H_2SO_4 et l'eau distillée pour rester toujours en milieu acide.

IV - DISTILLATION - REDUCTION

C'est une méthode de haute spécificité décrite par BREMNER (1965), BREMNER et

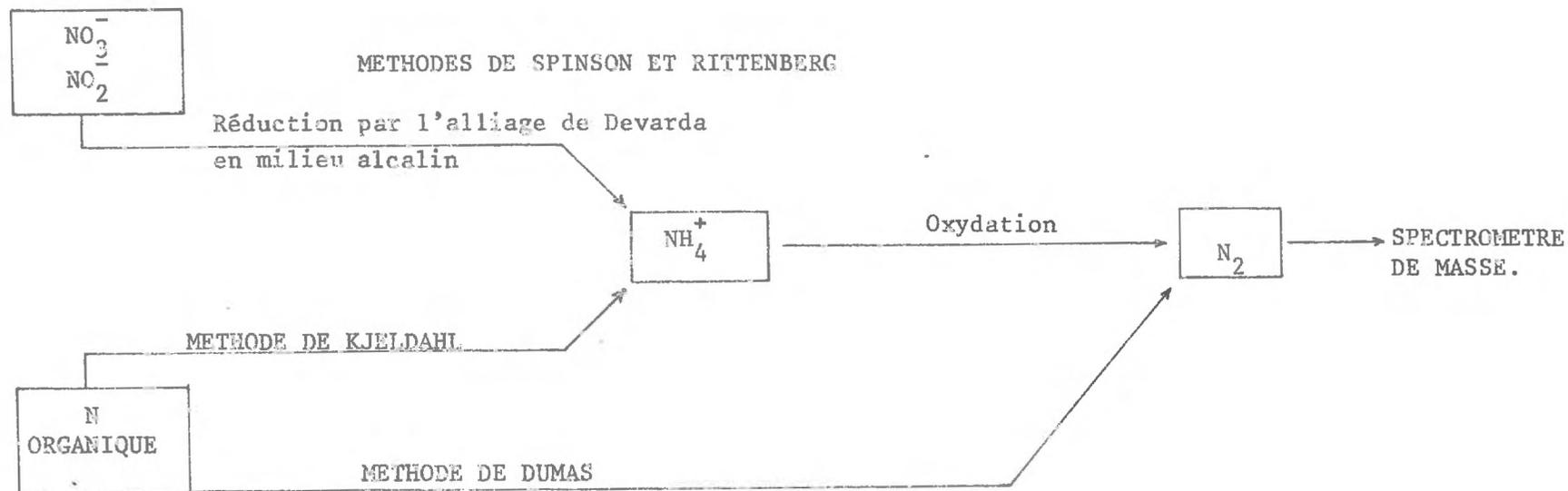


Fig.4: METHODES D'ANALYSE ISOTOPIQUE DES COMPOSES AZOTES

EDWARDS (1965), BREMNER et KEENEY (1966), et légèrement modifiée. La figure 5 montre la ligne de distillation des échantillons d'eau et des produits d'attaque kjeldahl.

Pour les échantillons à forte minéralisation, et riches en matières organiques, qui risquent de mousser (eaux de lessivage des sols, jus de fumier ...), on utilise une ligne à plus grand volume (figure 6).

Par cette méthode on peut traiter séparément et successivement l'ammonium et les nitrates.

L'ammonium est distillé en présence de magnésie (MgO) qui est une base faible. A ce pH (9,5-10) il y a déplacement de NH_4^+ en NH_3 . Il est à noter qu'à des pH plus élevés (> 12) il y a risque de décomposition de certaines matières organiques (BREMNER et KEENEY, 1966). Le NH_3 formé est recueilli sur de l'acide sulfurique N/20, sous forme de sulfate d'ammonium.

Après la distillation de l'ammonium on réduit les nitrates et les nitrites car on ne sait pas encore séparer quantitativement les deux espèces. On peut toujours éliminer les nitrites par action de l'acide sulfurique, mais cette manipulation n'est pas nécessaire lorsque les nitrites sont négligeables. Le réducteur utilisé est l'alliage de Devarda (50 % Cu, 45 % Al, 5 % Zn). On aura alors réduction des nitrates en NH_4^+ , déplacement de NH_4^+ (milieu basique) en NH_3 qui sera recueilli sur H_2SO_4 N/20.

L'alliage de Devarda utilisé doit être finement broyé, sinon la réduction est incomplète avec fractionnement isotopique favorisant l'isotope léger (^{14}N) des nitrates (KREITLER, 1974).

Après chaque distillation, on distille quelques ml d'alcool éthylique pour entraîner le NH_3 qui a tendance à s'adsorber sur le verre (BREMNER, CHENG, EDWARDS, 1963).

Les fins de réactions sont contrôlées au papier pH. Enfin, les distillats recueillis sur H_2SO_4 N/20 sont ramenés à pH3 et évaporés à sec à 80° C (étuve) dans des porte-échantillons spéciaux qui s'adaptent directement sur la ligne d'oxydation (raccord Rotulex à joints viton).

Une fois à sec, ces échantillons doivent être rapidement oxydés par LiOBr, car nous avons remarqué que des échantillons laissés longtemps au contact de l'air

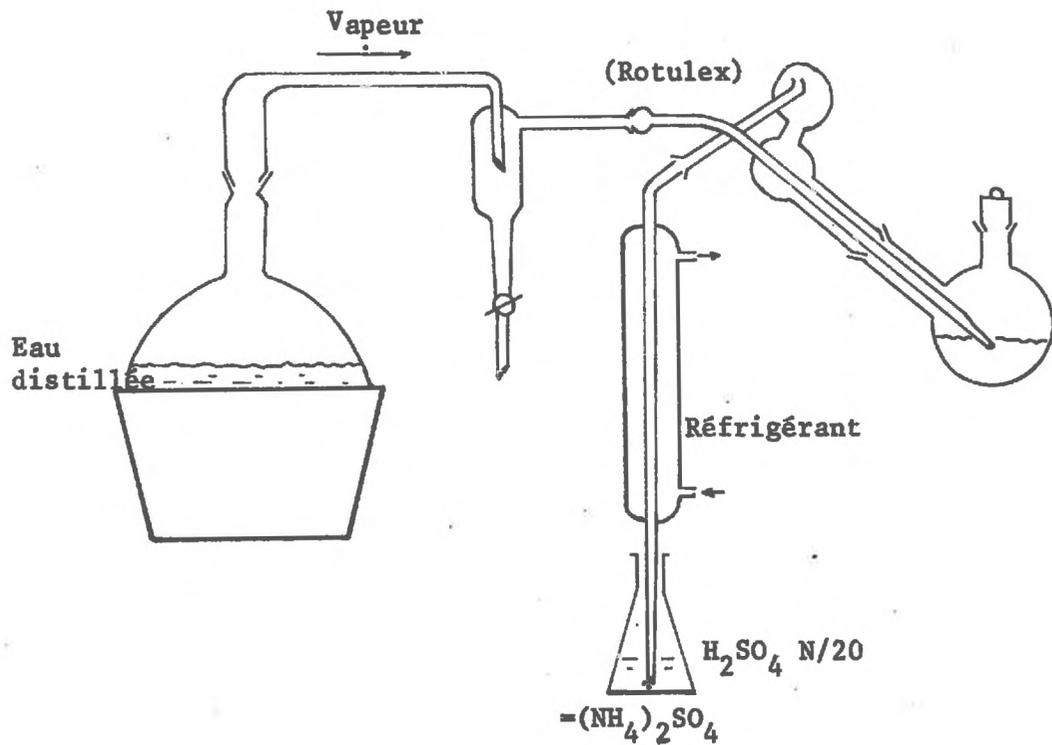


Fig. 5: LIGNE DE DISTILLATION-REDUCTION
(petits échantillons)

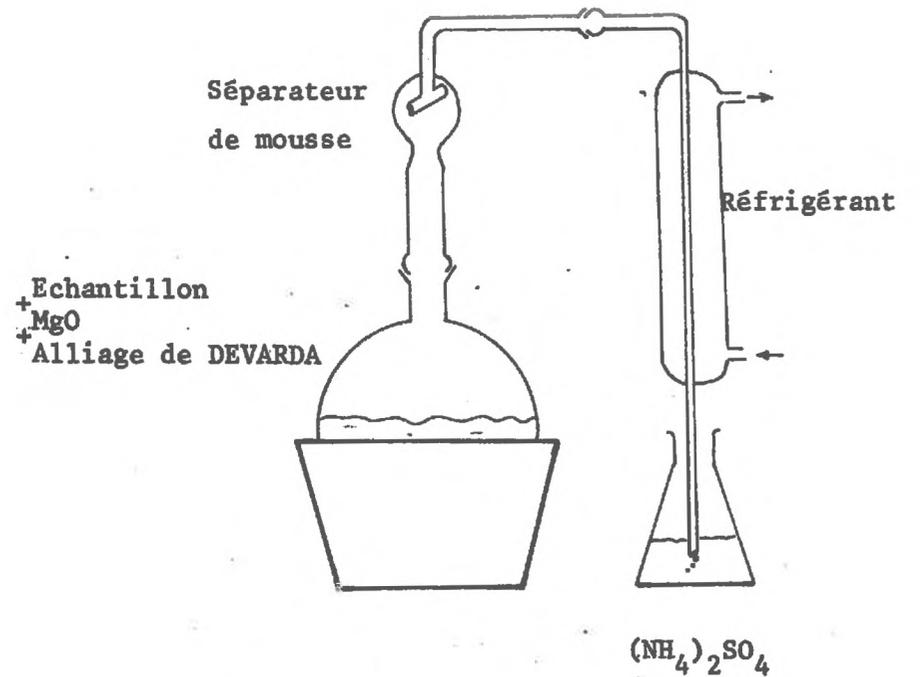


Fig. 6: LIGNE DE DISTILLATION-REDUCTION
(échantillons volumineux)

(à l'état de sulfate d'ammonium) acquièrent une composition isotopique plus basse.

V - OXYDATION

La figure 7 représente la ligne d'oxydation du sulfate d'ammonium obtenu précédemment. On utilise un oxydant léger qui est l'hypobromite de lithium (Li OBr) préparé à froid (ROSS et MARTIN, 1970).

Ensuite, l'hypobromite est transféré dans un réservoir spécial et dégazé par pompage, puis maintenu sous atmosphère d'hélium. Après avoir réalisé le vide dans toute la ligne, tout en dégazant le charbon actif du porte-échantillon, on fait agir LiOBr sur le sulfate d'ammonium pour libérer l'azote moléculaire selon la réaction :



Li OBr est choisi pour sa grande stabilité.

La réaction est complète avec un excès de Li OBr.

En plus du N_2 moléculaire, on peut avoir formation d'un peu d'oxydes (notamment N_2O) qui seront piégés par l'azote liquide.

L'azote moléculaire est ensuite détendu dans un piège à boules et purifié à la température de l'azote liquide pour séchage. Enfin, l'azote est concentré sur du charbon actif à la température de l'azote liquide.

Cette manipulation n'entraîne aucun fractionnement isotopique notable.

VI - ANALYSE AU SPECTROMETRE DE MASSE

1 - Mesures

Le spectromètre de masse utilisé dans notre laboratoire pour ces mesures est un VG Micromas 7602c à double entrée et double collection, avec introduction visqueuse (CLARKE et al., 1974).

Le standard de travail utilisé est l'azote ultra pur d'une bouteille de la société Air Liquide, rigoureusement étalonné par rapport à l'

