



**HAL**  
open science

# Transfert et retention d'azote à l'échelle d'un bassin versant agricole artificiellement drainé

Claire Billy

► **To cite this version:**

Claire Billy. Transfert et retention d'azote à l'échelle d'un bassin versant agricole artificiellement drainé. Sciences de l'environnement. Thèse de doctorat, Ecole doctorale Géosciences et Ressources Naturelles Spécialité Sciences de l'Eau, Université Pierre et Marie Curie, 2008. Français. NNT : . tel-02592186

**HAL Id: tel-02592186**

**<https://hal.inrae.fr/tel-02592186v1>**

Submitted on 15 May 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**THESE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité :  
**Sciences de l'Eau**

Ecole doctorale :  
**Géosciences et Ressources Naturelles**

Présentée par  
**Melle BILLY CLAIRE**

Pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR de l'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Sujet de la thèse :

**TRANSFERT ET RETENTION D'AZOTE A L'ECHELLE D'UN BASSIN  
VERSANT AGRICOLE ARTIFICIELLEMENT DRAINE**

soutenue **le 09 Décembre 2008**

devant le jury composé de :

**M. André MARIOTTI**, Président du jury  
**M. Patrick DURAND**, Rapporteur  
**M. José-Miguel SANCHEZ-PEREZ**, Rapporteur  
**M. Gilles PINAY**, Examineur  
**M. Mathieu SEBILO**, Invité  
**M. Cyril KAO**, Co-Directeur de thèse  
**M. Gilles BILLEN**, Co-Directeur de thèse



# REMERCIEMENTS

Cette thèse a été cofinancée par le CEMAGREF d'Antony, la région Ile-de-France et le Programme PIREN-Seine. Elle s'est déroulée au Cemagref d'Antony et au laboratoire BIOEMCO de l'Université PARIS VI.

Mes remerciements vont tout d'abord à Gilles BILLEN et Cyril KAO pour leur encadrement. Merci à Gilles BILLEN d'avoir accepté de diriger cette thèse. Je lui suis sincèrement reconnaissante de son implication, de sa disponibilité et de son aide qui ont permis l'aboutissement de ce travail. Nos discussions m'ont toujours été très enrichissantes.

Merci à Cyril KAO de m'avoir fait confiance et de m'avoir permis de réaliser cette thèse. Son soutien sans faille et son analyse scientifique toujours très pertinente m'ont été indispensables durant ces 3 ans.

J'exprime toute ma gratitude à François BIRGAND, Mathieu SEBILO et Julien TOURNEBIZE pour leur aide quotidienne et leurs conseils si précieux. Merci à François BIRGAND pour tout le temps passé ensemble sur l'Orgeval et au laboratoire, pour m'avoir aidé à organiser les expérimentations de terrain et pour m'avoir fait partager ses connaissances. Son enthousiasme et sa bonne humeur communicative ont été très agréables et motivants.

Je remercie Mathieu SEBILO pour m'avoir initié aux techniques d'analyses isotopiques qui ont grandement participé à la valorisation de la thèse, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire BIOEMCO et pour m'avoir fait confiance pour la suite. J'espère que notre collaboration future sera fructueuse.

Enfin, je suis très reconnaissante à Julien TOURNEBIZE pour avoir toujours été là pour moi, pour avoir suivi mon travail de près et pour son aide sur le terrain (expérimentations, mesures, prélèvements et j'en passe) et dans l'analyse des résultats.

André MARIOTTI, Patrick DURAND, José-Miguel SANCHEZ-PEREZ et Gilles PINAY ont accepté d'être membre de ce jury, je les en remercie. Je remercie aussi, Pierre RIBSTEIN, Thierry BARIAC, Josette GARNIER, Pierre CELLIER et Bénédicte AUGÉARD pour avoir discuté de l'avancée de mes travaux au cours d'une ou de plusieurs réunions. Cela m'a permis d'avoir un regard neuf et avisé sur mon travail.



Les expérimentations de terrain ou de laboratoire n'auraient pas été possibles sans l'aide et le savoir faire de Patrick ANSART et Cédric CHAUMONT. Leur connaissance du terrain et leur technicité ont été un atout indiscutable. Je les remercie profondément pour leur investissement. Merci à tous ceux qui m'ont aidée de façon plus ou moins ponctuelle sur le terrain : Jihane, Hocine, Nicolas, Marie, Priscillia, Mélanie, Baudouin, Tanya, Gaëlle.

Merci à Nadine DERLET, Angéline GUENNE et Elisabeth HUCHE-PILLET pour les analyses chimiques. Là encore, l'aboutissement de cette thèse n'aurait pas été possible sans leur aide. Je suis reconnaissante à Karine LOT-SANCHEZ et Daniel BILLIOU pour m'avoir initié à l'utilisation du spectromètre de masse isotopique. Et merci à Emmanuel AUBRY et Elisabeth HUCHE-PILLET pour m'avoir aidé à maintes reprises lors de la préparation des échantillons.

Lors de mes deux séjours à la North Carolina State University, Wayne SKAGGS, Mohamed YOUSSEF et Georges CHESCHEIR m'ont fait partager leur expérience et leur expertise sur le modèle DRAINMOD-N II. Je les en remercie sincèrement. Merci à Gilles BILLEN et Marie SYLVESTRE pour leur aide concernant l'utilisation du modèle SENEQUE.

Je remercie Bénédicte AUGÉARD pour son intérêt pour mon travail, pour son analyse et ses conseils toujours très justes (bonne continuation de l'autre côté de l'Atlantique !)

Delphine VIRIOT, Ralimanga FARAMANANDRAISOA et Vanessa FAURE m'ont été d'une aide précieuse au cours de leur stage respectif, je les en remercie chaleureusement et je leur souhaite le meilleur pour leur avenir professionnel.

Merci à Sophie MORIN, Valérie DANSIN, Catherine GEOFFROY et Véronique MARCIAT pour toutes les démarches administratives toujours dans la bonne humeur.

Merci aux membres de l'équipe PHYLEAU du CEMAGREF et du laboratoire BIOEMCO de l'université PARIS VI que je n'ai pas encore cité pour leur accueil, leur gentillesse et leur intérêt pour mon travail tout au long de ces trois ans : Yves, Bernard, Maryse, Nicolas, Marie, Sylvain, Michel, Irina.

Et puis, il y a eu bien sûr mes compagnons « thésards » des deux laboratoires : Jihane (merci pour ton soutien et pour tous les bons moments au labo et ailleurs), Hocine (merci pour les pauses café et pour les conseils en modélisation), Elodie (merci pour les lundis soirs « escalade »), et enfin Hai An, Tom, Mélanie et Priscillia à qui je souhaite bonne chance pour la suite.

Enfin, merci à tous mes proches qui m'ont toujours soutenu et sans qui rien n'aurait été possible.

# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 TRANSFERT ET RETENTION D'AZOTE DANS LES BASSINS VERSANTS AGRICOLAS ARTIFICIELLEMENT DRAINES; ENJEUX SCIENTIFIQUES.....</b>	<b>9</b>
1.1. BILANS D'AZOTE A L'ECHELLE DU BASSIN VERSANT .....	10
1.1.1. Sources d'azote.....	10
1.1.2. Bilans azotés.....	11
1.1.3. La dénitrification : principal processus de rétention de l'azote.....	12
1.2. CYCLE DE L'AZOTE : CONNAISSANCES GENERALES ET PARTICULARITES DES SYSTEMES DRAINANTS.....	16
1.2.1. Le cycle de l'azote dans le sol .....	17
1.2.2. Un bilan d'azote excédentaire.....	19
1.2.3. Fonctionnement hydrologique des sols drainés: des processus contrôlant le lessivage de l'azote... ..	20
1.2.4. Conclusion.....	23
1.3. RETENTION DE L'AZOTE A L'ECHELLE DU BASSIN VERSANT : CONNAISSANCES GENERALES ET PARTICULARITES DES SYSTEMES DRAINANTS .....	23
1.3.1. Transformations de l'azote dans les eaux souterraines.....	23
1.3.2. Transformations de l'azote dans les zones ripariennes.....	25
1.3.3. Transformations de l'azote dans le réseau hydrographique de surface.....	27
1.3.4. Influence du réseau de drainage sur les processus de transfert et de rétention de l'azote à l'échelle du bassin versant .....	28
1.3.5. Conclusion.....	30
1.4. DIFFERENTES APPROCHES ET METHODOLOGIES UTILISEES DANS LA LITTERATURE .....	31
1.4.1. Les bilans azotés.....	31
1.4.2. Mesure de la dénitrification dans les sols .....	31
1.4.3. Mesure de la dénitrification dans les aquifères.....	32
1.4.4. Mesure de la dénitrification benthique en rivière .....	33
1.4.5. Mesure de la composition isotopique des nitrates .....	33
1.4.6. Modélisation.....	37
1.5. DEMARCHE ADOPTEE .....	40
<b>CHAPITRE 2 MATERIELS ET METHODES.....</b>	<b>43</b>
2.1. LE SITE EXPERIMENTAL .....	44
2.1.1. Situation géographique.....	44
2.1.2. Hydrographie .....	45
2.1.3. Géologie et hydrogéologie.....	46
2.1.4. Pédologie.....	49
2.1.5. Climat .....	51
2.1.6. Occupation du sol.....	51
2.1.7. L'agriculture.....	52
2.2. MESURES REALISEES SUR LE BASSIN VERSANT.....	53
2.2.1. Suivi des exportations en azote.....	53
2.2.2. Les bilans azotés.....	58
2.2.3. Les méthodes d'analyses chimiques .....	62
2.3. UTILISATION DE LA BIOGEOCHIMIE ISOTOPIQUE : PRINCIPES ET METHODES .....	63
2.3.1. Suivi isotopique des nitrates et de l'azote organique du sol.....	63
2.3.2. Méthodes analytiques .....	64
2.4. MESURE DE LA DENITRIFICATION EN PARCELLE DRAINEE .....	66
2.4.1. Mesure de la dénitrification réelle.....	66
2.4.2. Mesure de la dénitrification potentielle.....	68
2.5. MODELISATION A DIFFERENTES ECHELLES SPATIALES .....	70
2.5.1. Le modèle DRAINMOD-N II .....	70
2.5.2. Le modèle SENEQUE.....	77
2.6. CONCLUSION .....	81

<b>CHAPITRE 3 TRANSFERT ET RETENTION DE L'AZOTE DANS DES BASSINS VERSANTS DRAINES EMBOITES .....</b>	<b>83</b>
3.1. DYNAMIQUE DES NITRATES DANS UNE SERIE DE BASSINS DRAINES EMBOITES .....	84
3.1.1. <i>Introduction</i> .....	85
3.1.2. <i>Materials and methods</i> .....	87
3.1.3. <i>Results</i> .....	91
3.1.4. <i>Discussion</i> .....	96
3.1.5. <i>Conclusion</i> .....	100
3.2. BILANS DE NITRATE DURANT LES ANNEES HYDROLOGIQUES 2006-2007 .....	101
3.3. CONCENTRATIONS EN NITRATES DANS LES NAPPES COMME « COMPOSANTE SOUTERRAINE » DES BILANS EN NITRATE .....	106
3.3.1. <i>Mesure de la concentration en nitrates dans les eaux souterraines</i> .....	106
3.3.2. <i>Calcul de bilan avec les concentrations souterraines mesurées</i> .....	107
3.3.3. <i>Conclusion sur les bilans d'azote</i> .....	108
3.4. LE MODELE SENEQUE .....	110
3.4.1. <i>Découpage du bassin de l'Orgeval en sous-bassins unitaires</i> .....	110
3.4.2. <i>Paramétrisation</i> .....	111
3.4.3. <i>Calage du modèle</i> .....	113
3.5. CONCLUSION .....	120
<b>CHAPITRE 4 TRANSFERT ET RETENTION DE L'AZOTE DANS LES SOLS DRAINES.....</b>	<b>123</b>
4.1. LE $\delta^{15}\text{N}$ DE L'AZOTE DES NITRATES ET DE LA MATIERE ORGANIQUE DU SOL : UN INDICATEUR DE LA DENITRIFICATION .....	124
4.1.1. <i>Introduction</i> .....	125
4.1.2. <i>Materials and methods</i> .....	126
4.1.3. <i>Results</i> .....	129
4.1.4. <i>Discussion</i> .....	134
4.1.5. <i>Conclusion</i> .....	141
4.2. MESURE DE LA DENITRIFICATION EN PARCELLE DRAINEE .....	142
4.2.1. <i>Mesures réalisées</i> .....	142
4.2.2. <i>Variation selon les sites</i> .....	143
4.2.3. <i>Variation avec la profondeur</i> .....	143
4.2.4. <i>Variations au cours du temps</i> .....	144
4.2.5. <i>Conclusion</i> .....	145
4.3. MODELISATION DES FLUX D'AZOTE A L'EXUTOIRE DES PARCELLES DRAINEES AVEC DRAINMOD-N .....	145
4.3.1. <i>Modélisation du fonctionnement hydrologique des parcelles drainées</i> .....	146
4.3.2. <i>Modélisation des transferts d'azote</i> .....	160
4.4. CONCLUSION .....	169
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>171</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>175</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>197</b>