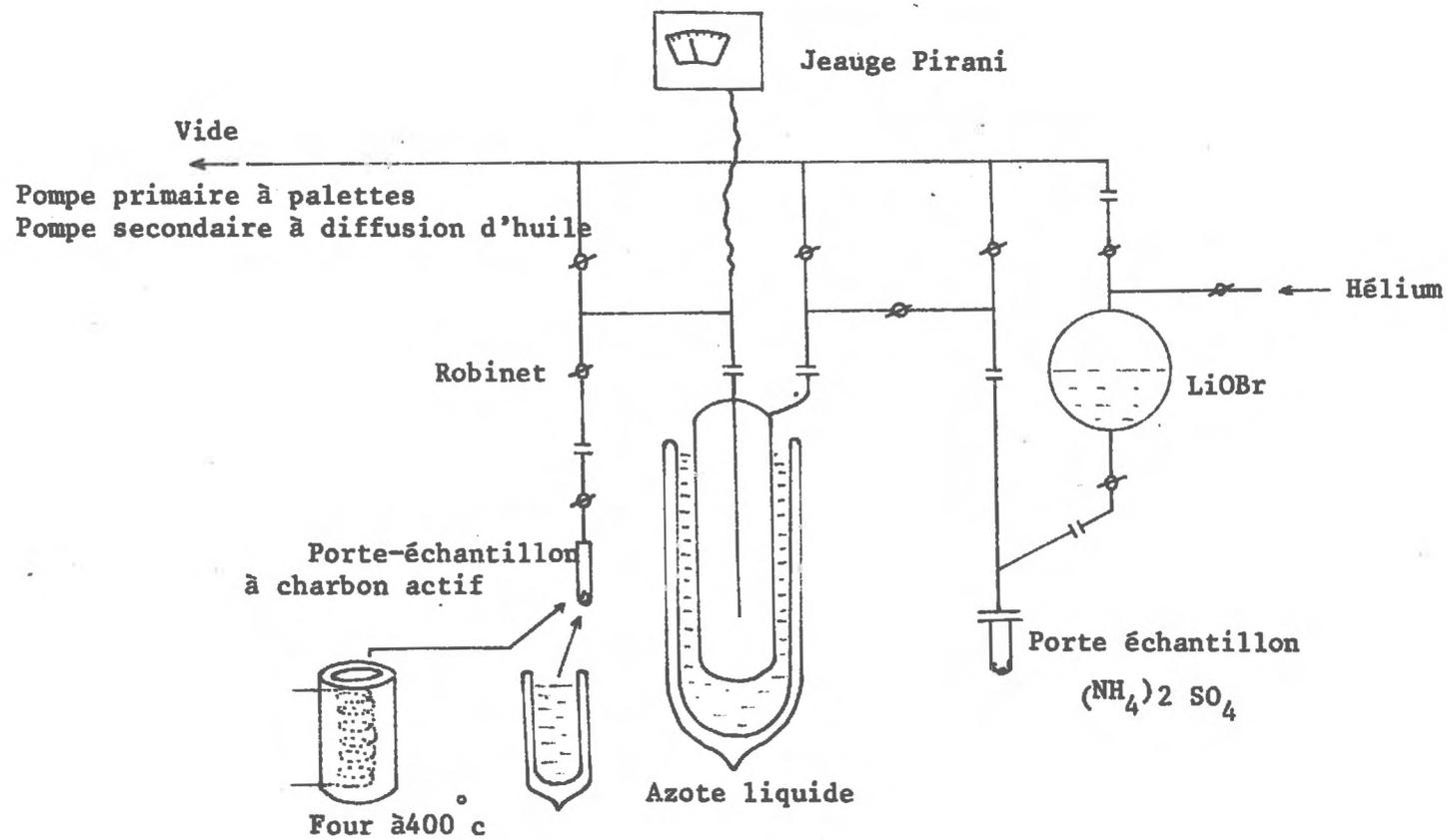


Fig.7 : SCHEMA DE LA LIGNE D'OXYDATION

azote atmosphérique. Ce standard de travail a une composition isotopique de - 5,2 ‰ par rapport à l'air. On utilise aussi un autre standard de contrôle : $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ prolabo.

Pour connaître la composition isotopique de l'échantillon, on compare le rapport des masses $^{29}/_{28}$ de cet échantillon à celui du gaz standard, et l'abondance isotopique est exprimée dans la notation δ .

$$\delta^{15}\text{N} \text{ ‰} = \left(\frac{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N}) \text{ échantillon}}{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N}) \text{ standard}} - 1 \right) \times 10^3$$

2 - Correction

Pour chaque échantillon on fait un spectre complémentaire autour des masses, 32 (oxygène) et 40 (argon), pour détecter les pollutions éventuelles par l'azote de l'air. On peut faire une correction (en tenant compte de la proportion de l'azote et de l'argon dans l'air, et de leurs potentiels d'ionisation dans le spectromètre de masse).

3 - Reproductibilité

Des échantillons de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ prolabo ont été intercalés dans les séries de mesures. On obtient une reproductibilité de l'ordre de 0,15 ‰ (pour 48 mesures).

B - LES FRACTIONNEMENTS ISOTOPIQUES NATURELS DE L'AZOTE

Les fractionnements isotopiques de l'azote sont dus à des causes variées. On peut avoir :

- des fractionnements lors des échanges isotopiques des réactions chimiques à l'équilibre,
- des fractionnements cinétiques, lors des réactions chimiques qui ne sont pas à l'équilibre,
- des fractionnements dus à des causes physiques.

I - FRACTIONNEMENTS CHIMIQUES A L'EQUILIBRE

Les fractionnements isotopiques à l'équilibre (α) ont été déterminés expérimentalement ou calculés pour certaines réactions (cf. tableau 4, tiré de LETOLLE, 1976).

Pour rappeler la signification de (α) on peut donner l'exemple suivant :



$$\alpha = \frac{^{15}\text{N}/^{14}\text{N} (\text{NH}_4^+)}{^{15}\text{N}/^{14}\text{N} (\text{NH}_3)} = 1,034 \text{ (UREY, 1947)}$$

Pour cette réaction NH_4^+ est enrichi de 34 ‰ par rapport à la phase gazeuse NH_3 . On peut aussi définir le facteur d'enrichissement (ϵ) :

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

II - FRACTIONNEMENTS CINETIQUES CHIMIQUES

Ils ont été étudiés par BIGLEISEN (1952).

Les réactions biochimiques sont les mieux connues grâce aux travaux de HOERING et FORD (1960), COOK et al. (1970), DELWICHE et STEYN (1970) et autres.

En règle générale, lorsqu'une réaction n'est pas totale, l'isotope léger ^{14}N a tendance à se concentrer dans le produit formé et ^{15}N dans le résidu.

1 - Fixation de l'azote atmosphérique

Ce phénomène implique la réduction de N_2 en NH_3 , après rupture de la triple liaison.

La fixation symbiotique est en cours d'étude dans notre laboratoire (A. et F. MARIOTTI, N. AMARGER) : avec le lupin on note des ϵ de l'ordre de - 1 ‰.

| | NO_3^- sol | NO_2 gas | NO_2^- sol | NO gas | N_2O gas | N_2 gas | NH_3 gas |
|-----------------------------|--|---|--|--|-----------------------------|---|--|
| NO_2 gas | 1.073 (25)a 1.053 (25)a 1.057 (25)b | | | | | | |
| NO_2 sol. | 1.0744 (0)k 1.0722 (10)k 1.0685 (15)k 1.0664 (20)k 1.050 (25)a 1.090 (25)a 1.071 (25)e | 1.015 (25)a 1.034 (25)a | | | | | |
| NO gas | 1.096 (25)a 1.086 (0)f 1.060 (25)c 1.099 (25)b | 1.021 (25)a 1.040 (25)a 1.0447 (0)h 1.0390 (25)h | 1.066 (25)a 1.027(25)g calc 1.024(25)g mes | | 1.0435 (0)h 1.0384 (25)h | 1.0148 (0)h 1.0137 (25)h | 1.0033 (0)h 1.0033 (25)h |
| N_2O gas | | 1.00098 (0)h 1.00063(25)h | | | | | |
| N_2 gas | 1.0772 (0)k 1.0678 (20)k | 1.0295 (0)h 1.0250 (25)h | | 1.016 (0)i 1.007(327)i | 1.0285 (0)h 1.0243 (25)h | | 1.013 (0)i 1.004 (327)i |
| NH_3 gas | | 1.0414 (0)h 1.0355 (25)h | | | 1.0318 (0)h 1.0349 (25)h | 1.0115 (0)h 1.0103 (25)h | |
| NH_4^+ gas | 1.0485 (0)k 1.0453 (10)k 1.0438 (15)k 1.0422 (20)k 1.041 (25)k | | | 1.042 (0)i 1.036 (25)i 1.027(127)i | | 1.025 (0)i 1.022 (25)i 1.015 (127)i | 1.039 (0)i 1.031 (25)j 1.024(127)i |

TABLEAU 4 : FACTEURS DE FRACTIONNEMENTS ISOTOPIQUES A L'EQUILIBRE (tiré de Létolle 1976)

ESPECES ENRICHIES

REFERENCES DU TABLEAU 4

- a/ SPINDEL, W., 1954 - two values differing along used models for molecules.
- b/ MAHENC, J., 1965
- c/ LONDON, J., 1961 (ed.)
- d/ BROWN, L. L. ; DRURY, J. S., 1968
- e/ BEGUN, G. M. ; FLETCHER, W. H., 1960
- f/ STERN, J., 1961
- g/ BROWN, L. L. ; DRURY, J. S., 1969
- h/ RICHERT, P., 1976
- i/ UREY, H., 1947
- j/ THODE, H. G. ; UREY, H. C., 1939
- k/ in MYAKE, Y. ; WADA, E., 1971

NB : Le chiffre entre parenthèses donne la température en °C.

Pour la fixation non symbiotique, il semble que l'isotope léger (^{14}N) est préférentiellement fixé. Avec *Azotobacter VINELANDI*, HOERING et FORD (1960) obtiennent un ϵ de - 2,2 ‰, et DELWICHE et STEYN (1970) un ϵ de - 4 ‰. Des travaux plus récents (ohmori in WADA et al., 1975, LAISHLEY et al., 1975) vont dans le même sens.

2 - Ammonification (Matière organique \longrightarrow NH_4^+)

Cette étape de la minéralisation a été étudiée théoriquement (FOCHT, 1973) ou par incubation (FEIGIN et al., 1974, FREYER et ALY, 1975).

Le NH_4^+ produit est appauvri en ^{15}N avec un ϵ de l'ordre de - 5 ‰. Récemment, MARIOTTI et al. (1977) déduisent un ϵ de - 10 ‰.

3 - Nitrification ($\text{NH}_4^+ \longrightarrow \text{NO}_2^- \longrightarrow \text{NO}_3^-$)

L'oxydation de NH_4^+ donne des nitrates plus légers.

Avec *Nitrosomonas europea*, DELWICHE et STEYN (1970) obtiennent un $\epsilon = - 26$ ‰ pour la première étape ($\text{NH}_4^+ \longrightarrow \text{NO}_2^-$).

Pour la même étape MYAKE et WADA (1971) trouvent des ϵ de - 5 à - 21 ‰ pour une bactérie marine.

La 2e étape ($\text{NO}_2^- \longrightarrow \text{NO}_3^-$) n'a pas été étudiée.

SHEARER et al. (1974), dans leur modèle, considèrent cette étape comme non fractionnante, et généralisent le fractionnement de la première étape à l'ensemble de la nitrification.

4 - Dénitrification ($\text{NO}_3^- \longrightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O}$)

WELLMAN et al. (1968) ont mesuré avec *pseudomonas* dénitrifiants un $\epsilon = - 20$ ‰. Avec la même espèce DELWICHE et STEYN (1970) donnent un ϵ de - 17,3 ‰. MYAKE et WADA (1971) ont trouvé un $\epsilon = - 20$ ‰ avec une bactérie marine dénitrifiante.

WADA et al. (1975) donnent une gamme de valeurs très large:

RENNIE et PAUL (1975), CLINE (1973), LETOLLE et MARIOTTI (non publié) donnent des ϵ de l'ordre de - 20 ‰.

Donc, au cours de la dénitrification l'azote obtenu est appauvri, et le nitrate restant est enrichi en ^{15}N .

5 - Echanges d'ions

D'après les mesures faites sur des résines et des argiles, les fractionnements isotopiques ne semblent pas très importants ($\epsilon = \approx 1,8\%$), (DELWICHE et STEYN, 1970). Cependant, des fractionnements importants (enrichissement de la phase solide par rapport à la phase liquide) sont cités dans LONDON (1961) sur des colonnes.

III - FRACTIONNEMENTS PHYSIQUES

Les causes physiques du fractionnement isotopique de l'azote (diffusion, adsorption-désorption, l'évaporation, la dissolution, la sublimation, l'ultrafiltration ...) ne sont pas bien étudiées.

1 - Diffusion

Lors de la diffusion, l'isotope léger ^{14}N a une vitesse plus grande qui favorise sa perte (BIGLEISEN, 1969), mais c'est surtout CRAIG (1968) qui a étudié ce phénomène.

2 - Dissolution

Il semble que la dissolution de N_2 l'enrichit légèrement (BENSON et PARKER, 1961 ; KLOTS et BENSON, 1963 ; MOOK, 1976).

3 - Volatilisation de NH_3

L'évaporation favorise la perte de l'isotope léger ^{14}N car sa tension de vapeur est élevée (BIGLEISEN, 1965). D'après des observations de terrain, faites par KREITLER (1974), la volatilisation d'ammoniac entraîne une perte de NH_3 léger isotopiquement. Le NH_4^+ qui reste est plus lourd et donne, par nitrification, un nitrate lourd.

Ce phénomène est très important dans les sols contaminés par des urines animales (KREITLER, 1974), mais aussi en cas d'utilisation d'engrais azotés sous forme d'ammonium (FREYER et ALY, 1976).

Nous avons nous-mêmes étudié ce phénomène (voir plus loin).

C - CYCLE ISOTOPIQUE DE L'AZOTE

I - INTRODUCTION

La bibliographie des premiers travaux concernant l'azote 15 a été présentée par HAUCK et BYSTROM (1970).

KREITLER (1974) en a fait une bonne synthèse. LETOLLE (1974) a exposé brièvement l'état des connaissances relatives à la géochimie isotopique de l'azote.

Un schéma tiré de LETOLLE (1976) (figure 8) résume les grandes lignes du cycle isotopique de l'azote.

Seule la partie biochimique est relativement bien connue.

II - LES ROCHES PROFONDES

SCALAN (1959) a trouvé des $\delta^{15}\text{N}$ groupés autour de + 3 à + 5 ‰. D'autres auteurs (MAYNE, 1957 ; VOLYNETS et al., 1967) donnent pour les roches éruptives ou métamorphiques des résultats éparpillés et difficiles à interpréter.

III - LES ROCHES SEDIMENTAIRES

Pour les roches sédimentaires on ne connaît pas grand chose. Les nitrates sédimentaires du Chili ont donné des $\delta^{15}\text{N}$ négatifs : de - 2 à - 7 ‰. (HOERING, 1955), - 3 ‰. (MARIOTTI, non publié).

IV - LES ROCHES COMBUSTIBLES

L'azote du charbon a une composition isotopique autour de 0 ‰. (PARWELL et al., 1957 ; BOKHOVEN et THEEUWEN, 1966, et autres).

Le pétrole est plutôt enrichi en ^{15}N , alors que les gaz naturels sont appauvris. Ceci est peut-être le résultat de fractionnements qui favorisent l'isotope léger, lors du craking thermique, de la diffusion ... (HOERING et MOORE, 1957 et autres). L'enrichissement en ^{15}N de N_2 provenant du craking thermique semble lié à l'âge de la matière organique (STAHL et al., 1976).

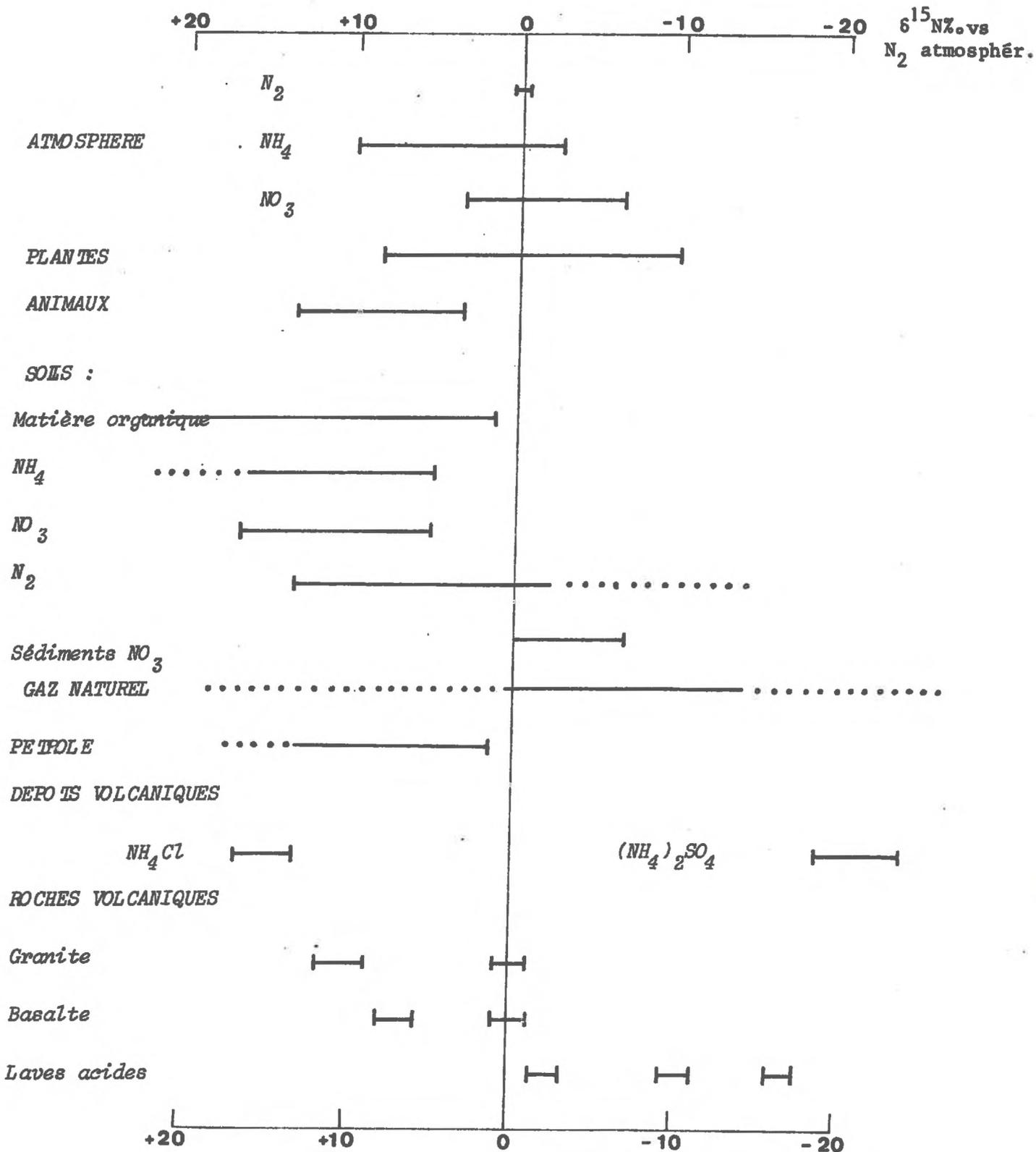


Fig.8 : CYCLE ISOTOPIQUE DE L'AZOTE
(tiré de LETOLLE 1976)

V - CYCLE BIOCHIMIQUE

Cette partie du cycle se situe dans les sols et dans l'hydrosphère. Certaines réactions biochimiques ont été évoquées lors de l'étude des fractionnements isotopiques (fixation de N_2 atmosphérique, nitrification ...).

Dans l'étude des sols, deux écoles s'affrontent. La minéralisation donne des nitrates plus légers que l'azote du départ (CHENG et al., 1964 ; BREMNER et TABATABAÏ, 1973 ; EDWARDS, 1973). Pour certains, les $\delta^{15}N - NO_3^-$ des sols varient beaucoup au cours du temps, et sont significativement plus bas que $\delta^{15}N - N$ total du sol (EDWARDS, 1973 ; DELWICHE et STEYN, 1970 ...).

Pour d'autres, la composition isotopique de la matière organique est la même que celle des nitrates des sols (RENNIE et al., 1976 etc ...). Il est à noter que dans les publications citées, il n'est pas tenu compte des quantités de nitrate formées, nécessaires à l'établissement de bilans isotopiques.

L'azote des végétaux vivants montre des compositions isotopiques très variées, mais souvent négatives (HOERING, 1955 et autres).

MEINTS et al. (1975) ont montré que la matière organique de certains végétaux frais a une composition isotopique plus basse que celle de la matière organique du sol.

Les composés animaux sont plus enrichis en ^{15}N .

MIYAKE et WADA (1967) observent un enrichissement en ^{15}N le long de la chaîne alimentaire chez les organismes marins. Ces résultats vont dans le même sens que ceux de GAEBLER et al. (1966). MARIOTTI (communication personnelle) a montré que des protéines animales sont significativement plus enrichies en ^{15}N que des protéines végétales (non publié).

CHAPITRE III

LE MARQUAGE PAR LES TENEURS EN ^{15}N

A - UTILISATION DU MARQUAGE NATUREL PAR ^{15}N POUR TRACER LE MOUVEMENT DES SUBSTANCES AZOTEES DANS LE CYCLE DE L'AZOTE

I - INTRODUCTION

Le problème qui s'est posé il y a un certain nombre d'années et qui a permis un grand développement de l'étude isotopique de ^{15}N était de pouvoir mettre en évidence la pollution par les nitrates des engrais.

Les estimations par étude de bilan sont difficiles car les sources azotées (matière organique du sol, fixation de N_2 atmosphérique, apports par les pluies, rejets animaux ou domestiques, engrais organiques ou synthétiques ...) ne sont pas toujours mesurables, outre les différentes transformations (nitrification, dénitrification, fermentation ...) de ces composés azotés.

KOHL et al. (1971) ont proposé une méthode, basée sur l'utilisation des variations naturelles des abondances isotopiques de l'azote, pour estimer la participation des engrais dans les eaux.

Ils ont travaillé sur une région agricole au centre de l'Illinois (USA) où les sols montrent une bonne uniformité et où le territoire est drainé artificiellement. La surface choisie pour l'étude du drainage est de 400 ha. Les drains se déversent dans un fossé avant d'aboutir au fleuve Sangamon.

La figure 9, tirée de KOHL et al. (1971) montre la corrélation négative obtenue entre les nitrates et leur composition isotopique.

D'après ces auteurs, ni les apports par la pluie, ni la fixation de l'azote atmosphérique ne sont importants (dans le cadre de cette étude), et ils ne retiennent comme source potentielle que l'azote organique du sol et l'azote des engrais. En se basant sur le fait qu'il y a des différences mesurables entre les 2 sources,

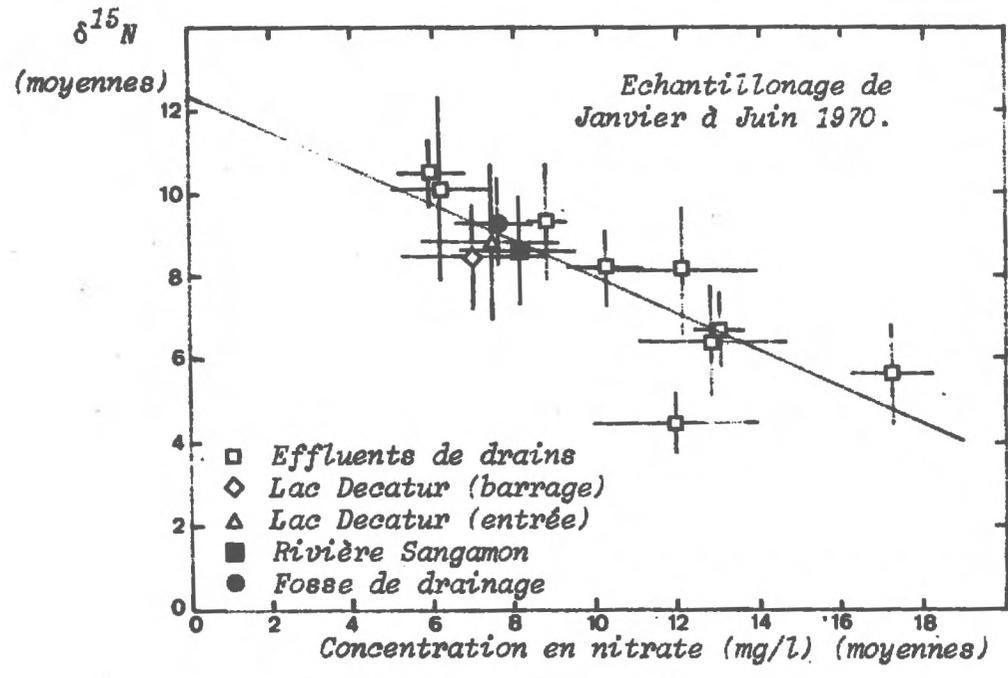


Fig. 9 : RELATION $\delta^{15}N-NO_3 - C NO_3$ (KOHL et al. 1971) .

ils interprètent cette corrélation négative comme le mélange de l'azote minéral, fabriqué à partir des composés organiques du sol (concentrations en nitrates faibles et $\delta^{15}\text{N}$ élevés), et d'azote des engrais (concentrations en nitrates fortes et $\delta^{15}\text{N}$ bas).

Ils ont pris pour les nitrates du sol $\delta^{15}\text{N} = + 13 \text{ ‰}$ et pour les nitrates des engrais $\delta^{15}\text{N} = + 3 \text{ ‰}$, et ont estimé la contribution des engrais dans le lac et le fleuve à $55 \pm 10 \text{ ‰}$.

Cette méthode a suscité de nombreuses critiques (HAUCK et al., 1972).

II - VALIDITE DE LA METHODE

Pour que cette méthode soit valable, il faut déterminer la composition isotopique des différentes sources (nitrates des sols, engrais ...) et trouver des différences mesurables, puis connaître les fractionnements isotopiques qui accompagnent les différentes transformations. On reviendra plus loin sur ces problèmes.

Par ailleurs, des expériences de laboratoire (incubations de sols) ont été faites en utilisant des fertilisants enrichis en ^{15}N et d'autres naturels, pour comparer les deux méthodes (EDWARDS, 1973 ; MEINTS et al., 1973 ; FEIGIN et al., 1974).

L'estimation de la participation des engrais dans la production des nitrates par les sols incubés est bonne (de l'ordre de 1 %) avec le marquage artificiel. En utilisant les variations naturelles de $\delta^{15}\text{N}$, les avis sont partagés.

EDWARDS (1973) a obtenu des résultats négatifs, et pour lui la détection n'est pas possible.

Pour FEIGIN et al. (1974), la précision est moins bonne mais significative. Cette méthode (marquage naturel) donne une sous-estimation de la participation des engrais, qui est due à un échange d'ions NH_4^+ des engrais avec la matière organique du sol (MEINTS et al., 1973 ; FEIGIN et al., 1974).

KOHL et al. (1973) ont observé une décroissance importante de la composition isotopique des plantes (au champ) après l'application de certaines doses d'engrais.

Il reste que si le marquage artificiel peut apporter des réponses très précises, et sans ambiguïté, dans des manipulations de laboratoire, auxquelles il ne peut qu'être limité, le marquage naturel est la seule méthode concevable à grande échelle : parcelle, champ expérimental, bassin versant, région naturelle.

B - PROBLEMES POSES PAR LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DES NITRATES DANS LES SOLS

I - INTRODUCTION

Les nitrates des eaux ont une origine variée. En effet, ils sont le résultat de mélange - suivant le cas - de nitrates des sols, de nitrates de production biogénique, de nitrates d'engrais, apports par les pluies ;.. Les compositions isotopiques des différentes sources ne sont pas toujours connues avec certitude. L'azote apporté par les pluies n'est pas négligeable.

La composition isotopique de cet apport n'est pas bien définie (HOERING, 1957 ; FREYER et ALY, 1976). Il semble que le NH_4^+ dans l'eau de pluie a des $\delta^{15}\text{N}$ négatifs, alors que les $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ sont autour de 0 ‰.