# TABLE DES FIGURES

Figure 1 : Localisation des points en eau souterraine ayant des teneurs moyennes comprises entre 40 et 50 mg/l et supérieures à 50 mg/l au cours de la campagne de surveillance de la teneur en nitrates des eaux au titre de la Directive Nitrates en 2004-2005 .....	3
Figure 2 : Densité de surface drainée dans le bassin versant de la Seine .....	4
Figure 3 : Comparaison du niveau de la nappe avec ou sans drainage, d'après Y. Nédélec (2005).....	4
Figure 1-1 : Bilans azotés de plusieurs grands bassins versants dans le monde (carrés gris : bassins de la côte Est des USA, Boyer et al., 2002; Points noirs, Seine, Somme et Escaut, Billen et al., 2008).....	12
Figure 1-2 : Le cycle de l'azote.....	12
Figure 1-3 : Réduction des flux d'azote par dénitrification d'amont en aval (de Galloway et al., 2003) ....	13
Figure 1-4 : Coefficients de transfert riparien en fonction de la surface agricole artificiellement drainée des bassins versants (de Billen et Garnier, 1999).....	15
Figure 1-5 : Principales zones du bassin versant contrôlant la dynamique de l'azote.....	16
Figure 1-6 : Evolution du bilan d'azote agricole au sol (Source Institut français de l'environnement).....	19
Figure 1-7 : Représentation schématique des compartiments de transfert et rétention de l'azote, d'après Haag et Kopenjohan (2000). .....	30
Figure 1-8 : $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote en fonction de ces origines, synthèse de Kendall (1998) .....	35
Figure 2-1 : Situation géographique du bassin de l'Orgeval dans le bassin de la Seine.....	45
Figure 2-2 : Carte du réseau hydrographique du bassin versant de l'Orgeval .....	46
Figure 2-3 : Coupe géologique schématique de la Brie, d'après Mégnien, (1979).....	47
Figure 2-4 : Carte géologique de l'aval du bassin versant de l'Orgeval : Incision des cours d'eau dans les calcaires de Brie puis les calcaires de Champagne, d'après InfoTerre, BRGM .....	48
Figure 2-5 : Carte pédologique du bassin versant de l'Orgeval, d'après Gury (1999) .....	50
Figure 2-6 : Transect piézométrique sur la parcelle drainée de référence.....	54
Figure 2-7 : Parcelle d'étude – Emplacement des piézomètres .....	55
Figure 2-8 : Localisation de la parcelle de référence dans le sous-bassin agricole de Goins .....	56
Figure 2-9 : Série de sous-bassins versants suivis sur le bassin de l'Orgeval.....	57
Figure 2-10 : Station limnimétrique- Exemple de la station de la Loge a); Système d'échantillonnage des eaux de surface - Exemple de la station de Goins b).....	59
Figure 2-11: Pluviomètres installés sur le bassin versant .....	60
Figure 2-12 : Emplacement des piézomètres profonds .....	62
Figure 2-13 : Incubations pendant une semaine sur table d'agitation .....	65
Figure 2-14 : Analyseur élémentaire et spectromètre de masse isotopique.....	65
Figure 2-15 : Boucle de recirculation de l'expérience réalisée par Tiedje et al. (1989).....	66
Figure 2-16 : Protocole de mesure de la dénitrification réelle.....	67
Figure 2-17 : Situation des points de prélèvement de sol sur la photo aérienne du sous bassin de Goins (limites en jaune).....	68
Figure 2-18 : Protocole expérimental de mesure de la dénitrification potentielle .....	69
Figure 2-19 : Schéma du principe de fonctionnement de Drainmod .....	71
Figure 2-20 : Hypothèse de Dupuits-Forchheimer .....	72
Figure 2-21 : Les différents cas d'évapotranspiration et le concept de zone sèche (Faure, 2007).....	73
Figure 2-22 : Influence de l'ET sur le profil hydrostatique et la hauteur de nappe d'après Skaggs (1980) et Faure (2007) .....	73
Figure 2-23 : Définition des termes de Green and Ampt, d'après Skaggs (1980).....	74
Figure 2-24 : Cycle de l'azote de DRAINMOD-N II, d'après Youssef et al. (2005) .....	75
Figure 2-25 : Schéma des entrées-sorties de DRAINMOD-N II .....	77
Figure 2-26 : Le fonctionnement de Sénèque : prise en compte des entrées au réseau hydrographique et calcul par Riverstrahler du fonctionnement biogéochimique des cours d'eau .....	78
Figure 2-27 : Le modèle HYDROSTRAHLER, d'après Billen et Garnier (1999) .....	79
Figure 3-1: The Orgeval watershed: Sub-catchments studied (a) and stratigraphic scale with identified altitude of sub-catchments outlets (Mégnien, 1979) (b).....	88

Figure 3-2: Data measured at the outlet of sub-catchments studied from the beginning of the drainage season 2004-2005 and the end of the drainage season 2005-2006 .....	94
Figure 3-3: Isotopic measurements at the 1 <sup>st</sup> , 2 <sup>nd</sup> and 3 <sup>rd</sup> orders of Strahler scale.....	95
Figure 3-4: <sup>15</sup> N enrichment depending on the fraction <i>f</i> of nitrate pool undergoing denitrification: a) before the infiltration of superficial agricultural waters or b) after infiltration and mixing of forested and agricultural waters.....	99
Figure 3-5 : Flux d'eau et de nitrate durant les saisons de drainage à l'exutoire du sous-bassin agricole, Goins de 2000 à 2007 .....	104
Figure 3-6 : Concentrations en nitrate des eaux de la nappe de Brie.....	106
Figure 3-7 : Ensemble des sous-bassins pris en compte lors des simulations.....	110
Figure 3-8 : Meilleure simulation obtenue à l'ordre 1 .....	115
Figure 3-9 : Meilleure simulation obtenue à l'ordre 2 .....	116
Figure 3-10 : Meilleure simulation obtenue à l'ordre 3 .....	116
Figure 3-11 : Schéma récapitulatif des bilans estimés .....	121
Figure 4-1: Map of the Orgeval watershed and location of the sampling stations .....	128
Figure 4-2: Precipitation and average water table piezometric levels in the agricultural drained field ...	130
Figure 4-3: Percentage of time that soil was saturated as a function of depth in the agricultural drained field in the downhill and mid-slope sites.....	131
Figure 4-4: Soil organic carbon content in the agricultural field plot (● Uphill station; □ Middle slope station).....	131
Figure 4-5: Vertical distribution of isotopic composition of soil organic N: (a) uphill and downhill in a cultivated field plot; (b) in two riparian buffer strips; and (c) in an uphill forested site .....	133
Figure 4-6: Schematic representation of N transformations in soils, as used for the calculation of the equilibrium N isotopic composition. (PLT: plants; RES: plant residues; BIO: microbial biomass; HUM: humus). The figures correspond to one example of a typical agricultural soil N budget .....	136
Figure 4-7: Calculated long term variations of the isotopic composition of soil organic N in upper and lower soil layers of an agricultural field plot undergoing denitrification of 28 kg N.ha <sup>-1</sup> .y <sup>-1</sup> , and ammonia volatilisation of 10 kg N.ha <sup>-1</sup> .y <sup>-1</sup> . The calculations are carried out for values of the humus decomposition rate (khum) of 0.02–0.05 y <sup>-1</sup> , C/N ratio of plant residues of 40 g.g <sup>-1</sup> , potential nitrification rate of 500 kg N.ha <sup>-1</sup> .y <sup>-1</sup> , and half saturation constant for ammonia of 200 kg N.ha <sup>-1</sup> .....	138
Figure 4-8: a. Calculated effect of denitrification rate on the equilibrium isotopic composition of leached NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (right panel) of soil organic N in the upper and lower soil layer (left panel) of an agricultural plot undergoing ammonia volatilisation at 10 kg N.ha <sup>-1</sup> .y <sup>-1</sup> . The C/N ratio of plant residues was set to 40 g.g <sup>-1</sup> . The bold curve corresponds to a value of denitrification ε = -20‰, while the two thin curves were calculated for ε = -15‰ (lower thin curve) and ε = -25‰ (upper thin curve). b. The same condition as for a) but applied to conditions of forest soil, with complete return of plant production to the soil.....	139
Figure 4-9: Calculated effect of the rate of ammonia volatilisation on the equilibrium isotopic composition of leached NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> and soil organic N in the upper and lower soil layers of an agricultural plot undergoing denitrification at 5 kg N.ha <sup>-1</sup> .y <sup>-1</sup> (left panel) and 50 kg N.ha <sup>-1</sup> .y <sup>-1</sup> (right panel). The C/N ratio of plant residues was set to 40 g.g <sup>-1</sup> . For denitrification and volatilisation, ε = -20‰ was set .....	140
Figure 4-10: Calculated effect of the potential rate of nitrification on the equilibrium isotopic composition of leached NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> and soil organic N in the upper and lower soil layers of an agricultural plot undergoing denitrification at 40 kg N.ha <sup>-1</sup> .y <sup>-1</sup> and ammonia volatilisation of 10 kg N.ha <sup>-1</sup> .y <sup>-1</sup> .....	140
Figure 4-11 : Dénitrification mesurée en fonction des sites de prélèvements. 1 : Site en amont de la parcelle; 2 : Site au milieu de la parcelle; 3 : Site en aval de la parcelle ; 4 : Site dans la forêt.....	143
Figure 4-12 : Dénitrification réelle ; comparaison horizon 1 et 2 (moyennes sur les 3 campagnes) .....	144
Figure 4-13 : Evolution des taux moyens de dénitrification réelle et de la teneur moyenne en eau en fonction du temps. C1 : Campagne du 28/02/2007 ; C2 : Campagne du 27/03/2007 ; C3 : Campagne du 03/05/2007. Les barres représentent l'écart-type.....	144
Figure 4-14 : Paramètres du module hydrologique du modèle DRAINMOD-N .....	147
Figure 4-15 : Teneur en eau du sol de Goins en fonction de la pression exercée par l'eau.....	149
Figure 4-16 : Profondeur racinaire du blé simulée par STICS et hauteur de nappe .....	149
Figure 4-17 : Saison de drainage intense 2000 (simulation initiale).....	151
Figure 4-18 : Amorce 2000 (simulation initiale) .....	151
Figure 4-19 : Courbe de double -cumul du 01/01/99 au 30/06/04 .....	153
Figure 4-20 : Comparaison des courbes de double-cumuls avec pertes d'eau en profondeur.....	154
Figure 4-21 : Proposition d'un schéma d'organisation du système après calage du modèle sur les débits à l'exutoire du groupement de parcelle .....	155
Figure 4-22 : Hauteur de nappe simulée par DRAINMOD.....	156

<b>Figure 4-23 : Hauteurs d'eau obtenus pour la meilleure simulation .....</b>	<b>158</b>
<b>Figure 4-24 : Simulation des débits à l'exutoire du groupement de parcelles après calage des hauteurs de nappe sur une parcelle du groupement.....</b>	<b>158</b>
<b>Figure 4-25 : Simulation des débits à l'exutoire de la parcelle après calage des hauteurs de nappe sur une parcelle du groupement.....</b>	<b>159</b>
<b>Figure 4-26 : Proposition d'un schéma d'organisation du système après calage du modèle sur les hauteurs de nappe et les débits à l'exutoire de la parcelle drainée. ....</b>	<b>160</b>
<b>Figure 4-27 : Flux de nitrates a) journaliers b) cumulés.....</b>	<b>162</b>
<b>Figure 4-28 : Dénitrification journalière a) et cumulée b) à l'échelle de la parcelle drainée.....</b>	<b>163</b>
<b>Figure 4-29 : Flux d'azote à l'exutoire du groupement de parcelles après calage du modèle hydrologique avec les hauteurs de nappe.....</b>	<b>165</b>
<b>Figure 4-30 : Dénitrification cumulée à l'échelle du groupement de parcelles après calage du modèle hydrologique avec les débits et les hauteurs de nappe.....</b>	<b>166</b>
<b>Figure 4-31 : Dénitrification simulée pour chaque culture à l'échelle du groupement de parcelles après calage du modèle hydrologique avec les hauteurs de nappe .....</b>	<b>167</b>
<b>Figure 4-32 : Dénitrification simulée à l'échelle du groupement de parcelles après calage du modèle hydrologique avec les débits. ....</b>	<b>168</b>

# TABLE DES TABLEAUX

Tableau 2-1 : Extrait supérieur de la lithostratigraphie du bassin de Paris, d'après Flipo, 2005 .....	49
Tableau 2-2 : Granulométrie, teneurs en matière organique a) et traces d'hydromorphie (Traces rouilles de concrétions de Fer) b) dans les fosses pédologiques.....	51
Tableau 2-3 : Cultures 2004 du bassin versant relevé par le CEMAGREF a) et recensement RGA 2000 du bassin du grand Morin b) .....	52
Tableau 2-4 : Synthèse méthodologique.....	82
Tableau 3-1: Climatic data and surface outflows at the outlet of sub-catchments.....	92
Tableau 3-2: Water budget of the sub-catchments (in mm per period) .....	92
Tableau 3-3: Calculated and observed nitrate fluxes at the outlet of the sub-catchments (in kgN.ha <sup>-1</sup> .period <sup>-1</sup> ). The range given for the calculated N fluxes is determined by affecting an uncertainty of 20% to the value of the nitrate concentration characterizing the contribution from cultivated land.....	98
Tableau 3-4: Estimate of benthic denitrification in the sub-catchments, based on a rate of 2.8 mgN.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> , as measured in may 2005. The range given for the calculated N fluxes is determined by affecting an uncertainty of 20 % to the value of the nitrate concentration characterizing the contribution from cultivated land.....	100
Tableau 3-5 : Bilans en eau sur les sous-bassins emboîtés.....	102
Tableau 3-6 : Part des contributions superficielles et souterraines (en mm).....	103
Tableau 3-7 : Flux de nitrate calculé et observé à l'exutoire des différents sous-bassins (en kgN/ha/période). La fourchette donnée pour les flux indique les valeurs obtenues en augmentant et en diminuant de 20% la valeur de la concentration moyenne pondérée des zones agricoles.....	105
Tableau 3-8 : Estimation de la rétention benthique dans les différents sous-bassins.....	105
Tableau 3-9 : Flux de nitrate calculé et observé pour les différents sous-bassins (en kgN/ha/période), pour une concentration souterraine de 13 mgN/L .....	107
Tableau 3-10 : Estimation de la rétention benthique dans les différents sous-bassins, pour une concentration souterraine en nitrate de 13 mgN/L.....	108
Tableau 3-11 : Rétention benthique et rétention souterraine pour les deux méthodes de calcul des bilans .....	109
Tableau 3-12 : Meilleurs coefficients de rétention souterraine obtenues par calage.....	114
Tableau 3-13 : Meilleurs coefficients de rétention souterraine obtenues par calage ; concentrations souterraines mesurées .....	117
Tableau 3-14 : Rétention benthique en fonction de la méthode utilisée et du scénario considéré .....	118
Tableau 3-15 : Rétention souterraine en fonction de la méthode utilisée et du scénario considéré .....	119
Tableau 4-1: Traces of oxidized iron (indicator of water saturation) in the soil profiles of uphill, mid-slope and downhill of the cultivated field plot and in riparian buffer strips .....	132
Tableau 4-2: Isotopic composition of NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> in fertilisers, in precipitation and in drainpipe water.....	134
Tableau 4-3 : Dénitrification moyenne mesurée.....	142
Tableau 4-4 : Paramètres utilisés lors de la simulation initiale.....	150
Tableau 4-5 : Critères statistiques de la simulation initiale.....	152
Tableau 4-6 : Porosité de drainage prise en compte lors des simulations. ....	157
Tableau 4-7 : Quelques paramètres utilisé dans le modèle biogéochimique de DRAINMOD. ....	161
Tableau 4-8 : Critères statistiques de la simulation des flux d'azote à l'exutoire du groupement de parcelle après calage des hauteurs de nappe sur une parcelle du groupement .....	165

# INTRODUCTION GENERALE

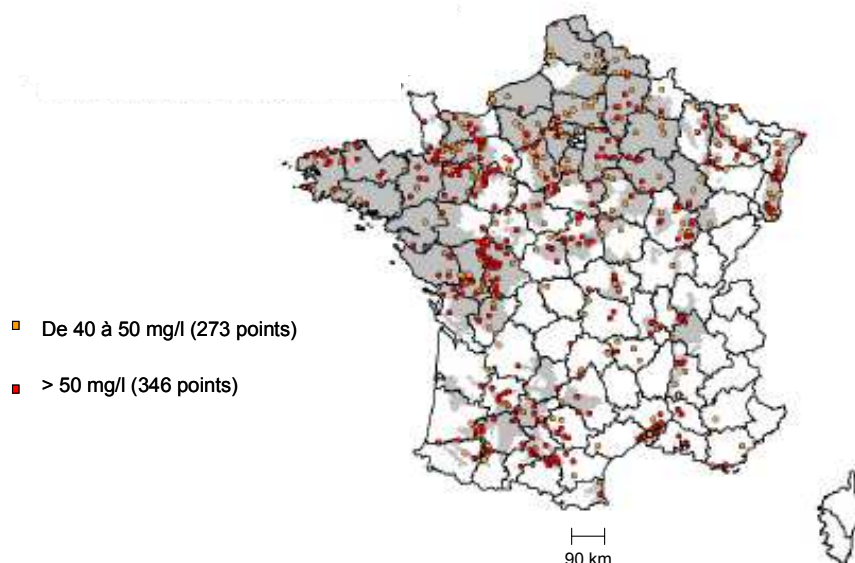


## ▪ Ressources en eau et pollution azotée

L'azote est l'élément le plus abondant dans l'atmosphère (78% du volume de l'air) où il est présent sous forme gazeuse, peu réactive. Dans la biosphère par contre, l'azote, sous forme organique, joue un rôle fondamental comme constituant essentiel de la matière vivante. Dans les écosystèmes terrestres ou aquatiques, l'azote est présent sous forme minérale à différents degrés d'oxydation, de l'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) jusqu'au nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), formes qui s'inter-convertissent rapidement sous l'effet de l'activité biologique. On regroupe sous le terme d'azote réactif toutes ces formes organiques et minérales susceptibles de participer rapidement au cycle biogéochimique court de l'azote dans la biosphère.

L'accroissement considérable depuis les années 1960 de la fixation d'azote atmosphérique en azote réactif par l'activité humaine (synthèse d'engrais azoté, centrales électriques et moteurs à explosion, culture de plantes légumineuses), a conduit à un bouleversement sans précédent du cycle de l'azote (Galloway et al., 2004). Il en résulte notamment une accumulation de l'azote et de nombreux déséquilibres dans les écosystèmes et notamment dans les hydrosystèmes. L'agriculture représente environ 75% des apports anthropiques d'azote. Les conséquences qui en résultent dans les hydrosystèmes aujourd'hui sont les problèmes d'eutrophisation et d'acidification (Vitousek et al., 1997). L'eutrophisation est aujourd'hui considérée comme le problème de pollution principal des zones côtières (Howarth et al., 2000; Rabalais, 2002).

La pollution azotée d'origine agricole se traduit par une augmentation des concentrations en azote minéral dans les eaux souterraines et les eaux de surface. La norme de potabilité en nitrates en Europe est de 11,3 mgN/L (50 mg $\text{NO}_3^-$ /L). Elle est de 10 mgN/L aux Etats-Unis. Cette limite de potabilité est dépassée dans de nombreux aquifères et dans les eaux de surface des zones agricoles intensives (Figure 1).



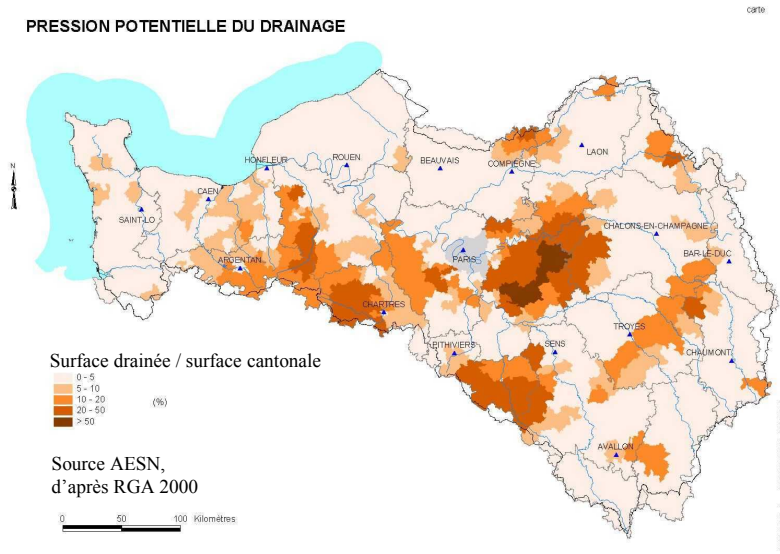
**Figure 1 : Localisation des points en eau souterraine ayant des teneurs moyennes comprises entre 40 et 50 mg/l et supérieures à 50 mg/l au cours de la campagne de surveillance de la teneur en nitrates des eaux au titre de la Directive Nitrates en 2004-2005**

### ■ Le drainage agricole

Ces problèmes environnementaux posent la question de la durabilité des pratiques agricoles actuelles et remettent en question aujourd'hui certaines des techniques héritées de la phase de modernisation de l'agriculture (Boiffin et al., 2004). Le drainage agricole est un des aménagements encouragés lors de cette phase de modernisation. Il a permis des pratiques agricoles plus intensives sur les sols à excès d'eau.

Aujourd'hui en France, le drainage agricole représente 10% de la Surface Agricole Utile (SAU), soit 3 millions d'hectares (d'après le Recensement Général Agricole, RGA, en 2000) avec des taux qui peuvent atteindre 90% de surface drainée au niveau des petits bassins agricoles amont. Les zones drainées se situent essentiellement dans la moitié Nord de la France et dans le Sud-Ouest. Le bassin versant de la Seine comprend certaines des régions les plus drainées en France (Figure 2). A l'échelle européenne, certains pays ont des surfaces drainées qui représentent plus de 75% de la surface totale cultivée comme par exemple le Royaume-Uni, les Pays-bas, la Finlande, etc... (Source ICID<sup>1</sup>).

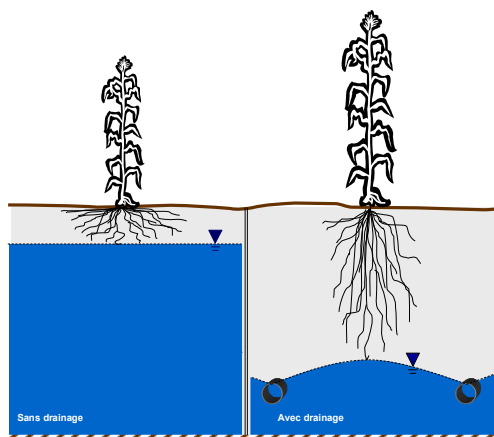
<sup>1</sup> : International Commission on Irrigation and Drainage ; <http://www.icid.org/>



**Figure 2 : Densité de surface drainée dans le bassin versant de la Seine**

Le terme drainage regroupe l'ensemble des aménagements hydro-agricoles à l'échelle de la parcelle destinés à désengorger les sols qui sont en excès d'eau au moins une partie de l'année. Le principe du drainage est la création d'un exutoire artificiel pour évacuer gravitairement les eaux.

La technique de drainage la plus employée en France est celle du drainage par tuyaux enterrés et c'est celle à laquelle nous nous intéressons dans cette étude (Figure 3).



**Figure 3 : Comparaison du niveau de la nappe avec ou sans drainage, d'après Y. Nédélec (2005)**

Le drainage agricole modifie les voies et les temps de transferts de l'eau et donc de polluants dans les bassins versants. Si le Grenelle de l'environnement (2007) préconise l'arrêt total de l'installation de nouveaux réseaux de drainage en France, la gestion des aménagements existants reste un enjeu d'actualité.

La réduction des flux d'azote et la maîtrise des impacts environnementaux d'aménagements tels que le drainage agricole font partie des grands enjeux actuels. La Directive Cadre Européenne sur l'eau (EU, 2001), fixe comme objectif aux états membres, l'atteinte d'un « Bon Etat Ecologique »

pour 2015. Pour cela, la connaissance des sources de pollution et des mécanismes de transferts et de rétention dans le milieu récepteur est essentielle.

#### ▪ **Les processus naturels de rétention de l'azote dans les écosystèmes**

Les transferts d'azote ont déjà fait l'objet de nombreuses études à l'échelle du bassin versant. Tout d'abord, malgré une augmentation des concentrations en nitrate dans les eaux, des bilans d'azote détaillés, établis à l'échelle de grands réseaux hydrographiques (plusieurs centaines à plusieurs milliers de km<sup>2</sup>), révèlent que seulement 20 à 60 % de l'apport net d'azote est exporté aux exutoires (Simmons et al., 1992; Howarth et al., 1996; Behrendt et Opitz, 1999; Billen et Garnier, 1999; Seitzinger et al., 2002). Une part considérable de l'apport net d'azote sur les grands bassins versants est donc en quelque sorte « retenu » ou éliminé. La majorité de l'eau participant aux écoulements dans les fleuves entre dans l'hydrosystème par des rivières d'ordre de Strahler inférieur à 3 (Strahler, 1957; Vought et al., 1994). Le bassin de la Seine ne fait pas exception à la règle. 90% de la surface du bassin est parcourue par des cours d'eau d'ordre de Strahler 4 ou moins (Sebilo, 2003). De la même façon, la majorité de l'azote entre dans l'hydrosystème en amont des bassins versants (Bach et al., 1997). L'existence de processus naturels d'élimination ou de rétention de l'azote à l'échelle des petits bassins versants agricoles amont semble donc être déterminante pour la qualité de l'eau. Les études menées en zones agricoles ont montré le rôle majeur des zones riveraines des cours d'eau dans la diminution des flux de nitrates provenant des sols (Lowrance et al., 1984; Peterjohn et Correll, 1984; Jacob et Gilliam, 1985; Haycock et Pinay, 1993; Burt et al., 1999; Cey et al., 1999; Hill et al., 2000; Clement et al., 2003; Sebilo, 2003). Leur position de bas de versant qui engendre une saturation des sols en hiver, ainsi que leur forte concentration en carbone organique, font de ces zones riveraines des zones favorables à la dénitrification. A l'échelle du bassin versant, le processus de dénitrification contribue donc naturellement à la diminution des flux d'azote d'amont en aval.

#### ▪ **Transfert de l'azote en parcelles drainées**

Dans la littérature, l'impact du drainage agricole sur la pollution azotée est plutôt abordé à l'échelle locale, c'est-à-dire à l'échelle de la parcelle agricole. La typologie d'exportation de l'azote des systèmes drainants a été décrite par plusieurs auteurs (Skaggs et al., 1980; Gilliam et Skaggs, 1986; Skaggs et al., 1994, Kladvik et al., 2004). Les processus gouvernant la dynamique de lessivage de l'azote dans les parcelles drainées ont été caractérisés par l'étude de Arlot (1999). Il apparaît que le soluté est transféré de façon rapide jusqu'au drain à l'échelle événementielle mais qu'une partie du soluté est stockée dans le sol à l'échelle saisonnière ou annuelle.

Le drainage en modifiant le fonctionnement hydrologique des parcelles modifie aussi leur comportement biogéochimique. L'influence du drainage sur les processus de transformation de l'azote

est moins bien connu même si plusieurs études réalisées, en laboratoire et sur le terrain, montrent une diminution de la dénitrification par le drainage (Garwood et al., 1986; Ryden et al., 1987, Arlot, 1999). Les aménagements anthropiques semblent donc modifier les processus naturels d'élimination de l'azote à l'échelle locale qui est celle de la parcelle agricole.

#### ▪ **Positionnement de la thèse**

Ce travail se situe à l'interface entre les connaissances acquises à l'échelle de la parcelle drainée et celles acquises à l'échelle de grands bassins. En effet, le drainage artificiel modifie les chemins naturels de l'eau à l'échelle de la parcelle mais aussi à celle du bassin versant en créant une connexion directe entre les sols cultivés et le cours d'eau. Il modifie donc aussi les transferts d'azote à l'échelle du bassin versant.

L'objectif de cette thèse est de comprendre quels sont les mécanismes de transfert et de rétention de l'azote dans des zones agricoles drainées. L'enjeu est de déterminer à quelles échelles spatiales l'élimination de l'azote a lieu dans ce contexte, de quantifier cette élimination et de caractériser quels sont les processus impliqués.