L'azote des engrais a une composition isotopique voisine de celle de l'air. Mais les valeurs publiées (cf. tableau 5) montrent quelques variations (HAUCK, 1973 ; SHEARER et al., 1974 ; FREYER et ALY, 1974 ; MARIOTTI et LETOLLE, 1977 ; RENNIE et al., 1976) mais restent proches de la composition isotopique de l'azote de l'air.

Pour le sol, les choses sont moins claires (tableau 6).

On peut dire que la majorité des sols étudiés sont enrichis en ^{15}N (KOHL et al., 1971 ; BREMNER et al., 1966 ; DELWICHE et STEYN, 1970 ; RENNIE et al., 1976), mais on ne peut pas généraliser (BREMNER et TABATABAI, 1973 ; RIGA et al., 1971). La matière organique, après fermentation et volatilisation de NH_3 léger, peut donner des nitrates enrichis en ^{15}N (KREITLER, 1974 ; MARIOTTI et LETOLLE, 1977). Les compositions isotopiques élevées peuvent aussi être le résultat de dénitrification (DELWICHE et STEYN, 1970).

En ce qui concerne les rapports entre la composition isotopique de l'azote de la matière organique et la composition isotopique des nitrates, qui en dérivent par minéralisation, et dans la mesure où les auteurs ont exprimé clairement leur pensée, il y a deux tendances, déjà évoquées plus haut :

- 1 - Le nitrate du sol a un $\delta^{15}\text{N}$ plus bas que la matière organique de départ.
- 2 - Ils ont un $\delta^{15}\text{N}$ comparable.

| REFERENCES | $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ ‰/Air | | | $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ ‰/Air | | |
|-------------------------|------------------------------------|-----------------|------------------|------------------------------------|----------------|------------------|
| | NOMBRE | MOYENNE | VALEURS EXTREMES | NOMBRE | MOYENNE | VALEURS EXTREMES |
| BARER et al., 1974 | 29 | -0,5 \pm 1,8 | -4,6 +3,6 | 12 | +2,4 \pm 1,2 | +1,0 +4,9 |
| MYER et ALY, 1974 | 11 | -1,3 \pm 1,5 | -3,5 +1,6 | 13 | +2,3 \pm 1,9 | -0,4 +6,2 |
| WENIE et al., 1976 | 4 | +1,6 \pm 1,9 | -0,6 +4,8 | 2 | +4,2 \pm 0,6 | +3,6 +4,8 |
| GIOTTI et LETOLLE, 1977 | 12 | +0,07 \pm 1,5 | -3,7 +2 | 12 | +2,4 \pm 2,1 | -2,7 +6,2 |

TABLEAU 5 : COMPOSITION ISOTOPIQUE DES ENGRAIS.

| REFERENCES | $\delta^{15}\text{N-N}$ total | | | $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ (incubation) | | | |
|-----------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|---|-------------------|------------------|------------------|
| | NOMBRE | MOYENNE | VALEURS EXTREMES | NOMBRE | DUREE EN SEMAINES | MOYENNE | VALEURS EXTREMES |
| NG et al., 1964 | 28 | + 6,3 \pm 5,2 | -1 +17 | | | +2,2 | + 1 +6 |
| WERNER et al., 1966 | 40 | + 6,2 | -3 +13 | | | | |
| WICKE et STEYN, 1970 | 39 | + 5,4 | +2 +11 | | | | |
| W et BRIGODE, 1970 | 17 | | +3 + 6,5 | | | | |
| W et al., 1971 | 69 | + 2,6 | -7 + 6 | | | | |
| WERNER et TABATABAI, 1973 | 16 | - 0,2 \pm 2,1 | -4,4 + 3 | 10 | 22 | -1,1 | -40 +16 |
| WARDS, 1973 | 10 | +11,7 | | 10 | 2,5 | +4,9 | |
| BARER et al., 1974 | 29 | + 7,8 \pm 1,9 | +4,3 +11,9 | | | | |
| WENIE et PAUL, 1975 | 11 | +10,9 \pm 2,1 | +6,1 +12,9 | | | | |
| W et al., 1975 | 14 | | +4,6 + 8,5 | | | | |
| WERNER et CASTEN, 1976 | 11 | + 4,3 \pm 1,0 | +1,8 + 5,2 | | | | |
| WENIE et al., 1976 | 11 | + 8,8 \pm 1,2 | +4,6 +10,2 | | | | |
| GIOTTI et al., 1977 (prép.) | 50 | | +2,5 + 8,3 | | | | |
| WENIN et al., 1974b | | | | 5 | 42 | +8,54 \pm 1,07 | |

TABLEAU 6 : COMPOSITION ISOTOPIQUE DE L'AZOTE DES SOLS

II - PREMIERE TENDANCE : Il n'y a pas de liaison nette entre la composition isotopique et celle des nitrates dans le sol.

Nous avons vu que la méthode proposée par KOHL et al. (1971), pour estimer la participation des nitrates des sols et ceux des engrais à la pollution des eaux de surface, a été critiquée par HAUCK et al., 1972 ; FOCHT, 1973 ; BREMNER et TABATABAÏ, 1973 et autres.

EDWARDS (1973) pense qu'on ne peut pas choisir un temps d'incubation défini pour avoir un $\delta^{15}\text{N}$ représentatif des nitrates des sols.

BREMNER et TABATABAÏ (1973) ont publié des résultats dans le même sens. Ils ont analysé la composition isotopique des nitrates produits par incubation aérobie de différents sols, ainsi que la composition isotopique de la matière organique de ces sols (azote total). Ils ont trouvé des valeurs plus basses que l'azote de l'air :

$\delta^{15}\text{N}$ M. O. : - 0,2 ‰ (- 4 , + 3 ‰)

$\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ (incubation) : - 1,1 ‰ (- 10, + 6,6 ‰)

Leurs résultats montrent que les $\delta^{15}\text{N}$ varient d'un sol à un autre et selon la durée d'incubation ($\delta^{15}\text{N}$ pour 6 semaines est plus bas que $\delta^{15}\text{N}$ pour 22 semaines).

Les $\delta^{15}\text{N}$ de la matière organique du sol diffèrent beaucoup des nitrates produits par incubation (ceci serait dû au fractionnement au cours de la minéralisation de la matière organique en nitrates).

Ils ont montré aussi que les $\delta^{15}\text{N}$ des sols vierges sont plus bas que les $\delta^{15}\text{N}$ des sols cultivés (en accord avec RIGA et al., 1971).

La valeur de + 13 ‰, utilisée par KOHL et al. (1971), obtenue pour un sol vierge, est donc très élevée.

BREMNER et TABATABAÏ pensent que les résultats trouvés prouvent que l'on ne peut pas utiliser la méthode proposée par KOHL et al. (1971) pour identifier la participation d'engrais dans les eaux de surface, car on ne peut pas obtenir une valeur sûre des $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates des sols.

III - DEUXIEME TENDANCE : La composition isotopique des nitrates du sol reflète celle de la matière organique.

SHEARER et al. (1975) répondent à la critique de BREMNER et TABATABAÏ (1973) en soulignant que pour cette méthode (KOHL et al., 1971) on tient compte de la différence entre les compositions isotopiques du sol et de l'engrais, et non pas de la valeur absolue de $\delta^{15}\text{N}$ des sols. Dans le cas de l'Illinois central, et dans d'autres cas, la différence entre $\delta^{15}\text{N}$ de la M. O. des sols et $\delta^{15}\text{N}$ des engrais est significative.

FEIGIN et al. (1974 b) ont fait des incubations de longue durée (42 semaines), et ont remarqué au début une production importante de NO_3^- , puis une diminution progressive. Le $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates produits devient constant au bout de 5 semaines et est alors du même ordre que $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote total du sol. Les auteurs donnent les valeurs moyennes suivantes :

$$\delta^{15}\text{N} - \text{N total} \quad : \quad 8,45 \pm 1,86 \%$$

$$\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^- \text{ (42 semaines)} \quad : \quad 8,54 \pm 1,07 \%$$

Pendant les cinq premières semaines, la composition isotopique basse des nitrates produits est due aux fractionnements isotopiques lors de la nitrification.

A partir de la 5e semaine, la composition isotopique (qui devient constante) reflète celle de la matière organique minéralisable du sol.

RENNIE et al. (1976) ont montré que les compositions isotopiques de N total et des nitrates, extraits des sols, sont du même ordre de grandeur et donnent la valeur moyenne suivante (3,8 %) pour la partie superficielle du sol.

Pour les 75 premiers centimètres, il n'y a pas de grandes variations de $\delta^{15}\text{N} - \text{N total}$. Pour des profondeurs plus importantes, la situation n'est pas claire.

Les sols forestiers ont une composition isotopique de N total assez basse, ce qui est en accord avec RIGA et al. (1971).

Des incubations de 3 semaines ont donné à RENNIE et al. (1976) des valeurs de $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ sensiblement inférieures à $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ au champ (en contradiction avec DELWICHE et STEYN, 1970 ; BREMNER et TABATABAÏ, 1973 ; EDWARDS, 1973).

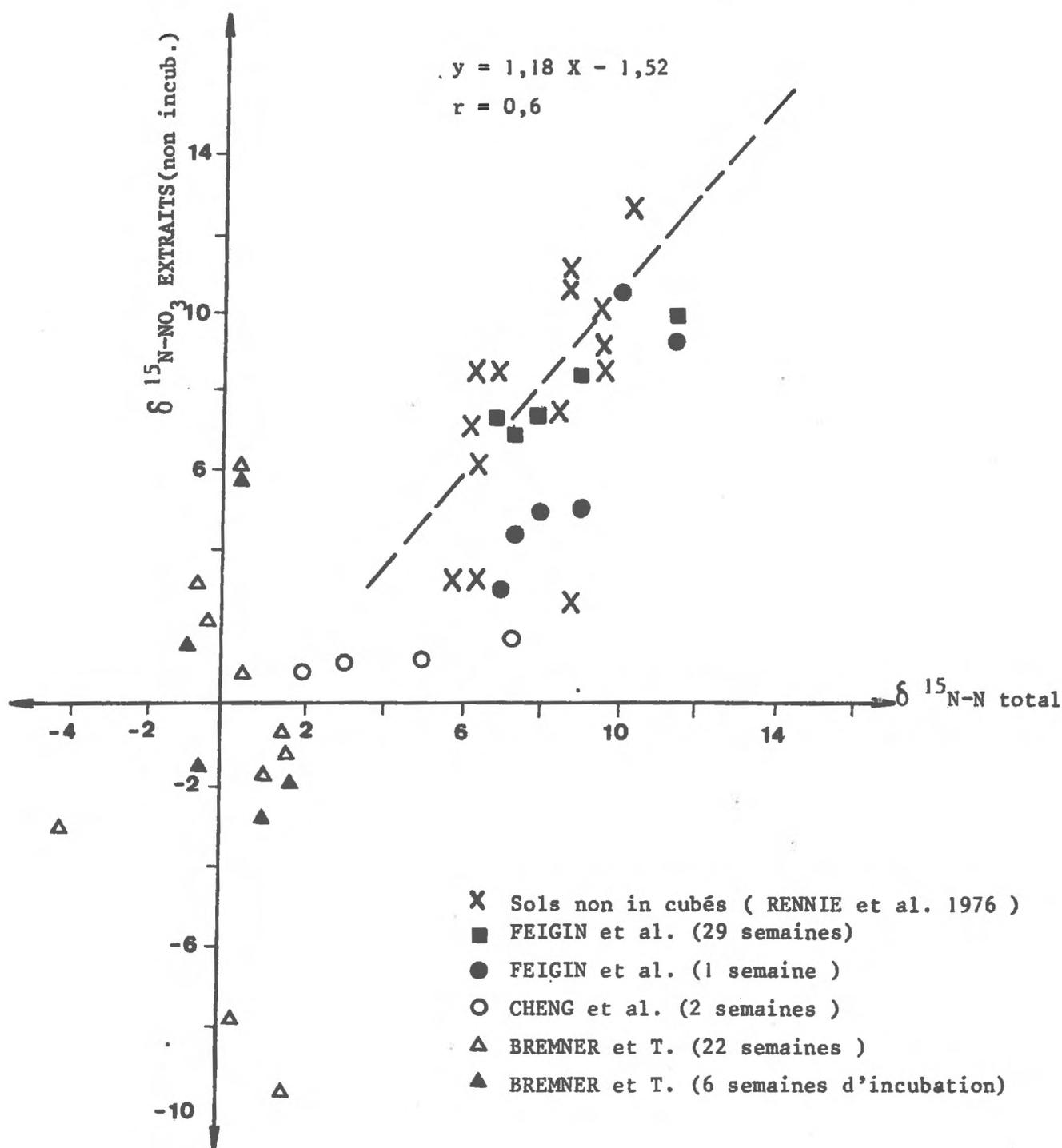


Fig.10 : RELATION ENTRE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DES NITRATES (non incubés) ET CELLE DE L'AZOTE TOTAL DES SOLS.

Tiré de RENNIE et al. 1976

Quelques valeurs obtenues par d'autres auteurs (FEIGIN et al., 1974a, 1974b ; BREMNER et TABATABAI) tombent sur la même droite de régression entre $\delta^{15}\text{N}$ - N total et $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ non incubés (figure 10).