La démarche adoptée s'appuie sur un suivi des débits et de la qualité de l'eau sur une série de sous-bassins emboîtés, de la parcelle au bassin versant d'ordre 3 de Strahler. Le bassin versant d'étude est le bassin versant de l'Orgeval, un bassin versant de 104 km<sup>2</sup>, affluent du Grand Morin dans le réseau hydrographique de la Seine. Ce bassin versant est à 80% agricole et à 20% forestier. Plus de 90% de la surface agricole est artificiellement drainée. Le suivi des débits et des concentrations en azote minéral à des pas de temps très fins a permis de réaliser des bilans d'eau et d'azote aux différentes échelles et donc de détecter d'éventuelles rétentions d'azote sur la série de sous-bassins emboîtés. Un suivi de la composition isotopique ( $\delta^{15}\text{N}$ ) des nitrates aux exutoires des sous-bassins et de l'azote organique du sol a aussi été réalisé. Ces données, croisées avec les mesures de concentrations en nitrate, ont pour objectif de déterminer l'origine et les transformations subies par les nitrates d'amont en aval du bassin versant. De plus, des mesures de dénitrification sur des sols drainés du bassin versant d'étude ont été réalisées. Les mesures de terrain ont été confrontées avec les résultats de différents modèles parmi lesquels, le modèle DRAINMOD-N (Skaggs, 1980; Brevé, 1997; Youssef et al., 2005), un modèle hydrologique spécifique aux parcelles agricoles drainées, couplé à un module biogéochimique des processus du cycle de l'azote, et le modèle SENEQUE (Ruelland et al., 2003; 2007) permettant de simuler les transferts d'azote dans les réseaux hydrographiques et d'estimer la dénitrification riparienne et benthique.

Le premier chapitre de ce rapport présente une revue bibliographique sur le transfert et les processus de transformation de l'azote dans les bassins versants drainés. Le chapitre suivant décrit le

bassin versant de l'Orgeval et la méthodologie utilisée : les différentes expérimentations mise en place sur le terrain, les analyses en laboratoire ainsi que le travail de modélisation. Le troisième chapitre traite de la rétention de l'azote sur la série de sous-bassins emboîtés estimée par des bilans azotés à chaque échelle spatiale ainsi que par l'utilisation du modèle SENEQUE. Enfin, le quatrième et dernier chapitre présente les résultats obtenus sur la dynamique de l'azote dans les sols drainés à l'échelle de la parcelle et à celle du groupement de parcelles.



## Chapitre 1

### TRANSFERT ET RETENTION D'AZOTE

#### DANS LES BASSINS VERSANTS

#### AGRICOLES ARTIFICIELLEMENT

#### DRAINES; ENJEUX SCIENTIFIQUES



*Ce premier chapitre a pour objectif d'établir une synthèse bibliographique des connaissances acquises sur les mécanismes de transfert de l'azote à travers le bassin versant de la parcelle cultivée jusqu'à l'exutoire, des enjeux scientifiques actuels ainsi que des différentes approches utilisées pour caractériser et quantifier les processus de rétention et d'élimination de l'azote.*

*Sont présentés:*

- 1. les différentes sources d'azote à l'échelle du bassin versant agricole,*
- 2. des exemples de bilans d'azote à l'échelle du bassin versant, mettant en évidence la proportion d'azote retenu ou éliminé,*
- 3. la dynamique spécifique de l'azote engendrée par les réseaux de drainage qui court-circuitent des zones naturelles d'élimination de l'azote. Plus particulièrement, l'effet de l'échelle spatiale sur l'élimination de l'azote est développé,*
- 4. les différentes approches méthodologiques utilisées dans la littérature pour caractériser et quantifier les processus de rétention et d'élimination de l'azote aux différentes échelles spatiales étudiées,*
- 5. la démarche adoptée pour cette étude, les raisons scientifiques et pratiques qui ont motivé ce choix.*

## **1.1. BILANS D'AZOTE A L'ECHELLE DU BASSIN VERSANT**

### **1.1.1. Sources d'azote**

L'occupation du sol est déterminante pour comprendre la nature et la quantité des apports externes d'azote à l'échelle du bassin versant. Les fertilisants représentent la grande majorité des apports d'azote dans les bassins versants agricoles.

#### **• Apports de fertilisants**

Ils varient fortement selon les pratiques culturales et selon la culture elle-même. Les apports sur le blé sont en général compris entre 100 et 250 kgN/ha/an et principalement sous forme d'azote minéral (92% des apports en France et 99% des apports en Ile de France). Les légumineuses ne reçoivent aucun apport azoté. Les prairies temporaires, exploitées une fois par an pour l'ensilage peuvent recevoir 100 kgN/ha/an tandis que les prairies permanentes sont souvent menées de manière plus extensive avec une fertilisation azotée plus faible (Doré et al., 1998). Pour certaines cultures comme la betterave ou le maïs, la fertilisation azotée peut augmenter jusqu'à plus de 200 kgN/ha/an (Doré et al., 1998).

Les engrais minéraux azotés utilisés sont de différentes formes physiques (liquide ou solide) ou chimiques avec des caractéristiques particulières de libération de l'azote dans le milieu. La solution

azotée et l'ammonitrate (forme solide) sont des fertilisants fréquemment utilisés. De la même façon, les apports d'azote organiques peuvent avoir des origines diverses (boues de STEP, fumiers, etc...).

- **Apports atmosphériques**

En climat tempéré océanique, la quasi-totalité des apports en eau du sol provient des précipitations. Elles ne représentent pourtant qu'une faible part des apports azotés. Les concentrations en nitrate et en ammonium dans les eaux de pluie sont généralement faibles et en dessous de 1 mgN/L. Les pluies apportent ainsi entre 5 et 20 kg N/ha/an sous forme dissoute ou particulaire (Ro et al., 1988; Howarth et al., 1996; Boyer et al., 2002; Chen et al., 2008 ; Yoshikawa et Shiozawa, 2008).

- **Fixation d'azote atmosphérique**

Des micro-organismes vivant dans le sol ou en association avec les plantes, notamment les légumineuses, fixent directement sous forme organique l'azote atmosphérique. Les légumineuses (pois, trèfle, luzerne,...) sont les plantes dont la capacité de fixation est la plus importante. La luzerne peut fixer plus de 200 kgN/ha/an tandis que la fixation de l'azote atmosphérique par le trèfle est d'environ 120 kgN/ha/an (Heichel et Barnes, 1984). Les prairies ont une faible capacité de fixation et fixent environ 15 kgN/ha/an (Haynes, 1986; Jordan et Weller, 1996; Zhu, 1997). Les autres cultures céréalières ont une capacité de fixation d'environ 35 kgN/ha/an (Haynes, 1986). Dans les écosystèmes forestiers, la fixation de l'azote atmosphérique peut être très variable. La fixation par des micro-organismes vivant librement dans le sol est faible et inférieur à 2 kgN/ha/an. Pour les plantes ayant des associations symbiotiques la capacité de fixation de l'azote est plus élevée au environ de 50 kgN/ha/an.

### **1.1.2. Bilans azotés**

En comparant les apports azotés et les exportations d'azote dans les eaux de surface de plusieurs bassins versants de taille variable (de quelques km<sup>2</sup> jusqu'à plusieurs milliers de km<sup>2</sup>), on constate qu'une très grande proportion de l'azote est soit retenu, soit éliminé durant son transport à travers le bassin versant (Figure 1-1). Dans la majorité des cas, la rétention d'azote est comprise entre 50 et 90%.

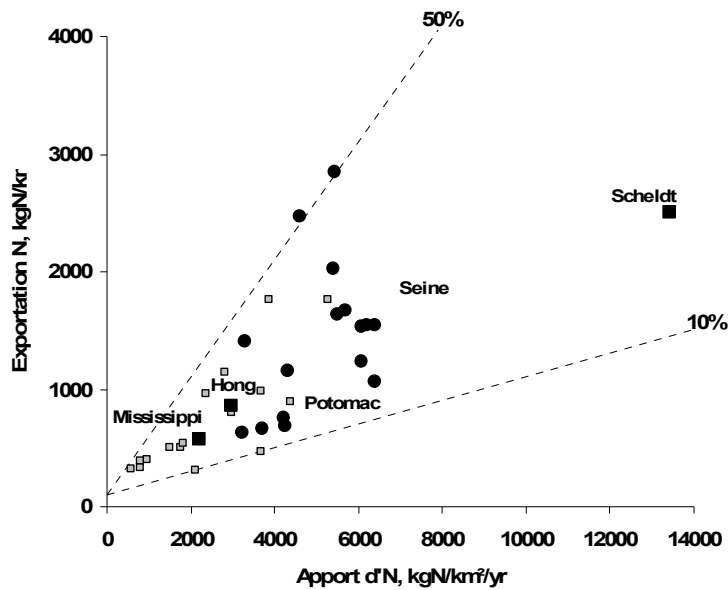


Figure 1-1 : Bilans azotés de plusieurs grands bassins versants dans le monde (carrés gris : bassins de la côte Est des USA, Boyer et al., 2002; Points noirs, Seine, Somme et Escaut, Billen et al., 2008)

### 1.1.3. La dénitrification : principal processus de rétention de l'azote

L'azote subit donc lors de son transport au sein du bassin versant un ensemble de processus de transformation déterminant la part de l'azote exporté et celle de l'azote retenu ou éliminé. L'ensemble de ces processus est présenté dans la Figure 1-2.

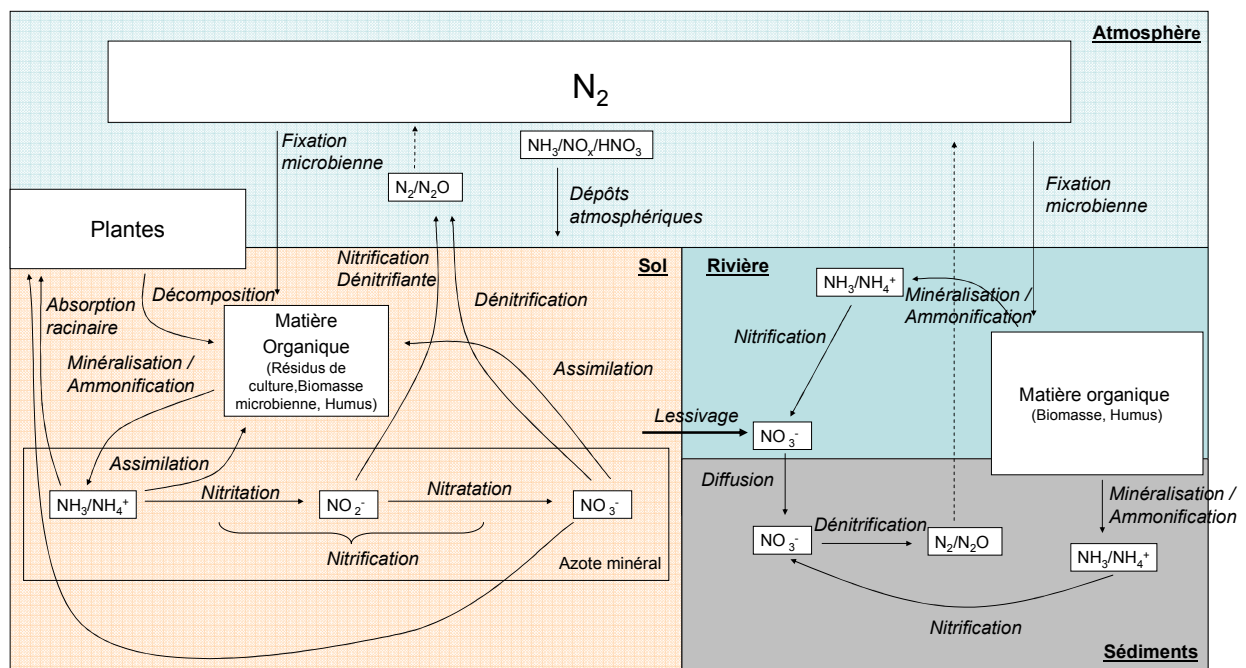


Figure 1-2 : Le cycle de l'azote

La rétention de l'azote (stockage sous forme de matière organique, absorption racinaire par les plantes), l'élimination par pertes gazeuses et le lessivage sous forme de nitrate dépendent d'un

équilibre entre ces principaux processus. La plupart du temps dans la littérature, le terme « rétention » comprend les processus de rétention et les processus d'élimination de l'azote. Le terme rétention est utilisé avec ce sens large dans la suite du document.

Parmi ceux-ci, la dénitrification est reconnue comme étant le principal processus de rétention (d'élimination) de l'azote à l'échelle des bassins versants (Galloway et al., 2003; Figure 1-3).

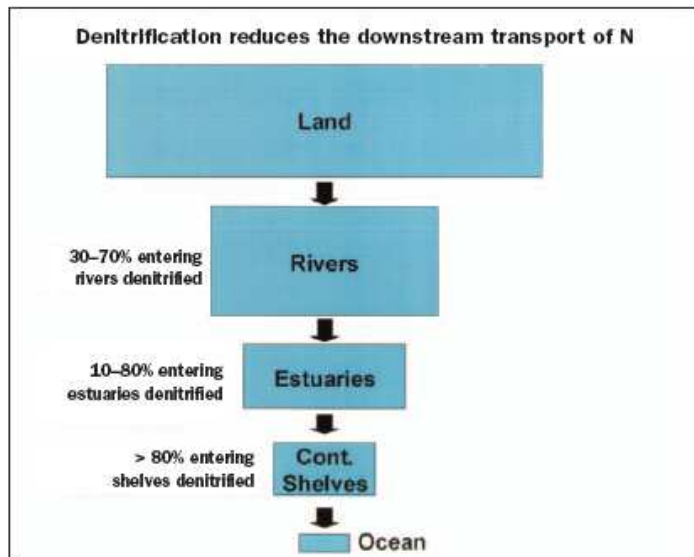


Figure 1-3 : Réduction des flux d'azote par dénitrification d'amont en aval (de Galloway et al., 2003)

La dénitrification désigne la réduction du nitrate en azote gazeux par respiration. Le nitrate est en réalité réduit successivement en nitrite,  $\text{NO}_2^-$ , qui lui-même peut être réduit en  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , et enfin  $\text{N}_2$ . Elle peut rester partielle et dégager du  $\text{N}_2\text{O}$ .



Parmi les facteurs qui déterminent la dénitrification dans un milieu, on distingue les facteurs primaires (carbone organique, taux d' $\text{O}_2$ , disponibilité en nitrates), eux mêmes influencés par des facteurs secondaires (Groffman et al., 1989; Parkin, 1990), comme la teneur en eau qui influence la diffusion de l' $\text{O}_2$  et la disponibilité en carbone et en nitrates.

- **Influence de la teneur en nitrate**

La teneur en nitrates est logiquement un des paramètres limitant la dénitrification. Dans la plupart des expériences, un apport en nitrate augmente effectivement le taux de dénitrification (Bailey, 1976; Ambus et Lowrance, 1991; Luo et al., 1999; Ullah et Faulkner, 2006), indiquant un lien positif entre la dénitrification et la teneur en nitrate (Zhu et al., 2003).

- **Influence de la teneur en carbone**

La teneur en matière organique influe à deux niveaux sur la dénitrification : sur la capacité de dénitrification, compte tenu de son rôle énergétique (Lowrance et Smittle, 1988), mais aussi sur le développement de la population bactérienne (Myrold et Tiedje, 1985). Le carbone organique contribue aussi, par stimulation de l'activité bactérienne, à la diminution du taux d'O<sub>2</sub>, ce qui favorise encore plus la dénitrification, et met encore en évidence les interactions croisées de tous les paramètres.

- **Influence du taux d'O<sub>2</sub>**

Le dioxygène, par sa présence, inhibe la dénitrification, qui se fait de préférence dans des milieux anaérobies. Il semble que l'oxygène ait un rôle prépondérant sur l'activation ou l'inactivation des enzymes dénitrifiantes (Knowles, 1982; Parsons et al., 1991). En présence d'O<sub>2</sub>, la dénitrification est donc limitée. Dans un système où les racines prélèvent l'oxygène du sol, la dénitrification est plus intense que dans un système sans racine, et donc sans prélèvement d'O<sub>2</sub> (Bailey, 1976).

- **Influence de la teneur en eau**

La teneur en eau est un des plus importants paramètres dit secondaires, étant donné son rôle dans la diffusion et la solubilité du dioxygène, mais aussi sur les mouvements des substrats et leur disponibilité. Luo et al. (1999) ont montré que le carbone préférentiellement utilisé est le carbone soluble. Plus les sols ont une forte teneur en eau, plus grandes sont les pertes d'azote dues à la dénitrification (Weier et al., 1993). Une relation exponentielle a été trouvée. Mais il semblerait qu'un seuil doive être atteint avant de constater cet effet (Machefert et Dise, 2004; Ruser et al., 2006). En effet, l'augmentation du taux de dénitrification avec la teneur en eau commence à partir du seuil de 20 à 40 % de la teneur en eau gravimétrique ou de 60 à 80 % des pores saturés.

- **Influence de la température**

Parce qu'elle influence la diffusion des gaz et la solubilité des substrats, la température affecte le taux de dénitrification (Hutchinson et al., 1993). Elle est également un paramètre de contrôle des processus biologiques (Ullah et Faulkner, 2006). A de faibles températures, l'activité bactérienne est en effet ralentie. A 5°C, la dénitrification est complètement inhibée (Stanford et al., 1975; Bailey, 1976).

Les rivières et leurs zones riveraines apparaissent comme des zones privilégiées de dénitrification. Seitzinger et al. (2002) montrent que le pourcentage d'azote dénitrifié dans ces zones suit une relation inverse avec le temps de résidence de l'eau en rivière sur une gamme de bassins versants éliminant de 1 à 80% de l'azote. Cette étude montre que dans les petits bassins versants amont, la part de l'azote éliminée est plus grande que dans les bassins versants de plus grande surface.

Malgré tout, la dénitrification totale est plus importante à l'échelle de ces derniers car les apports d'azote sont plus importants.

Seitzinger et al., (2002) estiment que la dénitrification élimine de 30 à 70% de l'azote apporté à la rivière sur un ensemble de grands bassins versants de l'Est américain. Billen et Garnier (1999), estiment cette dénitrification entre 25 et 55% de l'azote apporté au réseau de surface (provenant soit de la zone sous-racinaire soit des aquifères) sur le bassin versant de la Seine. D'après Sebilo (2003), la dénitrification riparienne et benthique expliquerait 30% de la rétention d'azote sur le bassin versant du Grand Morin.

Les aménagements anthropiques tels que le drainage agricole modifient le comportement biogéochimique du bassin versant et influencent les processus de rétention de l'azote. Billen et Garnier (1999) déterminent des coefficients de transfert riparien, en utilisant le modèle SENEQUE sur différents sous-bassins de la Seine. Ils font correspondre le pourcentage de drainage des sous-bassins au coefficient de transfert riparien (Figure 1-4). Mais le type de zones ripariennes, le fonctionnement hydrogéologique des sous-bassins pourraient être aussi à l'origine de cette variation du coefficient de transfert riparien.

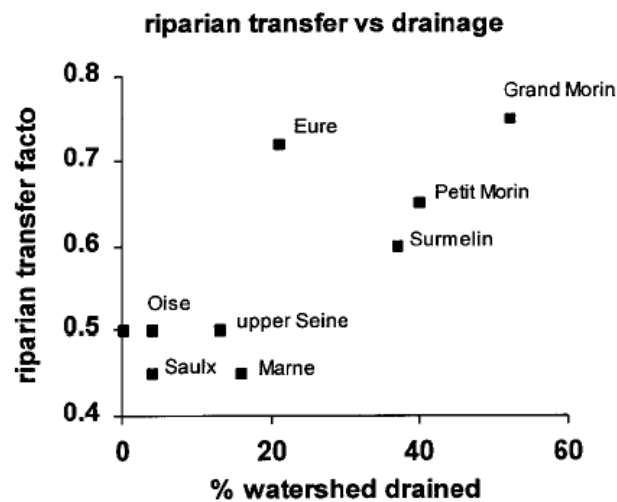


Figure 1-4 : Coefficients de transfert riparien en fonction de la surface agricole artificiellement drainée des bassins versants (de Billen et Garnier, 1999)

Différentes zones du bassin versant peuvent être identifiées comme ayant un comportement spécifique vis-à-vis de l'azote (Figure 1-5). En amont du bassin versant, les transferts de soluté de la zone racinaire vers les aquifères sont essentiellement verticaux avec des processus de transformation de l'azote spécifique de la zone non saturée du sol et des zones saturées sous-jacentes.

Le long du versant, des sols jusqu'au cours d'eau, les transferts entre les eaux souterraines et les eaux de surface sont essentiellement horizontaux, à travers les zones d'interface que sont les zones

ripariennes. Enfin, à l'échelle du bassin versant, les processus de transfert et de rétention de l'azote évoluent d'amont en aval du bassin dans le réseau hydrographique de surface.

Comme montré précédemment, le réseau de drainage de sub-surface semble modifier les voies et les temps de transferts de l'eau et établit une nouvelle dynamique de l'azote à l'échelle de la parcelle agricole mais aussi plus en aval dans le bassin versant en diminuant la rétention riparienne. Une synthèse bibliographique des processus hydrologiques et biogéochimiques contrôlant la dynamique de l'azote de l'échelle de la parcelle drainée à celle du bassin versant drainé fait l'objet du paragraphe suivant.

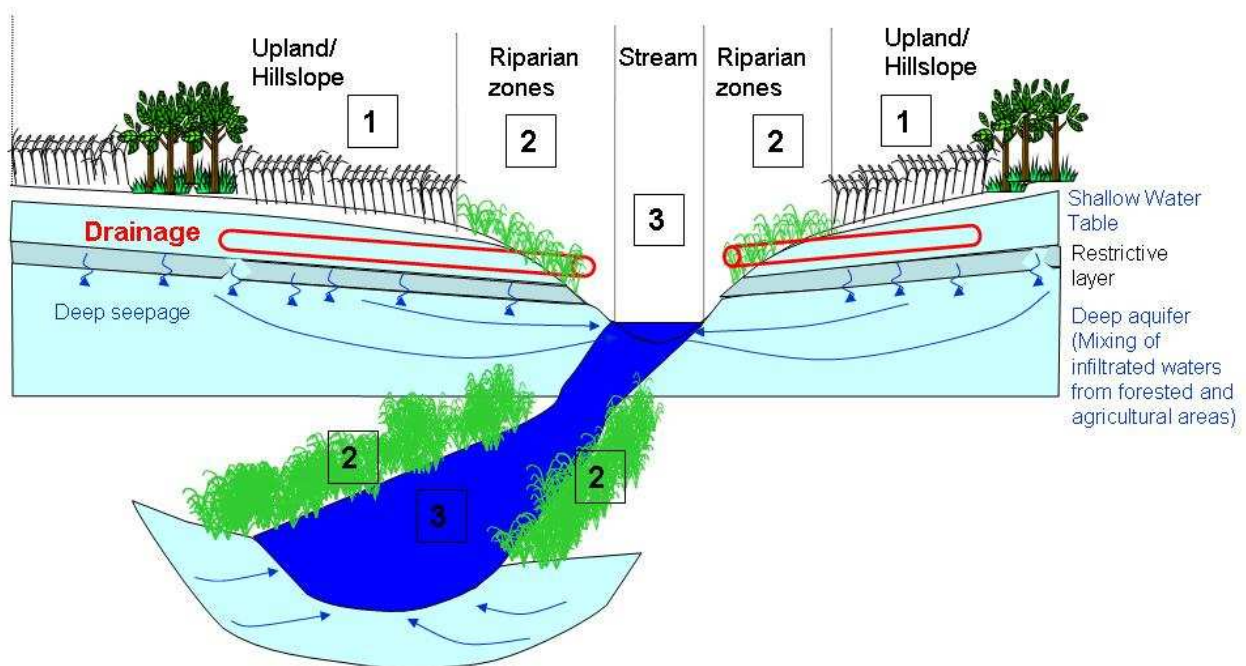


Figure 1-5 : Principales zones du bassin versant contrôlant la dynamique de l'azote

## 1.2. CYCLE DE L'AZOTE : CONNAISSANCES GÉNÉRALES ET PARTICULARITÉS DES SYSTÈMES DRAINANTS

Plus de 95% de l'azote du sol est présent sous forme organique. La matière organique vivante correspond aux racines des végétaux et aux micro-organismes qui sont présents dans le sol. On appelle matière organique fraîche la litière et les résidus de culture. Enfin, la matière organique réfractaire correspond à la matière organique stabilisée, l'humus, issu de la décomposition des matières organiques fraîches et des micro-organismes. L'azote n'est pas directement utilisable par les plantes. L'azote organique n'est en général disponible par les plantes qu'après minéralisation, sauf pour quelques très petites molécules comme l'urée. Les 3 formes d'azote minéral présentes dans le sol sont les ions ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), les ions nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ), et les ions nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ). Les ions nitrites sont toxiques pour les plantes et sont en très faible quantité dans les sols. En effet, ils sont très instables en présence d'oxygène car ils sont oxydés en nitrate. Les nitrates sont la forme la plus soluble, ils sont

présents dans la solution du sol. Ceci est dû à leur charge négative qui les empêche d'être retenu par les colloïdes argileux ou organique du sol qui sont eux aussi de charge négative. Au contraire, les ions ammonium sont pour la plupart fixés sur les colloïdes du sol. Les nitrates constituent une source privilégiée d'azote pour les plantes par rapport à l'ammonium de par leur présence dans la solution du sol. Par contre, cela les rend vulnérables à la lixiviation vers les eaux souterraines ou les eaux de surface. Ils représentent la grande majorité de l'azote exporté des sols agricoles.

### **1.2.1. Le cycle de l'azote dans le sol**

- **La minéralisation**

La minéralisation de l'azote organique par décomposition microbienne des plantes, des animaux et des substances humiques produit de l'ammonium. Elle est régulée par de nombreux facteurs : la nature du substrat organique, la température, l'humidité et le pH du milieu (Haynes, 1986). Plus faible est le rapport C/N du substrat, plus la minéralisation est favorisée. Une bonne aération du sol et un pH neutre sont également favorables à la dégradation de la matière organique du sol. Une trop faible humidité diminue le développement bactérien tandis qu'une humidité trop forte provoque une baisse de l'aération du sol et donc de la minéralisation.

L'influence du drainage sur la minéralisation est probable, mais pas vraiment analysée. Il semble que la minéralisation soit favorisée par le drainage qui engendre une meilleure aération du sol (Brevé et al., 1998). Des bilans réalisés, à l'échelle de la parcelle, montrent que les parcelles drainées produisent plus d'azote minéral au cours de la saison de drainage. Arlot (1999) attribue l'augmentation de l'absorption racinaire d'une culture de blé en parcelle drainée à la minéralisation. Au cours de cette expérience, la différence d'absorption racinaire entre un blé sur parcelle drainée et un blé sur parcelle non drainée s'élève à 60 kgN/ha.

- **L'assimilation par les micro-organismes**

L'azote minéralisé peut être assimilé par les micro-organismes, c'est ce que l'on appelle l'assimilation ou l'organisation. L'azote ammoniacal est assimilé préférentiellement à l'azote nitrique. La minéralisation dégrade la matière organique du sol et l'assimilation reconstruit le stock d'azote organique. Ces 2 processus constituent le cycle interne du cycle de l'azote dans les sols.

- **La nitrification**

La quantité de substrat, le pH, l'aération, l'humidité et la température du sol sont les facteurs influant sur la nitrification. En condition anaérobie, la nitrification est absente ou très limitée (Haynes, 1986). La température optimale se situe autour de 30-35 °C. Le pH idéal est compris entre 6 et 8. La



réaction est favorisée par une augmentation de la teneur en eau jusqu'à 80% de la capacité au champ, puis ralentie par le manque d'oxygène.