RENNIE et al. (1976) concluent que les variations des abondances isotopiques de l'azote des sols doivent être utilisables pour évaluer les pollutions.

IV - CONCLUSION

Dans la littérature, il subsiste un doute quant à la composition isotopique des nitrates formés dans le sol, avec les problèmes qui en découlent pour la composition isotopique des eaux quittant le sol. Mais on remarque que les références les plus récentes vont toutes dans le sens : la composition isotopique du nitrate tend vers celle de la matière organique (cf. aussi MARIOTTI, MULLER, LETOLLE, 1977 en préparation).

C - ADJONCTION EVENTUELLE D'ENGRAIS

Après application des engrais - à côté de l'utilisation par les plantes - une partie peut être mise en solution et passe directement dans les eaux (lessivage sans fractionnement isotopique).

Une autre partie peut être adsorbée puis restituée (sans modification chimique, mais peut-être avec fractionnement isotopique).

Enfin, le reste peut subir des transformations.

Pour les engrais ammoniacés, on peut considérer que le lessivage de NH_4^+ est négligeable. Une partie est utilisée par les plantes, une autre peut s'adsorber sur les argiles (avec peut-être des fractionnements isotopiques inconnus dans les 2 cas).

Enfin, l'oxydation de NH_4^+ restant donne rapidement des nitrates à $\delta^{15}\text{N}$ plus négatifs que NH_4^+ du départ, sauf si l'oxydation est totale ($\epsilon = 0$).

Par ailleurs, il faut noter que l'assimilation de NO_3^- par les plantes se produit avec un $\epsilon \approx -1\%$. (AMARGER, MARIOTTI, SAMSON, 1977), et que le fractionnement isotopique produit par adsorption sur les argiles est faible (DELWICHE et STEYN, 1970).

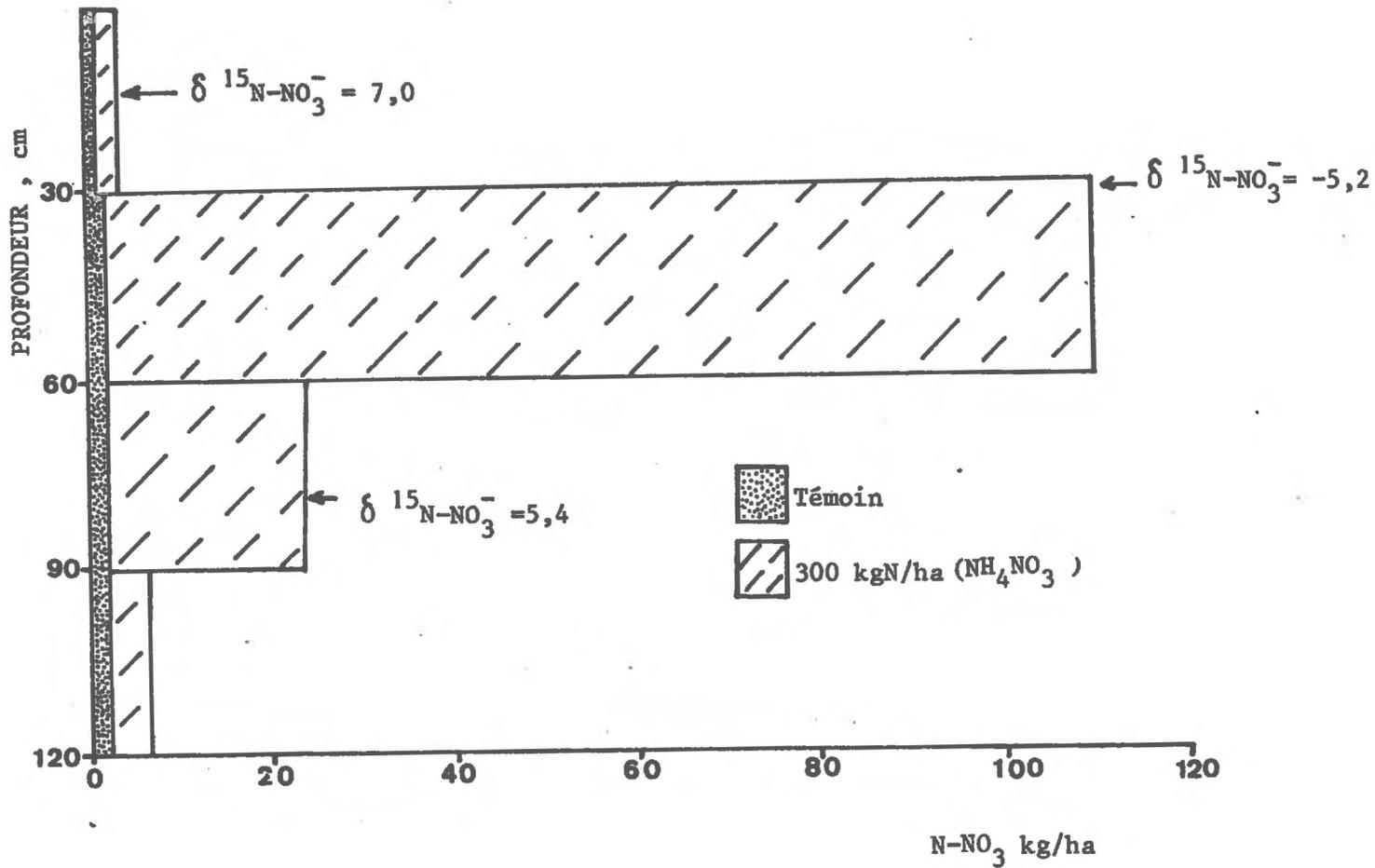


Fig.11 :INFLUENCE DES ENGRAIS SUR UN PROFIL DE SOL(de type chernozem brun foncé)

Tiré de RENNIE et al.(1976)

Le "priming effect" a lui aussi été étudié (MEINTS et al., 1973).

Sur un champ fertilisé, FEIGIN et al. (1974a) ont mesuré dans les 30 premiers centimètres une décroissance importante de $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates due au fractionnement isotopique, lors de la conversion de l'ammonium de l'engrais en nitrates. Ils ont remarqué aussi que les concentrations en NH_4^+ décroissent, et que les concentrations en nitrates croissent alors que $\delta^{15}\text{N} - \text{NH}_4^+$ augmente. Cet effet n'a été observé que pendant deux semaines. Ces auteurs pensent que l'application des engrais et la nutrition des plantes exercent, sur les concentrations en nitrates dans un profil de sol, un effet plus grand que celui du mouvement de l'eau.

RENNIE et al. (1976) ont publié des résultats à ce sujet (figure 11). Entre 30 et 60 cm, le maximum des nitrates correspond à la valeur la plus basse de $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates des sols (- 5,2 %).

L'influence des engrais synthétiques sur la matière organique des sols n'a été connue que récemment.

En effet, on a longtemps pensé qu'en maintenant artificiellement un sol à une composition isotopique basse (adjonction d'engrais), la matière organique de ce sol prendrait peu à peu une composition isotopique plus basse que les sols non amendés.

Mais KOHL et al. (1973) n'ont pas mesuré de différences significatives de $\delta^{15}\text{N}$ des sols amendés pendant 3 ans.

MEINTS et al. (1975) confirment cette conclusion sur une période de 20 ans et concluent que l'enrichissement des sols en $\delta^{15}\text{N}$ n'est pas arrêté par les engrais.

D - MODELISATION

I - INTRODUCTION

Pour mieux comprendre l'évolution de la composition isotopique de l'azote, des modèles ont été proposés. Mais dans leur état actuel de développement, on ne peut pas les généraliser.

On parlera des modèles de FOCHT (1973), de SHEARER et al. (1974) et de LETOLLE (1976).

II - MODELE DE FOCHT, 1973

FOCHT a utilisé une colonne de sol, avec addition continue de substrat organique, pour étudier les fractionnements isotopiques (cinétiques) qui accompagnent l'ammonification, la nitrification et la dénitrification.

Ce modèle ne tient pas compte de l'immobilisation et de l'ammonification de la matière organique.

La colonne utilisée a une longueur de 125 cm. Pour la zone de nitrification, le flux est de 50 % de saturation et de 5 cm/j.

Dans la zone de dénitrification, le flux à saturation est de 2,5 cm/j. Les valeurs des constantes isotopiques sont celles établies pour des cultures pures (DELWICHE et STEYN, 1970).

La figure 12, tirée du texte de FOCHT, montre l'évolution du fractionnement isotopique de la protéine, de NH_4^+ , et NO_3^- , en fonction du temps.

Au temps $t \approx 0$ il y a effet isotopique instantané.

La composition isotopique des nitrates devient de plus en plus positive, ayant R_0 comme asymptote. ($R_0 = \frac{(S^{15})_0}{(S^{14})_0}$ et S = substrat).

L'enrichissement de la protéine et de NH_4^+ n'est pas aussi important dans la nature (petites quantités, dilution ...).

Entre 100 et 125 cm, on voit bien l'influence de la dénitrification sur la composition isotopique des nitrates du drainage (enrichissement en ^{15}N).

La figure 13 montre une partie de l'évolution des $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ en fonction des concentrations en NO_3^- des eaux de drainage.

Les courbes obtenues sont des exponentielles à pente négative, de la forme $y = a x^{-b}$. Pour des concentrations élevées en nitrates (100 ppm), le $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ se rapproche de zéro (pas de dénitrification).

On remarque que les nitrates provenant de la protéine (caésin) sont moins enrichis en ^{15}N à cause des fractionnements isotopiques plus nombreux. Les nitrates qui proviennent de NH_4^+ ne sont que légèrement plus positifs (au point de vue isotopique) que ceux provenant de la protéine, à cause de la rapidité de l'ammonification.

MODELE DE FOCHT (1973)

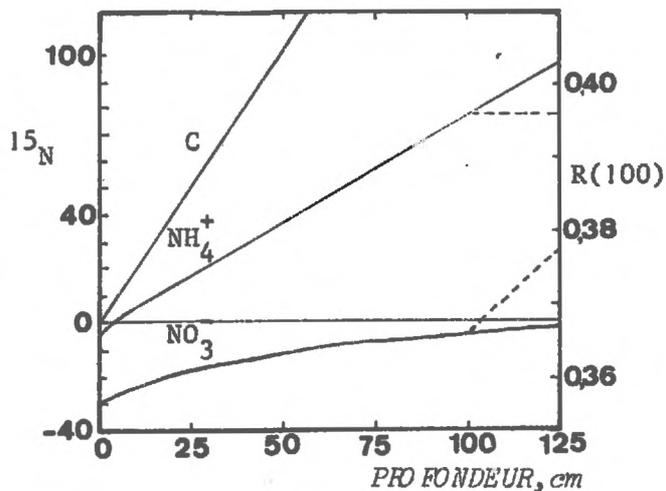


Fig.12: ENRICHISSEMENTS ISOTOPIQUES DES METABOLITES EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DANS UNE COLONNE DE SOL AVEC AU DEPART UNE PROTEINE (caésin) COMME SUBSTRAT. (les pointillés illustrent les conditions de dénitrification).

MODELE DE SHEARER et al. (1974)

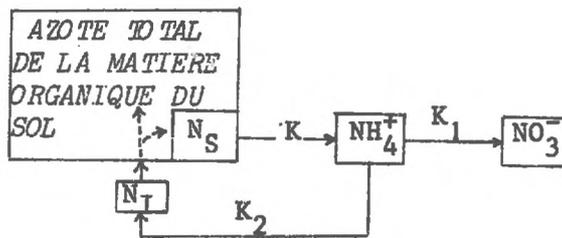


Fig.14: SCHEMA DU MODELE

(N_S :Azote organique mobilisable)
(N_I :Azote immobilisable par la matière organique).