- **L'absorption racinaire**

Les formes solubles et minérales de l'azote, ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) et nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) sont assimilées en tant que nutriments par les plantes ainsi que par la biomasse microbienne. L'absorption varie suivant le type de plantes de 100 à 250 kg N/ha/an. Celle-ci peut être considérée comme un flux sortant pour les parcelles agricoles car la récolte des cultures engendre une perte de l'azote assimilé pour le système. Par contre, les résidus végétaux non récoltés dans les sols agricoles, et la totalité de la production végétale dans les sols non cultivés, alimentent le stock très important d'azote organique du sol.

- **Les pertes gazeuses**

#### *La dénitrification*

Les flux de dénitrification sont très dépendants des conditions du milieu. La dénitrification nécessite un temps de résidence de l'eau dans le sol assez long pour permettre l'établissement des conditions réductrices (quelques jours) (Durand et al., 2000). De plus, la température influe sur la réaction qui atteint son optimum vers 30-35°C. Enfin le type de sol et l'occupation du sol ont un rôle dans la dénitrification. La teneur en matière organique d'un sol dépend du type de sol et de son occupation. Un sol de type limoneux stocke plus d'azote organique qu'un sol sableux. Les conditions y sont donc plus favorables à la dénitrification. Pour une même topographie et un même type de sol, les zones cultivées sont moins dénitrifiantes que les zones naturelles.

Dans les sols agricoles, il a été montré que la dénitrification joue un rôle très important sur les flux d'azote exportés et la qualité de l'eau. La revue de Barton et al. (1999) montre que la dénitrification peut représenter une perte de quelques kg de N/ha/an à plus de 200 kgN/ha/an. Mais la moyenne des taux de dénitrification se situe à 13 kgN/ha/an. Dans les sols limono-argileux, la dénitrification varie de 5 à 29 kgN/ha/an.

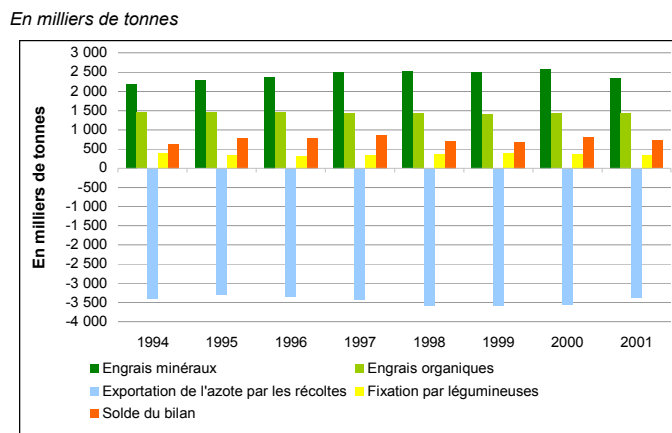
Plusieurs études réalisées en laboratoire montrent une diminution de la dénitrification par le drainage (Kliewer et Gilliam, 1995). Sur le terrain, il est admis que le drainage diminue la dénitrification (Garwood et al., 1986; Ryden, 1986; Arlot, 1999) mais la quantification est moins nette. Malgré tout, il semble que la dénitrification en zones agricoles drainées soit en général inférieure à 10 kgN/ha/an (Colbourn et Harper, 1983; Thorp et al., 2008). Certaines études trouvent tout de même de forts taux de dénitrification en sols drainés. Dans une zone drainée, Giraud et Birgand (1995) estiment une dénitrification de 570 g/ha/j dans un sol riche en matière organique (de 8 à 10% dans les 30 premiers cm du sol).

### La volatilisation

La volatilisation de l'ammoniac, passage de l'ammoniac de la solution du sol vers l'atmosphère, constitue également une perte d'azote pour le sol. Elle dépend de l'équilibre entre l'ammonium et l'ammoniac dans la solution du sol. Plus le pH du sol et la température sont élevés plus la volatilisation est importante. La volatilisation est aussi favorisée sur des sols secs lorsque le sol s'humecte à la faveur d'un épisode pluvieux. Les phases d'humectation et de dessiccation sont propices au processus (Smil, 1999). La volatilisation est plus importante dans les sols à faible capacité d'échange cationique (CEC) comme les sables par exemple (Stevenson, 1986). Dans les sols agricoles cultivés lorsque les fertilisants sont apportés sous forme d'urée ou d'urine, la volatilisation peut concerner plus de 50% de l'azote appliqué (Hargrove, 1988). Mais lorsque l'azote ammoniacal est appliqué sous une autre forme d'engrais, la part de la volatilisation reste minime et ne dépasse pas 10% des apports (Bouwman et VanderHoek, 1997).

#### 1.2.2. Un bilan d'azote excédentaire

En zone d'agriculture, le solde des apports d'azote et des exportations par la récolte est souvent de plusieurs dizaines de kgN/ha/an. Il est d'environ 24 kgN/ha/an pour l'ensemble des terres agricoles en France (Figure 1-6).



Note : bilan calculé hors dépôts atmosphériques et volatilisation de l'ammoniac lors de l'épandage.  
Source : ministère de l'Agriculture, de l'Alimentation, de la Pêche et des Affaires rurales (Scees)

Figure 1-6 : Evolution du bilan d'azote agricole au sol (Source Institut français de l'environnement)

Il est généralement admis que le drainage augmente le lessivage de l'azote à la sortie des parcelles (Gilliam et Skaggs, 1986; Skaggs et al., 1994). L'exportation des nitrates est tout d'abord liée à l'intensité de la lame d'eau drainée (Arlot, 1999). Gilliam et Skaggs (1986) parle d'une augmentation du lessivage des nitrates d'un facteur 10 par rapport à des zones non drainées. Ce chiffre est cohérent avec les expérimentations de Arlot (1999). Une analyse fréquentielle des quantités lessivées réalisée par Arlot, 1999, sur plusieurs sites drainés en France et à l'étranger montre que les

quantités de nitrate lessivées supérieures à 100 kg/ha/an sont très peu fréquentes, 90 % sont inférieures à 55 kg/ha/an et 60 % inférieures à 25 kg/ha/an.

Les zones agricoles sont de toute façon fortement exportatrices d'azote. En comparaison, les pertes par lixiviation dans les écosystèmes naturels tel que les écosystèmes forestiers sont faibles. Van Breemen (2002) estime l'exportation en azote organique dissous à environ 0,75 kgN/ha/an tandis que Goodale (2002) estime les pertes en nitrate entre 1,1 et 2,9 kgN/ha/an pour différents types de forêt.

### **1.2.3. Fonctionnement hydrologique des sols drainés: des processus contrôlant le lessivage de l'azote**

#### 1.2.3.1. Des écoulements de drainage saisonniers, des exportations d'azote saisonnières

Une des premières caractéristiques du drainage c'est qu'il est limité aux périodes d'excédent de bilan hydrique. Il est donc fortement dépendant des conditions climatiques. En climat tempéré, les épisodes de drainage sont généralement regroupés en une seule saison de drainage hivernal. Lorsque les précipitations sont plus importantes que l'évapotranspiration en hiver, une nappe perchée se forme dans le premier mètre du sol. Au contraire en saison estivale, l'évapotranspiration est plus importante que les précipitations ce qui explique l'absence de nappe perchée et donc d'écoulement de drainage. Des reprises de drainage sont cependant possibles en cas de fortes averses ou d'orages.

#### **• Variations saisonnières des exportations**

La variation des flux d'azote exportés au cours de la saison de drainage dépend tout d'abord des flux d'eau. On peut distinguer 3 phases distinctes : *le début de la saison de drainage*, période de formation de la nappe, *la saison de drainage intense*, période où la nappe superficielle est en place au dessus du niveau des drains et enfin *la phase printanière de récession de la nappe superficielle* (Arlot, 1999). Durant la première phase, le coefficient de restitution de la pluie est faible. Il augmente jusqu'à une valeur proche de 1 au cours de la saison de drainage intense. Enfin, le coefficient de restitution diminue au cours de la dernière phase de récession de la nappe superficielle.

Les flux d'eau en début de saison de drainage sont en général plus concentrés que durant les 2 autres phases suivantes de la saison de drainage. De 1989 à 1997, sur le site de la Jaillière (Maine-et-Loire, France), le début de la saison exporte 39% des flux de nitrate pour seulement 23% des flux d'eau. En saison de drainage intense, 52% des flux de nitrate sont exportés pour 60% des flux d'eau. Enfin, la période printanière de récession de la nappe exporte 9% des flux de nitrate et 16% des flux d'eau (Arlot, 1999). Dans le contexte américain, les travaux de Kladvko et al. (2004) sont en accord avec ces résultats.

Les concentrations en début de saison sont au-dessus de la moyenne saisonnière. Lors d'une saison de drainage, les premiers épisodes de drainage représentent souvent une part significative des flux de nitrate exporté par le réseau (Ng et al., 2002). L'absence de drainage pendant la saison estivale et la minéralisation de la matière organique qui a lieu pendant cette période ont pour conséquence une augmentation du stock d'azote minéral dans le sol. Ce stock d'azote se trouve entraîné durant les premiers épisodes de drainage. Il est aussi appelé le reliquat entrée hiver et il est estimé en fonction du précédent cultural et contrôle le stock potentiellement lessivable.

Les exportations printanières peuvent être aussi très importantes lors d'un épisode de crue juste après un apport de fertilisants azotés (Arlot, 1999). En sols à dominante sableuse ou limoneuse, les exportations de printemps sont toujours très limitées, moins de 1% du total des exportations en sol sableux à moins de 5 à 10% en sol limoneux. Elles peuvent être plus importantes en sols argileux lourds du fait de la fissuration importante du sol lorsqu'il se dessèche (Goss et al., 1990). Goss et al. (1990) montrent que les exportations de printemps sont nulles 4 années sur 10, inférieures à 1 kg/ha 2 années sur 10 et de l'ordre de quelques unités 3 années sur 10.

#### 1.2.3.2. Faibles exportations d'azote par ruissellement

La répartition entre les écoulements de surface et de sub-surface est modifiée par le drainage. En cas de drainage de sub-surface, le ruissellement s'observe en sols très superficiels, principalement en sols argileux lourds et mal drainés. Malgré tout, Kao et al. (1998) et Augeard et al. (2005) montrent que la part du ruissellement diminue fortement au profit de l'infiltration en parcelle drainée. De même, Arlot (1999) montre que les quantités ruisselées en parcelles à sols engorgés et non drainées représentent 80 à 90 % de la recharge nette incidente. En parcelles drainées, le ruissellement est inférieur à 7 % de la recharge nette. Il n'y a que lors de très forts pics de crue, lorsque la pluie dépasse la capacité d'infiltration du sol, que le ruissellement devient le mode d'écoulement prédominant et que l'influence du drainage n'est plus réellement visible (Oberlin, 1981 ; Robinson et Rycroft, 1999).

Les eaux de ruissellement ont des concentrations en nitrate qui dépassent rarement quelques mgN/L (Angélieume, 1996 d'après Meals et Budds, 1994) et même de moins de 1 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L (Hubbard et Sheridan, 1983). Ces concentrations correspondent aux concentrations en nitrate dans les eaux de pluie. Les exportations d'azote par ruissellement restent faibles à l'échelle de l'année avec des exportations de 2 à 5.5 kgN/ha/an en zones de grandes cultures en fonction des pratiques agricoles (Drury et al., 1993). En sols à excès d'eau drainés, les pertes par ruissellement ne dépassent pas 10% des pertes par lessivage dans les réseaux de drainage (Scholefield et al., 1993).

### 1.2.3.3. Exportations d'azote par le drainage

Contrairement aux sols sains pour lesquels les mouvements d'eau sont verticaux, en parcelle drainée, ils sont horizontaux et verticaux. Arlot (1999) montre que c'est la dynamique propre de la «nappe drainée» qui explique une partie du comportement de lessivage de l'azote de la parcelle et non pas uniquement les écoulements préférentiels par la macroporosité du sol (Jacobsen and Kjaer, 2007). La présence de drains influence considérablement les écoulements, qui deviennent bidimensionnels. Dans la zone saturée, les écoulements sont radiaux avec un fort gradient hydraulique (forte variation du champ de vitesse) à proximité du drain qui est à pression atmosphérique et, à l'interdrain, les écoulements sont horizontaux avec une faible contribution de la composante gravitaire. Dans la zone non saturée, les écoulements sont principalement verticaux (Paris, 2004).

Mais ce schéma ne tient compte que du fonctionnement hydraulique du drainage. Dans le milieu naturel, des processus biogéochimiques modifient ces transferts et influent aussi sur la quantité de polluant lessivé à l'exutoire des parcelles drainées.

Arlot (1999) souligne la complexité des interactions entre le fonctionnement biologique et le fonctionnement hydraulique du drainage.

Les fortes concentrations en nitrate dans les eaux de drainage en automne et en début d'hiver sont dues à la présence de nitrates issus de la minéralisation automnale de la matière organique du sol (Dutriaux, 1980). L'eau entraîne les nitrates. Les fortes concentrations de printemps, lorsqu'elles peuvent être observées, sont souvent postérieures à des apports d'engrais organiques et minéraux (Cecon et al., 1993 ; Scholefield et al., 1993). Quand elles se produisent avant les apports d'engrais, elles s'expliquent par la reprise de la minéralisation de l'azote organique du sol au printemps. Là encore, on a un phénomène d'entraînement des nitrates par l'eau.

Par contre, au cours de la saison de drainage intense, le processus dominant est un processus de lessivage de stock. Les concentrations en nitrate des eaux de drainage diminuent quand le débit augmente. Le phénomène qui en est la cause est un épuisement de stock dû à la dilution graduelle du nitrate par des épisodes successifs de pluie (Arlot, 1999).

La perte annuelle en nitrate est souvent supérieure en parcelles drainées qu'en parcelles non drainées. Cela s'explique par la création d'un écoulement d'eau préférentiel pour les nutriments qui entrent dans le profil de sol et qui réduit donc le temps de résidence de l'eau dans le sol (Skaggs et al., 1994). Mais des processus biologiques peuvent aussi expliquer ce phénomène.