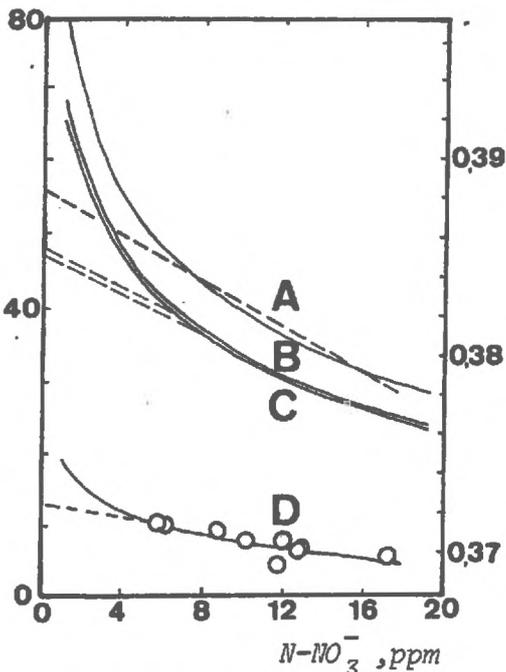


Fig.13: RELATION $\delta^{15}N-NO_3^-$ et C_{NO_3} DES EAUX DE DRAINAGE RESULTANTS DE LA DENITRIFICATION DES NITRATES (A), DU NO_3^- PROVENANT DE NH_4^+ (B), ET DE LA PROTEINE (C), ET DES RESULTATS DE KOHL et al. (D)

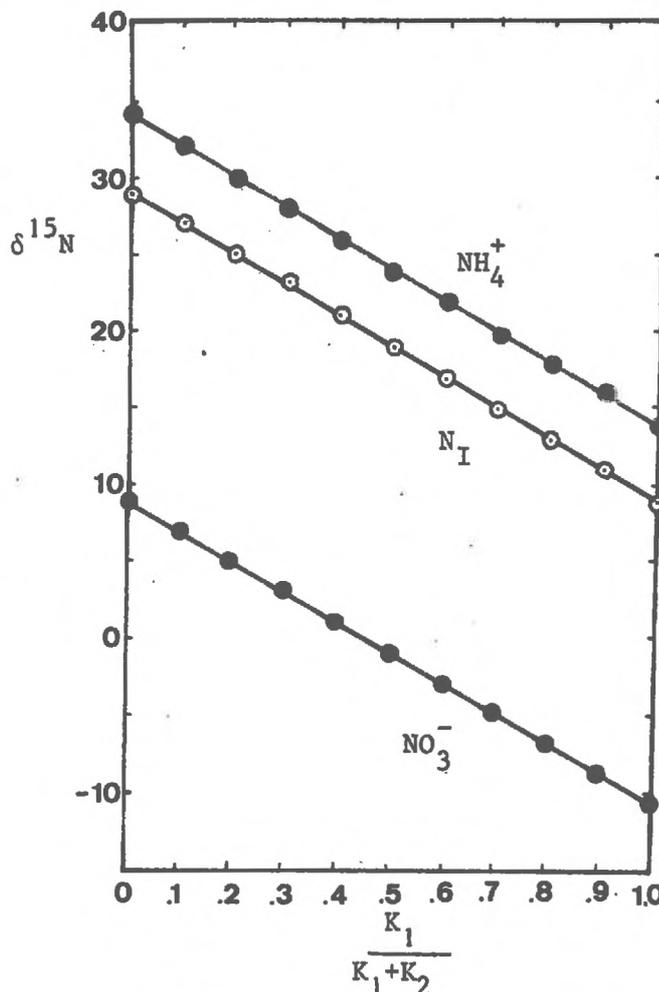


Fig.15: RELATION HYPOTHEIQUE ENTRE $\delta^{15}N$ ET NH_4^+ , NO_3^- , ET N_I EN FONCTION DU RAPPORT DES TAUX D'IMMOBILISATION ET DE MINERALISATION.

Sur la même figure FOCHT a utilisé les résultats obtenus par KOHL et al. (1971) pour les eaux de drainage.

Il a montré que la régression exponentielle est meilleure que la régression linéaire pour ces résultats, et il interprète donc la corrélation négative entre $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ et les concentrations en nitrates, comme due à la dénitrification (pour KOHL et al., elle est due à la participation d'engrais synthétiques).

Pour répondre à ces critiques, SHEARER et al. (1975) ont montré que, d'après le modèle de FOCHT, la diminution de moitié de la concentration en nitrates par dénitrification entraîne une augmentation de $\delta^{15}\text{N}$ de 12 % du stock restant. Pour les nitrates ayant comme origine la protéine, ou NH_4^+ , cette augmentation de $\delta^{15}\text{N}$ est de 10,5 %.

Or, les résultats publiés par KOHL et al. (1971) ne donnent qu'une augmentation de $\delta^{15}\text{N}$ de 3,6 %, ce qui n'est pas du tout pareil. D'après eux, la dénitrification dans les conditions naturelles au champ, doit être estimée d'après des incubations et non d'après des cultures pures.

A noter que la dénitrification ne peut être réalisée que dans des conditions strictes d'anaérobiose, rarement rencontrées dans les terres de culture, et qui s'accompagnent nécessairement de libération de méthane et de SH_2 .

III - MODELE DE SHEARER et al., 1974

Ce modèle (figure 14) décrit les transformations de l'azote dans le sol et les fractionnements isotopiques qui les accompagnent.

Il tient compte de l'ammonification de la M. O. du sol, de la nitrification et de l'immobilisation.

Ce modèle a été établi pour expliquer qualitativement quelques résultats d'incubation (FEIGIN et al., 1974a) et au champ (FEIGIN et al., 1974b). Pour faciliter l'utilisation du modèle, les auteurs ne tiennent pas compte de la fixation de l'azote atmosphérique, des pertes par les cultures, des variations de l'environnement, et les effets physiques et chimiques du fractionnement. Ils ont considéré l'ammonification (K) d'ordre zéro, la nitrification (K_1) et l'immobilisation de NH_4^+ (K_2) du premier ordre. Ils ont négligé la dénitrification et l'immobilisation de NO_3^- , et ont pris la concentration de NH_4^+ comme constante.

Dans ces conditions simplificatives, et en utilisant les fractionnements isotopiques β_1 pour K_1 et β_2 pour K_2 , trouvés par DELWICHE et STEYN (1970), le modèle prévoit que l'ammonium sera appauvri en ^{15}N quand le taux d'assimilation augmente par rapport à la nitrification, et que le nitrate produit devient de plus en plus pauvre en ^{15}N quand le taux d'assimilation augmente.

Les auteurs expriment $\delta^{15}\text{N}$ en fonction de $(K_2/K_1 + K_2)$ pour NH_4^+ , NO_3^- et N_I (N_I : azote immobilisable par la M. O.) et trouvent des courbes sensiblement parallèles, avec des pentes à peu près égales. Ces courbes sont plus sensibles aux variations de β_1 et β_2 que pour $R_K = (\frac{15\text{K}}{14\text{K}})$.

Pour une valeur de $\delta^{15}\text{N-K}$, on remarque que lorsque $K_1 = 0$ (nitrification nulle), la valeur de $\delta^{15}\text{N}$ N_I est fixe et ne dépend pas de β_1 et β_2 . C'est ce qui explique que les courbes restent toujours sensiblement parallèles entre elles.

La figure 15 montre que lorsque K_2 augmente par rapport à $(K_1 + K_2)$ $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ et $\delta^{15}\text{N} - \text{N}_I$ décroissent ; c'est-à-dire que l'azote, de retour à la matière organique, est plus riche en ^{15}N que l'azote produit par ammonification, à l'exception de $K_1 = 0$ où les deux valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ sont égales. Le réservoir de la matière organique du sol étant grand, les conséquences de ces variations sont imperceptibles à court terme.

Le modèle prévoit aussi que les sols riches en M. O. (immobilisation plus importante) ont des $\delta^{15}\text{N}$ plus élevés que les sols pauvres. Ce modèle peut expliquer la différence de $\delta^{15}\text{N}$ entre les conditions de laboratoire (incubation) et les conditions de champ.

L'immobilisation plus importante dans le champ est responsable de la baisse de $\delta^{15}\text{N}$.

IV - MODELE DE LETOLLE, 1976

Cet auteur considère 2 facteurs de plus : tout d'abord le départ de nitrate par lessivage qui, diminuant la réserve de celui-ci, conduit à une accentuation des variations isotopiques par effet de bilan. D'autre part, le fait qu'une partie du nitrate est immédiatement réutilisée dans le métabolisme local, avec un fractionnement non nul (ce processus se parallélisant avec la dénitrification, sur un plan formel), est pris en compte.

Des expériences en parcelles lysimétriques (MARIOTTI et al., 1977, *in prep.*) sont rendues de manière très convenable sur ce modèle (cf. figure 16 tirée de LETOLLE, 1976).

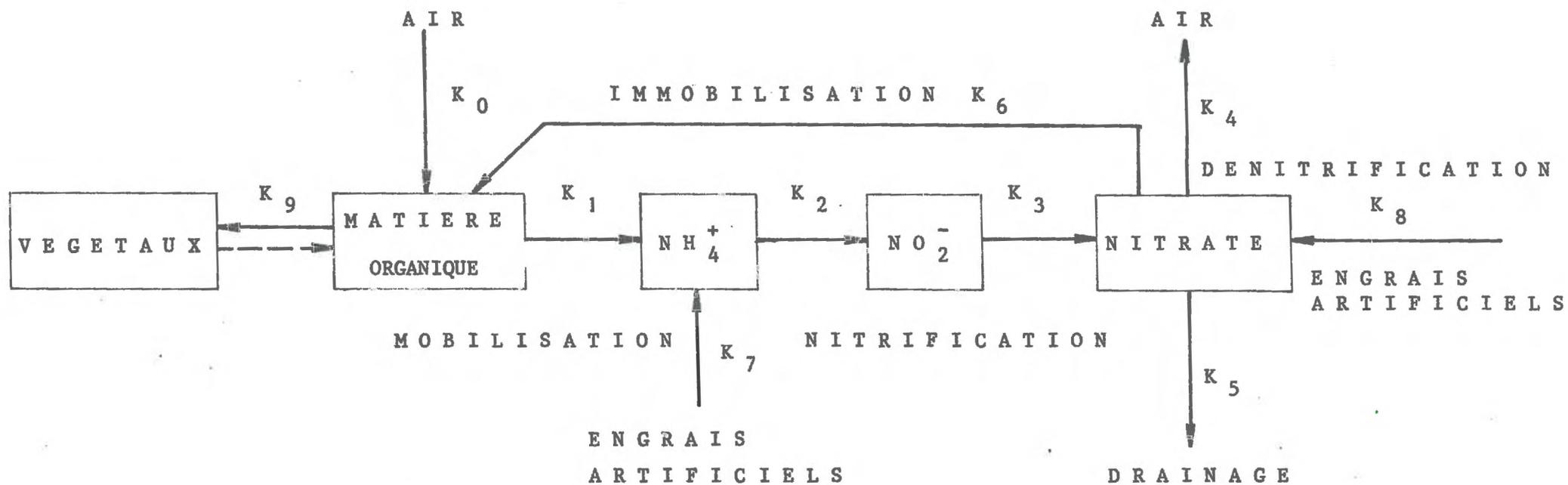


Fig.16 : MODELE POUR L'EVOLUTION DE $\delta^{15}\text{N}$ DANS L'EAU ET LES SOLS
 (tiré de LETOLLE 1976)

CHAPITRE IV

ETUDE DU BASSIN DE MELARCHEZ

1ère PARTIE : CADRE DE L'ETUDE

Nous rappellerons ici les caractéristiques essentielles du bassin versant de l'Orgeval, dont le bassin de Melarchez est le plus petit sous-bassin amont.

Pour plus de détails, nous renvoyons à FILIZ (1973), aux bulletins techniques du génie rural (n° 89, 90, 92), aux travaux de HLAVEK (1967), HLAVEK et al. (1968), CAMBON et al. (1968), CAMBON et ZUMSTEIN (1968), BAILLEUX (1971), OBERLIN (1970) et CANIPELLE (1964).

A - PRESENTATION

(voir figures 17 et 18)

Les bassins de l'Orgeval sont des bassins représentatifs du bassin du Grand Morin, l'Orgeval étant un affluent secondaire de la Marne qui se jette à 2 km en amont de Coulommiers dans le Grand Morin. Le bassin versant de l'Orgeval est situé entre 3° et 3° 15' de longitude Est, et entre 48° 47' et 48° 55' de latitude Nord. La superficie totale est de 106 km², répartie comme suit : Melarchez (6,6 km²), la Gouge (24,7 km²), les Avenelles (45,7 km²), le Theil (106 km²). L'altitude moyenne est de 148 m et le point culminant de 182 m. Le Rû de l'Orgeval, émissaire du bassin, est constitué par la réunion de 3 ruisseaux :

- Le Rû de Rognon (formateur ouest) qui prend sa source en bordure de la forêt du Mans.
- Le Rû de Bourgogne (formateur central), prend sa source dans la partie nord du Bois de Jouarre et draine ainsi des régions forestières.
- Le Rû des Avenelles (formateur est), connu sous le nom de Rû du Fossé Rognon à l'amont de Doue, prend sa source près de Launoy.