#### 1.2.4. Conclusion

Il est généralement admis que les parcelles agricoles drainées engendrent une augmentation des exportations en nitrate à l'exutoire des parcelles. Cette augmentation est principalement due à des processus hydrauliques modifiés et notamment à l'augmentation de la part d'eau infiltrée dans le sol. La diminution par le drainage du processus de dénitrification n'apparaît pas comme étant le facteur principal d'augmentation du lessivage par les réseaux de drainage. Peu d'études se sont intéressées au processus de dénitrification dans les sols drainés mais elles démontrent en effet que la dénitrification est moins importante que dans les sols non drainés et serait inférieure à 10 kg/ha/an.

### 1.3. RETENTION DE L'AZOTE A L'ECHELLE DU BASSIN VERSANT : CONNAISSANCES GENERALES ET PARTICULARITES DES SYSTEMES DRAINANTS

*Les impacts du drainage à l'échelle de la parcelle sont relativement bien connus. Ceux à l'échelle du bassin versant ont été moins étudiés et seules des études récentes traitent de l'impact du drainage sur les écoulements et la qualité de l'eau à large échelle spatiale. En modifiant ainsi les exportations d'azote à la sortie des parcelles drainées, quelles sont les conséquences sur les exportations d'azote dans les cours d'eau à l'exutoire des bassins versants agricoles? L'état des connaissances sur ce sujet est présenté dans cette partie.*

#### 1.3.1. Transformations de l'azote dans les eaux souterraines

##### 1.3.1.1. Les nappes souterraines, zones de transfert et de stockage de l'azote

La contamination des aquifères par les nitrates est aujourd'hui très répandue et touche de nombreuses nappes souterraines dans le monde et notamment dans les pays développés, aux Etats-Unis, en Europe, en Afrique, en Asie, en Australie, au Canada. Suivant l'hydrogéologie régionale, le type de roches, l'infiltration des nitrates vers les aquifères est plus ou moins rapide (Spalding et Exner, 1993). Aux Etats-Unis, différentes classes de roches ont été répertoriées vis-à-vis de leur vulnérabilité à la contamination aux nitrates. La perméabilité de la roche et sa recharge sont les 2 facteurs principaux de vulnérabilité de l'aquifère (Burkart et Stoner, 2007).

Les aquifères karstiques sont très vulnérables de par les fractures de la roche qui constituent des zones préférentielles d'infiltration du nitrate de façon advective. Par exemple, Kundel et al. (2004), estiment des quantités infiltrées pouvant atteindre 10 000 kgN/km<sup>2</sup>/an dans les zones de forte infiltration et d'usage massif de fertilisants. La quantité d'azote stocké dans les aquifères peut être importante dans les formations crayeuses ou cristallines (Basset-Mens et al., 2006).

Le bassin de la Seine en France est lui aussi touché par cette contamination. Ce bassin sédimentaire est constitué de la surface vers les zones profondes de deux formations calcaires tertiaires l'Oligocène et l'Eocène et puis de deux formations secondaires, la craie et les calcaires jurassiques. Les aquifères de Brie et de Champigny, qui sont les 2 aquifères les plus proches de la surface du sol, sont largement affectés. Aujourd'hui, les teneurs moyennes en nitrate dans les aquifères de Brie et de Champigny sont respectivement d'environ 13 et 6 mgN/L (Sebilo, 2003). La nappe de Brie, la plus proche de la surface a donc des teneurs en nitrate plus élevées que la norme de potabilité (11,3 mgN/L) ces dernières années.

Les pratiques agricoles sont elles aussi déterminantes. Les valeurs de contamination les plus élevées dans des contextes hydrogéologiques similaires sont enregistrées au niveau des cultures de maïs et de soja et au niveau des élevages porcins (Burkart et Stoner, 2007).

Mais la contamination ne dépend pas uniquement de l'infiltration des nitrates, elle dépend aussi des processus de transformation subis par les nitrates dans les aquifères. Certains aquifères, en fonction de leurs caractéristiques biologiques et chimiques, ont des capacités de dénitrification qui peuvent modifier considérablement les concentrations en nitrate dans les nappes. Dans ces conditions, les aquifères ne sont plus seulement des zones de stockage et de transfert mais aussi dans certains cas des zones d'élimination.

#### 1.3.1.2. La dénitrification dans les aquifères

Il existe deux types de dénitrification dans les aquifères. La dénitrification organo-hétérotrophe est une oxydation de la matière organique du sol par des bactéries dénitrifiantes qui utilisent l'oxygène des nitrates dans des milieux pauvres en oxygène. Même si certaines études ont montré la présence d'une dénitrification hétérotrophe dans les eaux souterraines, notamment dans la nappe de la craie dans le Nord de la France (Mariotti et al., 1988), la dénitrification hétérotrophe est généralement limitée dans les aquifères par les faibles teneurs en carbone organique.

Le second type de dénitrification est la dénitrification chimiolithotrophe ou autotrophe. Elle se produit par oxydation de composés inorganique réducteurs. Les nitrates servent d'accepteurs d'électrons alors que les espèces inorganiques réduites servent de donneurs d'électrons. La dénitrification autotrophe utilise du fer réduit (Fe(II)) ou des sulfures, comme la pyrite (Korom, 1992; Spalding et Parott, 1994; Tesoriero et al., 2000; Chen et MacQuarrie, 2004; Wriedt, 2004).

Lorsque la diminution des concentrations en nitrate est accompagnée par une augmentation des concentrations en sulfate, on peut conclure qu'une dénitrification autotrophe a eu lieu (Stumm et Morgan, 1981; Mariotti, 1986; Rödelsperger, 1989; Pauwels et al., 2000). La présence de fortes concentrations en fer réduit est un facteur favorable à la dénitrification autotrophe.

Les taux de dénitrification dépendent des caractéristiques biologiques et chimiques des aquifères mais aussi des conditions d'écoulement (Mariotti, 1994).

Dans les aquifères confinés, le taux de dénitrification peut augmenter jusqu'à 20 mgN/L (Korom, 1992). Au contraire, dans certains sites étudiés les taux de dénitrification sont très faibles et plusieurs dizaines d'années de temps de résidence de l'eau dans les aquifères seraient nécessaires pour éliminer la contamination présente dans l'aquifère au moment de l'étude (Green et al., 2008). Le temps de résidence de l'eau dans l'aquifère est en effet un paramètre déterminant sur la quantité de nitrate dénitrifié.

Les roches consolidées ont en général des capacités dénitrifiantes faibles comme par exemple les roches calcaires (Kunkel et al., 2004; Sebiló, 2003; Flipo, 2005). Dans le bassin de la Seine, Sebiló (2003) montre que les nitrates des eaux d'infiltration et les nitrates des eaux souterraines ont les mêmes valeurs de  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ . S'il y avait une dénitrification souterraine alors les eaux souterraines seraient enrichies. D'après ces études, il est admis que les aquifères calcaires du bassin de la Seine ont une capacité de dénitrification très réduite.

### **1.3.2. Transformations de l'azote dans les zones ripariennes**

Les zones ripariennes sont reconnues comme éléments importants dans le paysage pour leur capacité de rétention de l'azote apporté aux rivières par les eaux souterraines, de surface et de subsurface. Les zones ripariennes désignent sensu stricto les zones de berge végétalisées présentes le long du lit de la rivière. Ce terme est ici utilisé dans une acception plus large, représentant les zones d'interface entre les versants et les cours d'eau. Ce sont les zones de fond de vallée, caractérisées par des sols à caractère souvent hydromorphe à cause du contact fréquent de la nappe souterraine avec les horizons supérieurs, biogéochimiquement actifs, des sols. Elles sont considérées comme un des sites déterminants en ce qui concerne le transfert des matières (eau, soluté, matières en suspension) apportées aux rivières depuis les milieux terrestres. En particulier, l'azote minéral lessivé dans les parties amont du bassin (les plateaux et les versants) traverse cette zone riparienne avant d'atteindre le réseau hydrographique.

Les premières études sur les zones ripariennes ont été réalisées par des bilans de masse à l'échelle du bassin versant (Vitousek et Reiners, 1975; Likens et al., 1977) ou à l'échelle de la zone riparienne. Lowrance et al. (1984) ont mis en évidence un défaut de bilan en azote qui ne pouvait être expliqué que par des processus d'élimination de l'azote. Depuis, dans la plupart des études sur les écoulements à travers la zone riparienne, les gradients de concentrations sont mesurés grâce à des transects piézométriques perpendiculairement à la rivière pour quantifier une éventuelle rétention en nutriments (Peterjohn et Correll, 1984; Knauer et Mander, 1989; Haycock et al., 1993; Pinay et al., 1995; Vought et al., 1994, 1995; Haycock et Pinay, 1993; Hill, 1993)



Les études sur les zones ripariennes dans les bassins versants agricoles montrent leur réel potentiel épurateur, pouvant aller jusqu'à 90% des flux de nitrates qui lui parviennent (Lowrance et al., 1984; Peterjohn et Correll, 1984; Jacob et Gilliam, 1985; Haycock et Pinay, 1993; Hill, 1996; Burt et al., 1999; Cey et al., 1999; Hill et al., 2000; Clement et al., 2003).

#### *Les processus mis en jeu dans la rétention riparienne*

Pendant la période de croissance des végétaux, l'absorption racinaire peut être un processus non négligeable de rétention de l'azote, (Howard-Williams et al., 1982, Haycock et al., 1993), et peut même être le processus de rétention dominant (Groffman et al., 1992).

En hiver, le besoin des plantes en nutriment est plus faible et pourtant de la rétention en azote est observée. Enfin, concernant le type de végétation, les études sont contradictoires. Certaines montrent que les zones forestières sont plus efficaces car les arbres ont des racines plus profondes que l'herbe et donc que l'absorption racinaire est plus importante (Osborne et Kovacic, 1993; Lowrance et al., 1995). D'autres montrent qu'il y a plus de matière organique en profondeur dans les zones herbacées et donc que cela favorise la dénitrification (Haycock et al., 1993; Hefting et al., 2005).

La dénitrification est souvent considérée comme le principal mécanisme à l'origine du caractère « épurateur » des zones ripariennes (Haycock et Pinay, 1993; Gilliam, 1994; Hefting et al., 2006). Les conditions rencontrées dans ce milieu, c'est-à-dire l'anaérobiose, un taux élevé de matière organique et un faible potentiel d'oxydoréduction sont propices à la dénitrification. La présence de nitrate et de carbone assimilable sont souvent des facteurs contrôlant la dénitrification dans les zones ripariennes (Groffman et al., 1996; Hill et al., 2000).

Mais la dénitrification n'est pas seulement fonction de la présence de carbone ou d'azote, elle est aussi fonction de l'hydrologie du site (Vidon et Hill, 2004), qui rend possible ou non l'établissement de conditions anaérobies. Gold et al. (2001) indiquent que les zones ripariennes où la nappe est proche de la surface du sol sont celles où il y a dénitrification car les zones de surface, riches en matière organique, se retrouvent saturées créant ainsi des conditions favorables à la dénitrification. Certaines études montrent que la dénitrification dans les zones ripariennes peut être plus importante en hiver lorsque le niveau de la nappe est haute (Simmons et al., 1992; Haycock et al., 1993; Correll, 1997), malgré une activité microbienne favorisée par les températures estivales plus élevées.

La dénitrification dépend du temps de résidence, qui doit être assez long pour permettre l'établissement des conditions réductrices (quelques jours) et de la connectivité des flux, qui doit être assez forte pour le renouvellement des nitrate dans les sites dénitrifiants (Durand et al., 2000).

La topographie est donc aussi un élément de l'élimination de l'azote dans les zones ripariennes car elle définit le temps de résidence de l'eau (Burt et al., 2002). Les zones de faibles pentes peuvent

augmenter le temps de contact de l'eau avec le milieu et donc favoriser la dénitrification (Pinay et al., 1995; Dahm et al., 1998; Clément et al., 2002; Vidon et Hill, 2004; Tesoriero et al., 2005). Pour des versants à fortes pentes, le niveau de la nappe est souvent plus profond et donc les conditions moins favorables à la dénitrification (Burt et al., 2002).

Les caractéristiques des zones ripariennes ne sont pas homogènes à l'échelle du bassin versant et la capacité globale d'une zone riparienne à dénitrifier est difficile à évaluer. La diminution des concentrations en nitrate entre l'entrée et la sortie de la zone riparienne peut aussi être due à la dilution des eaux par des eaux souterraines moins chargées en nitrate au sein de la zone riparienne (Altman et Parizek, 1995; Mengis et al., 1999; Puckett et Cowdery, 2002; Spruill, 2004, Ocampo et al., 2006). De plus, si les études sont généralement réalisées à des pas de temps et d'espace assez similaires, c'est-à-dire à l'échelle saisonnière et à large échelle spatiale (versant et petit bassin versant), en revanche, on connaît peu de choses de la variabilité des processus à des pas de temps plus court et leur relation avec les processus de transfert de l'azote : advection, dilution et dispersion (Ocampo et al., 2006). La plupart des études à des échelles spatiales plus petites ne considèrent que les processus biogéochimiques et non les processus de transfert (Cirimo et MacDonnell, 1997).

La plupart des processus de dénitrification ont été mis en évidence dans des zones ripariennes favorables à la dénitrification avec des configurations hydrogéologiques similaires c'est-à-dire une nappe peu profonde située sur un imperméable géologique de moins de 2 m de profondeur (Hill, 1996). Beaucoup moins d'études ont eu lieu dans des zones a priori moins favorables par exemple dans un petit bassin versant où la rivière draine une nappe épaisse fortement concentrée en nitrate (Molénat, 1999) où dans les zones agricoles où les nappes superficielles sont drainées artificiellement.