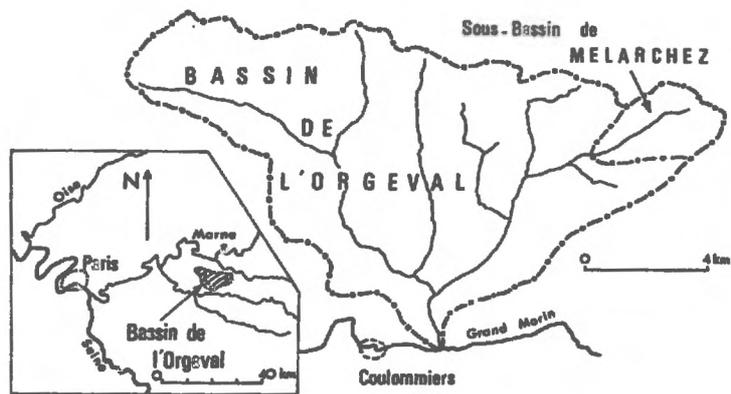
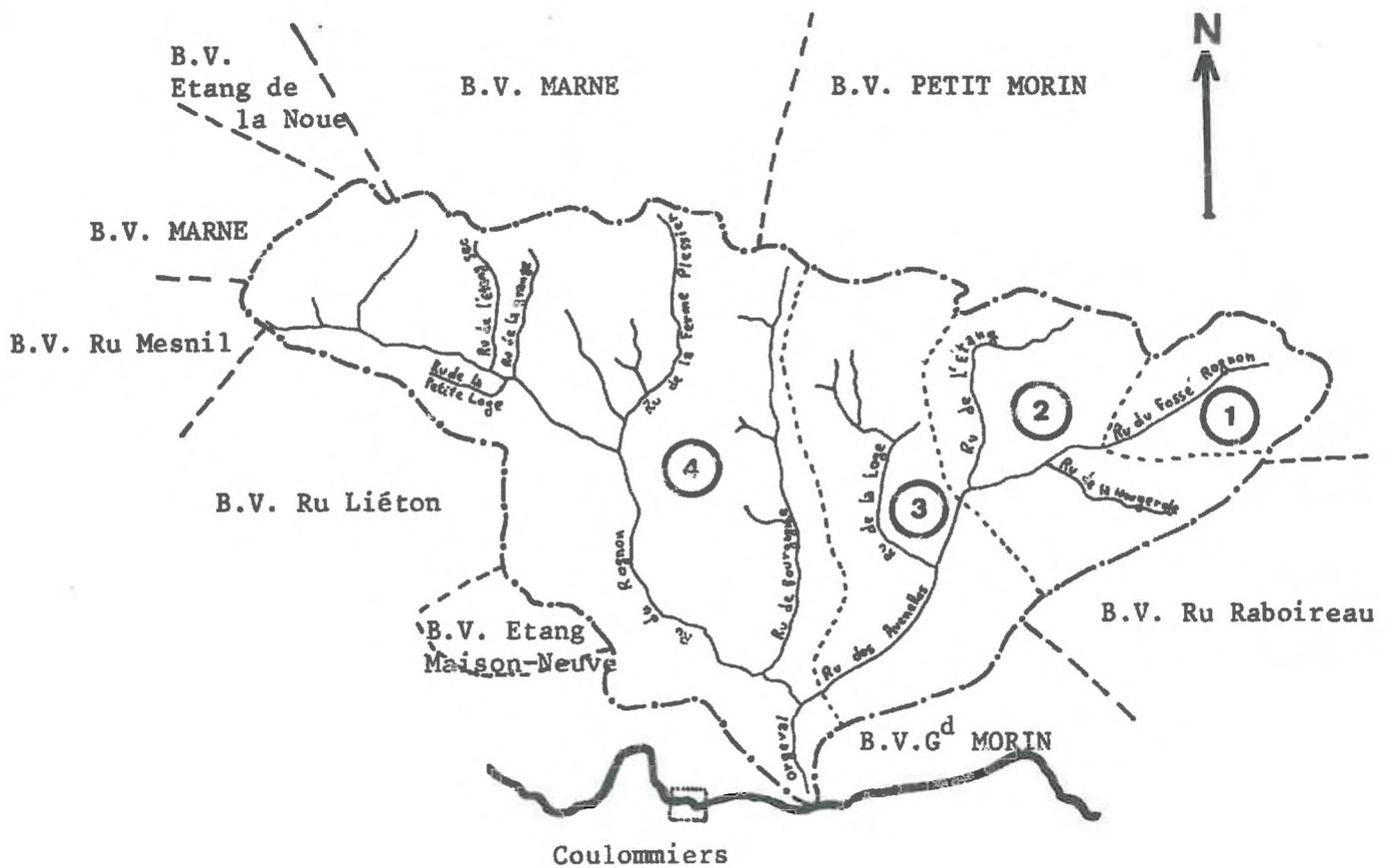


Fig.17 : CARTE DE SITUATION



- 1: Bassin de Mélarchez
- 2: Bassin de La Gouge
- 3: Bassin des Avenelles
- 4: Bassin du Theil

0 1 2 3 4 km

Fig. 18 : LES SOUS-BASSINS DU B.V. DE L'ORGEVAL

On remarque que ce sont généralement les flancs Nord des cours d'eau qui reçoivent les affluents les plus importants.

Il faut aussi rappeler que la région a une vocation agricole (cultures de céréales et de betteraves), mais on trouve des prairies et des forêts (18 % de la superficie totale).

Un réseau de drainage est mis en place sur la plus grande partie des terres cultivées. Ces drains en poterie sont à une profondeur de 0,60 m à 0,80 m.

Par ailleurs, l'exutoire du bassin de Melarchez est équipé d'un échantillonneur automatique appartenant au C. T. G. R. E. F.

Enfin, il faut noter l'existence d'un déversoir des égouts du village du Petit Saussoy directement dans l'exutoire.

B - GEOLOGIE

La série stratigraphique normale va de l'Aquitanien au Bartonien inférieur.

| | | | |
|---------------------|---|--------------------------|--|
| Oligocène | { | - Aquitanien | calcaire de Beauce |
| | | - Stampien | sables de Fontainebleau formation de Brie glaise verte et glaise à cyrènes |
| | | - Bartonien-Ludien | marnes supragypseuses : - marnes de Pantin - marnes d'Argenteuil |
| Eocène supérieur | { | | marnes et calcaires de Champigny marnes infragypseuses |
| | | . Marinésien | calcaire de Saint Ouen |
| | | . Auversien | sables et grès de Beauchamp |

C - HYDROGEOLOGIE

On peut distinguer 6 niveaux géologiques susceptibles d'être des aquifères (CANIPPELLE, 1964) :

- le sable de Fontainebleau
- la formation de Brie
- les marnes de Pantin
- les calcaires de Champigny
- les sables de Beauchamp
- les calcaires de Saint Ouen.

Dans les limites du bassin de l'Orgeval, les puits n'intéressent que les formations situées au-dessus des marnes vertes (niveau repère). On ne retiendra donc que les limons, les sables de Fontainebleau, et la formation de Brie.

- Les sables de Fontainebleau : ces sables affleurent à la butte de Doue, mais leur présence est probable ailleurs, soit en place, soit remaniés dans les limons (CANIPELLE, 1964). Cependant, ils n'ont pas été reconnus par prospection électrique en dehors de la butte témoin. Ils ne constituent pas un aquifère important car les puits de la butte de Doue trouvent leur eau plus bas dans la formation de Brie (FILIZ, 1973).

- La formation de Brie : cette formation de 20 m d'épaisseur, masquée par les limons, est très hétérogène, et les différents composants (calcaires, argiles, sables, meulière) offrent une disposition lenticulaire.

La présence du faciès calcaire a été confirmée par prospection électrique.

Il ressort des observations de CANIPELLE (1964) et de FILIZ (1973) qu'il y a un effet de gouttière vers le sud, que le bassin hydrogéologique souterrain est concordant avec le bassin de surface, et que l'influence de la topographie sur la forme de la nappe est très grande.

En étudiant la piézométrie du bassin, FILIZ (1973) a mis en évidence la présence de 2 nappes phréatiques distinctes : la nappe des limons superficiels atteinte par les puits de 0 à 5 m de profondeur, et une nappe plus profonde et plus importante dans les calcaires de la formation de Brie. Ses conclusions montrent que ce bassin, considéré comme homogène, est en fait au niveau des problèmes hydrogéologiques très hétérogène et complexe.

D - PEDOLOGIE

Les formations superficielles sur ce bassin sont des limons de plateaux passant à la formation de Brie sous-jacente, argiles et sables emballant des rognons de meulières. Ces terrains peu perméables provoquent une accumulation d'eau à faible profondeur pendant les périodes humides, justifiant l'implantation du réseau de drainage.

Les sols sont des pseudogleys à texture limoneuse devenant argileuse en profondeur. Au niveau de la vallée, les sols deviennent des gleys typiques.

2e PARTIE : RAPPEL DES DONNEES OBTENUES

SUR LE BASSIN DE MELARCHEZ

I - INTRODUCTION

Des prélèvements hebdomadaires, plus fréquents aux pointes des crues, à l'exutoire du bassin de Melarchez, ont été analysés et les résultats ont été publiés pour la période allant d'octobre 1971 à novembre 1972 par MARIOTTI et al. (1975), MARIOTTI et LETOLLE (1977).

Dans le cadre de notre travail, nous avons complété les analyses pour la période suivante allant de décembre 1972 jusqu'à juin 1973.

II - LES RESULTATS

Les analyses ont concerné la composition isotopique des nitrates, la composition isotopique en ^{18}O de l'eau, ainsi que les concentrations en nitrates. Par ailleurs, le débit liquide est connu et le flux en nitrates a été calculé.

Les résultats sont consignés dans la figure 19. L'examen de ces résultats montre l'existence d'une corrélation positive entre le débit liquide et les concentrations en nitrates.

Pour la composition isotopique de l'azote, les auteurs ont remarqué l'existence d'une valeur de base de + 7 à + 8,5 %, et ils ont défini ainsi un "niveau isoto-

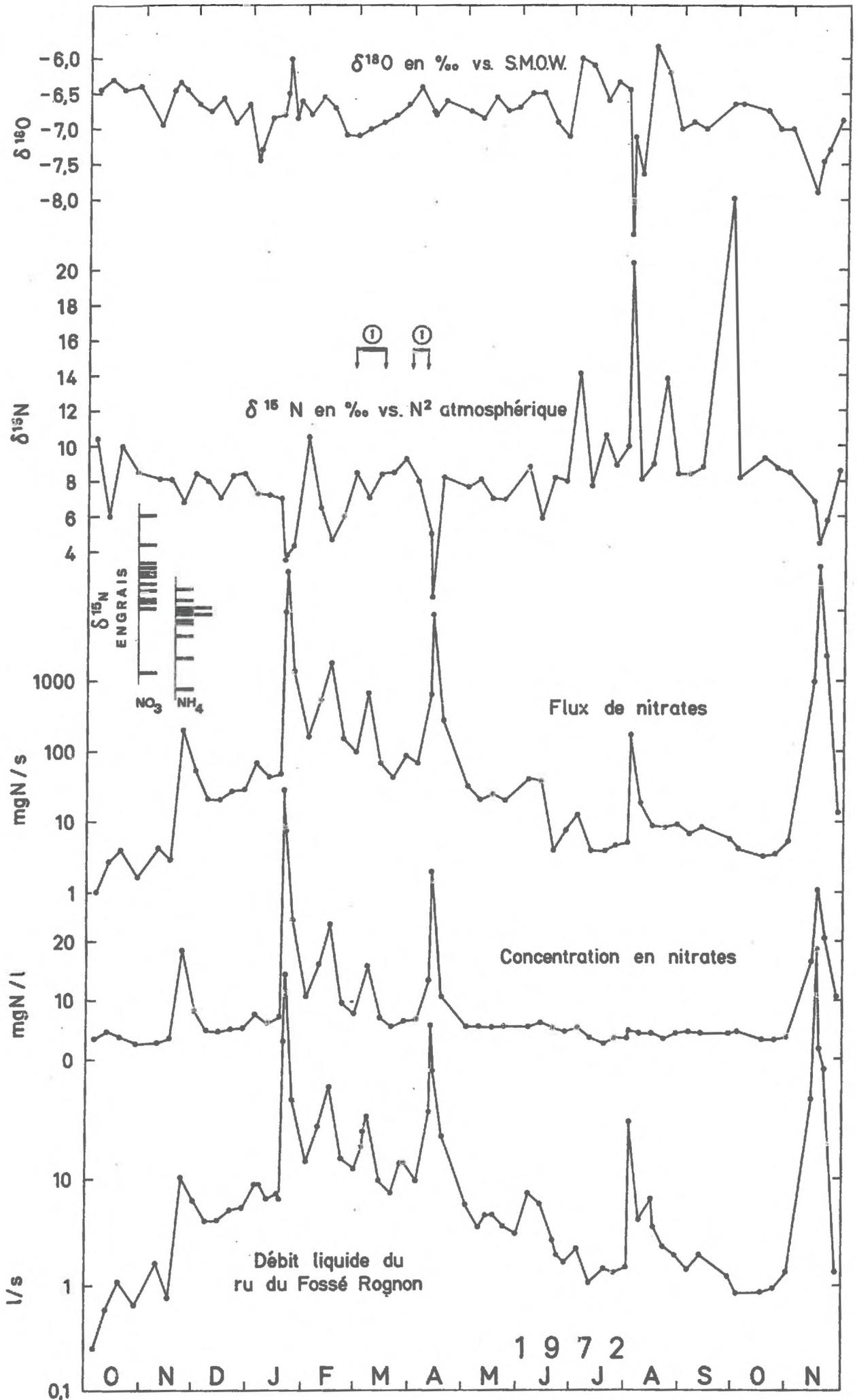


Fig.19 : RESULTATS A L'EXUTOIRE (MARIOTTI et al. 1975)

pique de base" sur lequel se greffent des pics négatifs en hiver (correspondant à des flux en nitrates importants) et des pics positifs (non corrélés systématiquement au flux en nitrates).

Pour la période 1971-1972, la relation entre $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ et le flux en nitrates ($F_{\text{NO}_3^-}$) peut s'écrire :

$$\delta^{15}\text{N-NO}_3^- = 9,7 - 1,3 \text{ Log } F_{\text{NO}_3^-}$$

(r = - 0,77 et n = 56 couples)

et pour toute la période 1971-1973 :(Figure 20)

$$\delta^{15}\text{N-NO}_3^- = 9,62 - 1,25 \text{ Log } F_{\text{NO}_3^-}$$

(r = - 0,77 et n = 80 couples)

III - LES HYPOTHESES

Pour interpréter les exportations massives de nitrates à composition isotopique basse, les auteurs évoquent 2 hypothèses : l'origine biosynthétique, ou bien l'origine artificielle (engrais).

1 - Pour l'origine biosynthétique (nitrates provenant du sol par minéralisation de la matière organique) on peut imaginer 2 possibilités :

a/ soit à partir d'une réserve préexistante dans le sol, qui serait formée pendant la saison chaude, puis éliminée en hiver. Le lessivage des nitrates ne s'accompagnant pas de fractionnement isotopique, cette hypothèse ne peut pas expliquer les variations importantes qui sont observées.

b/ deuxième possibilité : il n'y a pas de réserve préexistante, mais c'est l'arrivée massive d'eau qui déclenche la synthèse instantanée à partir d'un précurseur (M. O. aisément mobilisable) : d'importantes quantités de nitrates sont ainsi éliminées rapidement. Ceci implique une nitrification très rapide ce qui est difficile à concevoir en période hivernale, ainsi qu'en saison humide où les condi-

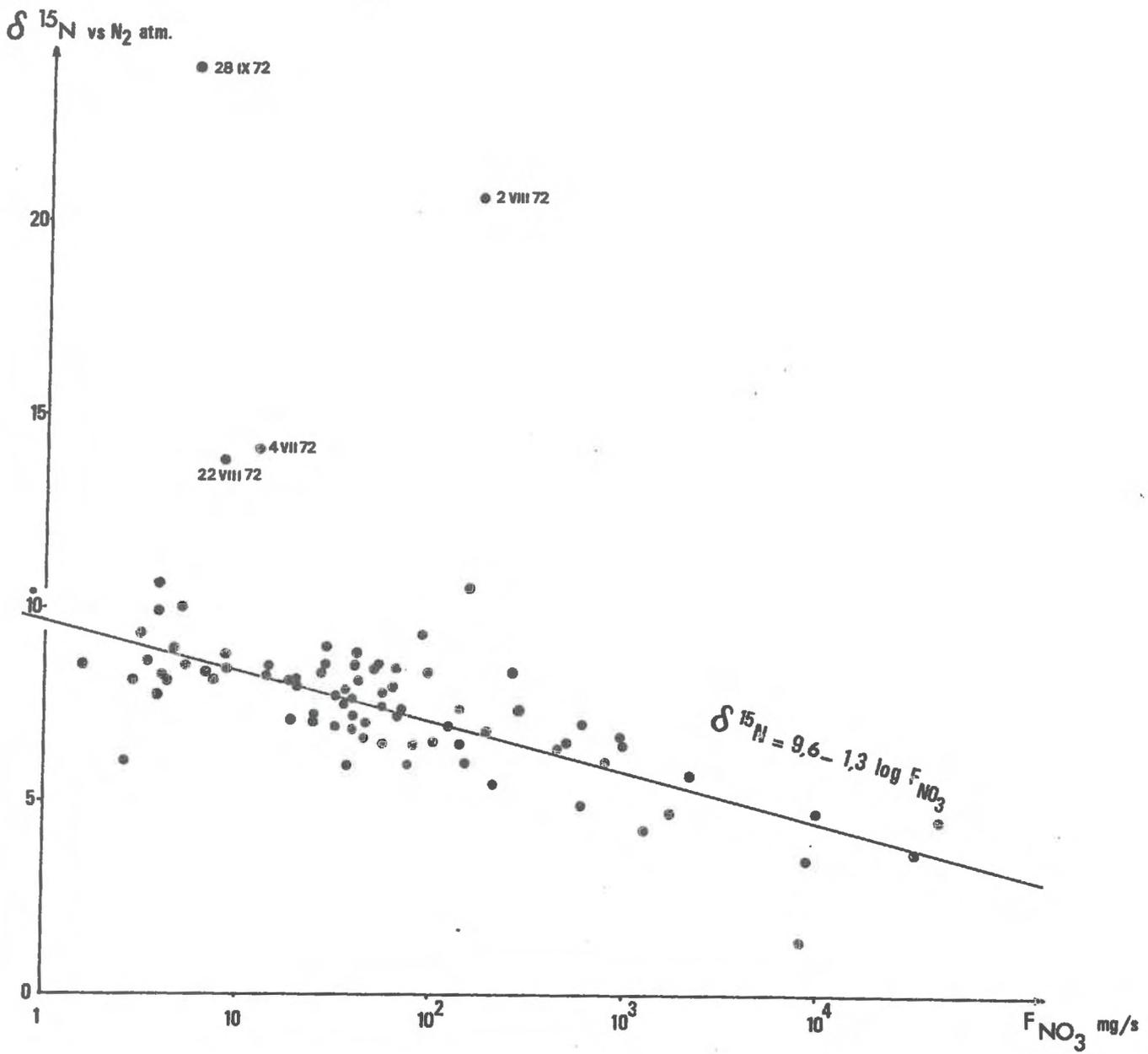


Fig.20 : RELATION ENTRE $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ ET LE FLUX EN NITRATES

A L'EXUTOIRE (d'Octobre 1971 à Juin 1973)

tions d'asphyxie du sol (pseudogley engorgé d'eau) sont défavorables aux bactéries nitrifiantes.

Cette hypothèse n'est pas retenue.

- 2 - Les nitrates proviennent essentiellement des engrais (nitrates ou ammoniacés) sans, ou après transformations biochimiques. Dans ces conditions il faut expliquer les phénomènes observés (niveau isotopique de base, pics négatifs d'hiver, pics positifs d'été).

a / Niveau isotopique de base ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ de + 7 à + 8,5 ‰)

Cette composition isotopique peut être celle des nitrates produits dans les parties profondes du sol, dans le cycle local de l'azote, et qui correspondent aux nitrates de la nappe alimentant la rivière en étiage relatif.

Le niveau isotopique de base subit des fluctuations saisonnières (7 ‰ en hiver, 8,5 ‰ en saison chaude), liées peut-être à des facteurs bioclimatiques, dont la température, qui favorisent l'activité biologique.

b / Les pics négatifs d'hiver

En sachant que les engrais ont une composition isotopique basse ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^- = 2,4$ ‰, et $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+ = 0,07$ ‰) on peut penser que ces pics inférieurs à 7 ‰ sont dus à une arrivée massive de nitrates d'engrais récemment épandus (par lessivage superficiel et écoulement latéral par drainage).

Les variations fréquentes de la composition isotopique (entre 1,4 ‰ et 7 ‰) peuvent être expliquées par des mélanges variés des deux principales sources (nitrates des engrais et nitrates des sols).

Les fluctuations du niveau isotopique de base pourraient également s'expliquer par l'influence sur la nappe de l'azote des engrais qui est plus grande en hiver qu'en été.

c / Les pics positifs d'été

L'hypothèse retenue par les auteurs pour expliquer l'origine de ces nitrates à $\delta^{15}\text{N}$ élevés est de considérer qu'ils proviennent de

l'oxydation d'ammoniaque (provenant de rejets animaux), enrichie en ^{15}N par volatilisation de NH_3 léger (KREITLER, 1974 ; MARIOTTI et LETOLLE, 1977). Cette oxydation peut donc donner ces nitrates à composition isotopique élevée. Il est évident que ce phénomène est plus important en saison chaude et négligeable en saison froide.

3e PARTIE : LES DONNEES NOUVELLES (1975-1976)

Le but de cette étude est d'étayer les hypothèses envisagées plus haut.

A - RESULTATS A L'EXUTOIRE

Les prélèvements étaient assurés par un échantillonneur automatique mis en place à la station de jaugeage (exutoire du bassin de Melarchez) par le C. T. G. R. E. F. Le débit de pompage du préleveur est réglé pour obtenir un litre toutes les 8 heures.

Pour les crues on a travaillé sur des échantillons détaillés (3 échantillons par 24 heures), et pour les périodes de basses eaux un mélange pondéré au débit a été effectué pour avoir un échantillon journalier moyen.

Nous avons effectué les analyses isotopiques ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$). Les analyses chimiques ont été faites par le C. T. G. R. E. F. (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , PO_4^{3-}) et par le C. R. G. de Thonon (K^+ , Cl^-).

Par ailleurs, les débits liquides sont mesurés et les flux en nitrates calculés. Ces résultats sont groupés dans le tableau 7 et figure 21.

I - LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DE L'AZOTE DES NITRATES

Les résultats obtenus par MARIOTTI et al. (1975) ; MARIOTTI et LETOLLE (1977) sont confirmés par cette étude. Mais à cause de la sécheresse exceptionnelle qui a sévi pendant la période d'étude, il y a eu peu de crues et les phénomènes de pics négatifs dus aux engrais ne sont pas très visibles. Il est nécessaire de distinguer deux périodes :

| N° | DATE | DEBIT l/s | NO ₃ ⁻ mg N/1 | NO ₂ ⁻ mg N/1 | NH ₄ ⁺ mg N/1 | PO ₄ ⁻⁻ mg/l | K ⁺ mg/l | Cl ⁻ mg/l | FNO ₃ ⁻ mg N/5 | ¹⁵ N-NO ₃ ⁻ |
|-------|----------|--------------|--|--|--|---------------------------------------|------------------------|-------------------------|---|--|
| 26 M1 | 4- 8-75 | 0,42 | 4,8 | 0,16 | 0,31 | 1,1 | 1,7 | 18,1 | 2,03 | 11,2 |
| 26 M2 | 5- | 0,90 | 4,8 | 0 | 0,31 | 0,9 | 1,7 | 18,3 | 4,28 | 12 |
| 26 M3 | 6- | 0,51 | 5,3 | 0,01 | 0,23 | 0,2 | 0,6 | 5,2 | 2,67 | 11,3 |
| 26 M4 | 7- | 0,44 | 4,5 | 0 | 0,43 | 0,3 | 1,8 | 18,2 | 1,98 | 12,4 |
| 26 M5 | 8- | 0,40 | 4 | 0 | 0,23 | 0,2 | 1,5 | 17,6 | 1,6 | 13,7 |
| 26 M6 | 9- | 0,86 | 4,5 | 0 | 0,97 | 0,4 | 1,7 | 19,4 | 3,87 | 11,9 |
| 26 M7 | 10- | 1,40 | 5,3 | 0 | 0,47 | 0,35 | 3,1 | 18,1 | 7,35 | 9,8 |
| 26 M8 | 11- 8-75 | 0,89 | 5 | 0 | 0,12 | 0,8 | 3,3 | 18,8 | 4,45 | 8,9 |
| 58 M | 9- 9-75 | 0,78 | 5,2 | 0,01 | 0,08 | 0,2 | 0,3 | 6 | 4,07 | 8,2 |
| 59 M | 10- | 0,87 | 4,8 | 0,01 | 0,08 | 0,1 | 0,7 | 15,6 | 4,15 | 8,1 |
| 60 M | 11- | 1,18 | 5,7 | 0,03 | 0,08 | 0,1 | 0,7 | 15,4 | 6,7 | 8 |
| 61 M | 12- | 1,60 | 4,4 | 0 | 0,08 | 0,1 | 1,3 | 15,8 | 7,08 | 7 |
| 62 M | 13- | 1,74 | 4,8 | 0,02 | 0,19 | 0,5 | 0,5 | 5,1 | 8,3 | 7,1 |
| 63 M | 14- | 3,34 | 4 | 0 | 0,08 | 0,3 | 0,7 | 2,9 | 13,26 | 6,3 |
| 64 M | 15- | 1,44 | 3,6 | 0,02 | 0,16 | 0,2 | 1,7 | 6,1 | 5,23 | 7,7 |
| 65 M | 16- | 1,95 | 5,2 | 0 | 0,08 | 0,4 | 4,3 | 14,6 | 10,18 | 7,4 |
| 67 M | 18- | 7,94 | 8,7 | 0,1 | 0 | 0,55 | | | 69,08 | |
| 68 M | 19- | 2,96 | 6,3 | 0,03 | 0 | 0,45 | 9,9 | 23,2 | 18,5 | 8,9 |
| 69 M | 20- | 2,18 | 5,3 | 0 | 0 | 0,1 | | | 11,6 | |
| 70 M | 21- | 1,93 | 6,1 | 0 | 0 | 0,1 | 2,4 | 17,8 | 11,83 | 7,9 |
| 71 M | 22- | 1,56 | 5,5 | 0 | 0 | 0,1 | 1,4 | 16,6 | 8,5 | 7,9 |
| 72 M | 23- | 1,54 | 5,7 | 0 | 0 | 0,1 | 1,5 | 17,2 | 8,75 | 8,2 |
| 73 M | 24- | 1,5 | 5,2 | 0 | 0 | 0 | 1,4 | 15,3 | 7,83 | 7,4 |
| 74 M | 25- | 1,62 | 4,4 | 0 | 0 | 0 | 1,3 | 14,2 | 7,1 | 7,8 |
| 75 M | 26- | 11,14 | 6,3 | 0,01 | 0,06 | 0,6 | 6,9 | 15,6 | 69,63 | 7,3 |
| 76 M | 27- | 3,68 | 2,7 | 0,02 | 0,06 | 0,3 | 9,8 | 21,2 | 10,01 | 9,15 |
| 77 M | 28- | 2,83 | 5,3 | 0 | 0,06 | 0,3 | 1,7 | 8,2 | 15,11 | 8,6 |
| 78 M | 29- | 6,56 | 3,8 | 0,09 | 0,12 | 0,6 | 6,7 | 10,7 | 24,6 | 7,9 |
| 79 M | 30- 9-75 | 174,5 | 9,8 | 0,03 | 0 | 0,55 | 6,6 | 28,8 | 1710,1 | 5,7 |

TABLEAU 7 (a) : RESULTATS A L'EXUTOIRE DE MELARCHEZ