### **1.3.3. Transformations de l'azote dans le réseau hydrographique de surface**

Le dernier compartiment qui intervient dans la rétention et le transfert de l'azote à l'échelle du bassin versant est le réseau hydrographique de surface. Différents processus peuvent intervenir dans la rétention des nitrates dans les cours d'eau. Les trois principaux processus qui ont été identifiés sont l'absorption par les végétaux aquatiques, la dénitrification et l'immobilisation dans les sédiments (Birgand et al., 2007).

De nombreuses études montrent le rôle des macrophytes dans l'élimination de l'azote des cours d'eaux agricoles. Ce processus peut être le processus principal de rétention de l'azote et peut représenter 40 à 70% de la rétention pendant les périodes d'étiage (Jansson et al., 1994). Le facteur limitant n'est pas en général la présence d'azote ou de phosphore mais plutôt la lumière ou les forts courants d'eau. L'absorption racinaire par les macrophytes a été beaucoup moins étudiée mais la capacité de rétention semble être établie (Ehrlich et Slack, 1969 ; Triska et al., 1989; Isenhardt et Crumpton, 1989 ; Kim et al., 1992 ; House et al., 2001).

Le deuxième facteur d'importance est le stockage de l'azote dans les sédiments. La rétention d'azote par immobilisation peut être importante en été (Svendsen et Kronvang, 1993), mais la matière déposée durant cette période peut disparaître durant les premières crues automnales. De plus, les sédiments accumulés pendant la période de croissance des macrophytes peuvent disparaître lors de la sénescence et la décomposition de ces végétaux (Shultz et al., 2003).

Enfin, la dénitrification est un processus d'élimination par opposition à l'absorption racinaire ou l'immobilisation dans les sédiments qui sont des processus de stockage, souvent temporaire, de l'azote. La dénitrification dans la colonne d'eau est faible et négligeable dans les cours d'eau agricoles bien oxygénés (Garcia-Ruiz et al., 1998; Seitzinger, 1988). La dénitrification dans les biofilms dépend de l'épaisseur et de l'étendue du biofilm (Duff et al., 1984; Sorensen et al., 1988).

Les sédiments sont le principal site de dénitrification (Nielsen, 1992; Jensen et al., 1994). Les nitrates diffusent de la colonne d'eau vers les sédiments. D'après Birgand (2000), il existe une corrélation positive entre la concentration en nitrate dans la colonne d'eau et le taux de dénitrification. La couche superficielle des sédiments est une zone souvent riche en matière organique et pauvre en oxygène (Grimaldi et Chaplot, 2000) ce qui est favorable à la dénitrification. Les valeurs des taux de dissipation trouvées dans la littérature sont très hétérogènes ; elles varient de 15 à 2900 mg N/m<sup>2</sup>/jour. Cependant, la majorité des valeurs sont comprises entre 50 et 800 mg N/m<sup>2</sup>/jour dans les fossés agricoles.

L'importance de la dénitrification benthique et celle de la dénitrification riparienne varient en fonction du bassin versant. Dans le bassin de la Seine, Billen et Garnier (1999) ont estimé que la dénitrification riparienne explique les 2/3 de l'élimination d'azote tandis que la dénitrification benthique ne représente qu'un tiers de l'azote éliminé. Des études réalisées dans d'autres grands bassins versants montrent que la rétention « in-stream » peut représenter une part importante voire majoritaire de la rétention globale (Birgand et al., 2007). Dans tous les cas, à l'échelle du bassin versant, les deux processus de dénitrification, in-stream et riparien, jouent un rôle significatif dans le bilan d'azote.

#### **1.3.4. Influence du réseau de drainage sur les processus de transfert et de rétention de l'azote à l'échelle du bassin versant**

L'impact du drainage sur les exportations d'azote à l'échelle du bassin versant agricole drainé a fait l'objet de plusieurs études comparant les concentrations en nitrate en différents points du bassin versant, d'amont en aval, de la sortie des réseaux de drains, jusqu'à l'exutoire. L'objectif des premières études était d'estimer l'influence de différentes pratiques agricoles ou de différentes conditions climatiques (Mitchell et al., 2000; Thomas et al., 1992; Keeney et DeLuca, 1993; David et al., 1997) et non de comparer les exportations aux différentes échelles spatiales. Le stock d'azote dans

les sols et les conditions climatiques sont les deux principaux facteurs de variations des exportations à l'exutoire d'un bassin versant drainé à dominante agricole tout comme ils le sont à l'échelle de la parcelle drainée (David et al., 1997).

Il apparaît tout de même que si les pratiques agricoles sont homogènes sur l'ensemble du bassin versant, si aucune pollution urbaine n'a lieu en aval, les concentrations en nitrate diminuent d'amont en aval sur le bassin versant (Tomer et al., 2003; Dolezal et Kvitek, 2004; Tiemeyer et al., 2006). Les auteurs de ces études plus récentes expliquent que cette diminution peut être due à des apports souterrains moins concentrés, à différentes occupations du sol, à des processus de rétention de l'azote, sans répondre à la question particulière des processus de rétention. Pour déterminer si ceux-ci sont à l'origine de la baisse des concentrations, une caractérisation et une quantification de la dénitrification est nécessaire (Dolezal et Kvitek, 2004).

Le deuxième point à noter est que même si les concentrations diminuent d'amont en aval du bassin versant, la dynamique reste la même de la sortie du drain à l'exutoire du bassin versant. Sur des petits bassins versants agricoles d'une surface allant jusqu'à plus de 480 km<sup>2</sup> et drainé à au moins 48 %, la dynamique saisonnière du drainage entraîne une dynamique saisonnière des écoulements et des concentrations en nitrate. Les périodes de fortes concentrations en nitrate à l'échelle du bassin versant correspondent aux périodes de drainage. De plus, une relation positive globale est observée aux différentes échelles spatiales suivies (Tomer et al., 2003; Dolezal et Kvitek, 2004; Tiemeyer et al., 2006). Tomer et al. (2003) montrent que les concentrations moyennes saisonnières suivent la même évolution à l'échelle de la parcelle et à celle du bassin versant. Si la concentration moyenne saisonnière est forte à l'échelle de la parcelle, elle le sera aussi à l'échelle du bassin versant.

En ce qui concerne les flux spécifiques (par unité de surface) de nitrate, ils diminuent eux aussi d'amont en aval du bassin versant si aucune pollution diffuse ou ponctuelle supplémentaire n'apparaît en augmentant l'échelle considérée (David et al., 1997; Mitchell et al., 2000; Tomer et al., 2003; Dolezal et Kvitek, 2004; Tiemeyer et al., 2006). Dans le cas de bassins versants emboîtés ayant des occupations du sol très différentes et des pratiques agricoles très variables, cette tendance peut ne pas exister ou bien même être inversée (Stutter et al., 2008).

Il n'a que lors d'épisodes pluvieux exceptionnellement forts qu'une partie de l'eau peut ruisseler jusqu'à l'exutoire du bassin et cela peut engendrer des flux spécifiques de nitrate plus importants en ce point du bassin qu'en un point amont (Tomer et al., 2003).

Les relations entre les flux d'azote et les flux d'eau sont moins évidentes. Dans la majorité des cas, plus les écoulements sont importants plus les exportations d'azote sont fortes à l'échelle du groupement de parcelles et à celle du bassin versant (Tomer et al., 2003 ; Tiemeyer et al., 2006). Les flux de nitrate augmentent avec les écoulements à toutes les échelles spatiales mais plus l'échelle considérée est grande, plus les flux de nitrate augmentent lors de forts débits (Tomer et al., 2003 ; Tiemeyer et al., 2006).

### 1.3.5. Conclusion

Dans les bassins versants classiques, sans drainage artificiel, des zones amont que sont les parcelles agricoles jusqu'aux zones aval que sont les cours d'eau, la rétention de l'azote est largement mise en évidence dans les systèmes d'interface que sont les zones ripariennes et les sédiments des cours d'eau. Le processus biologique de dénitrification apparaît comme étant le processus majeur d'élimination de l'azote dans le paysage.

De nombreuses conditions sont requises pour que ce processus de dénitrification ait lieu au cours du transfert de l'azote dans le bassin versant dans les zones transversales d'interface. Les processus hydrologiques qui connectent les différents compartiments apparaissent comme des facteurs essentiels de la rétention de l'azote à l'échelle du bassin versant. En effet, le passage de l'azote dans les zones potentiellement « épuratrices » ainsi qu'un temps de résidence assez long de l'azote dans ces mêmes zones sont des conditions requises pour qu'il y ait dénitrification. **C'est donc l'équilibre entre les processus hydrologiques de transfert de l'azote et les processus de rétention de l'azote qui définit les exportations en azote à l'exutoire des bassins versants.**

**En modifiant les chemins de l'eau, en modifiant les connexions entre les différents compartiments impliqués dans le transfert de l'azote à l'échelle du bassin versant (Figure 1-7), le drainage modifie l'équilibre entre les processus hydrologiques de transfert de l'azote et les processus de rétention de l'azote.** Les processus de rétention de l'azote n'ayant pour le moment pas été caractérisés et quantifiés à l'échelle du bassin versant agricole drainé, **l'enjeu de ce travail est donc de mieux comprendre le transfert de l'azote dans les zones agricoles drainées, de déterminer à quelles échelles spatiales l'élimination de l'azote a lieu dans ce contexte, de quantifier cette élimination et de déterminer quels sont les processus impliqués.**

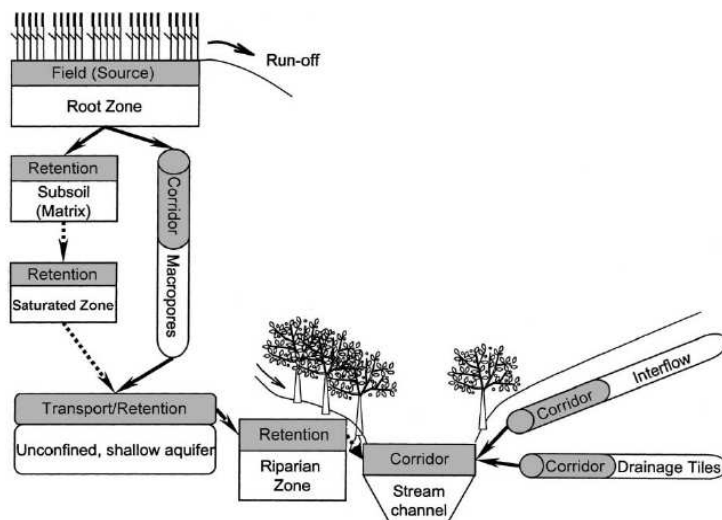


Figure 1-7 : Représentation schématique des compartiments de transfert et rétention de l'azote, d'après Haag et Koppenjohan (2000).

## 1.4. DIFFERENTES APPROCHES ET METHODOLOGIES UTILISEES DANS LA LITTERATURE

Diverses approches ont été utilisées dans la littérature pour caractériser et quantifier des processus de rétention de l'azote selon l'objectif et l'échelle considérés. Quelques aspects des principales méthodes sont présentés dans ce paragraphe suivant afin de justifier la méthodologie adoptée.

### 1.4.1. Les bilans azotés

A l'échelle de la parcelle ou à celle du bassin versant, l'estimation du processus de dénitrification est souvent réalisée à partir d'un bilan d'azote en attribuant le défaut de bilan aux pertes gazeuses d'azote (dénitrification et volatilisation).

Cette méthode s'appuie sur l'hypothèse d'un régime permanent où la différence entre entrées et sorties constitue les pertes. La taille des différents réservoirs d'azote (plantes, matière organique du sol, aquifères) est considérée comme constante dans le temps ce qui n'est pas toujours exact suivant le pas de temps considéré. Pour éviter le maximum d'erreur, les bilans azotés sont en général calculés entre 2 moments où les tailles des différents réservoirs seront les plus proches possibles. En parcelle agricole comme sur l'ensemble du bassin versant, c'est l'échelle annuelle qui est donc utilisée du fait des processus hydrologiques et des pratiques agronomiques qui ont, eux aussi, un cycle annuel. A l'échelle saisonnière ou à un pas de temps plus fin, la taille des réservoirs d'azote, notamment le réservoir plantes, est variable. A l'échelle de l'année, la variation est moindre (Groffman et al., 2006) même si certains stock d'azote varient à l'échelle interannuelle, comme par exemple le stock d'azote dans les aquifères où la quantité de matière organique dans les sols.

La méthode des bilans est donc peu précise et dépend beaucoup du pas de temps de calcul choisi mais donne tout de même un ordre de grandeur. De plus, cette méthode est utilisable à toutes les échelles spatiales : la parcelle, la zone riparienne, les cours d'eau, le bassin versant.

### 1.4.2. Mesure de la dénitrification dans les sols

Une autre façon de quantifier la dénitrification dans les sols (sols cultivés, sols forestiers, zones ripariennes) est de mesurer de façon directe ou indirecte le processus.

- **Mesures des dégagements gazeux**

La dénitrification peut être mesurée par blocage à l'acétylène et mesure du  $N_2O$  produit. L'acétylène inhibe la réduction du  $N_2O$  en  $N_2$  (Balderstone et al., 1976; Yoshinari et Knowles, 1976). De cette façon, le  $N_2O$  est l'unique produit final de la dénitrification. L'accroissement de ce gaz est

plus facilement quantifiable que le celui du  $N_2$ , compte tenu de sa faible teneur naturelle dans l'atmosphère et de la sensibilité de sa détection (chromatographie en phase gazeuse). Cette méthode s'applique sur des carottes de sol placées dans une boîte hermétique sous atmosphère d'acétylène (Burton et Beauchamp, 1984; Ryden et al., 1987; Tiedje et al., 1989). Il existe aussi des systèmes de re-circulation des gaz qui assure le passage de l'acétylène au cœur de la carotte de sol (Parkin et al., 1984 ; Tiedje et al., 1989) et permettent de mesurer en continu les flux de  $N_2O$ .

Le dégagement de  $N_2O$  peut aussi être mesuré in-situ. Cette méthode consiste à injecter de l'acétylène dans le sol et à suivre les teneurs en  $N_2O$  dans le sol grâce à une diode laser (Warland et Thurtel, 2000). Les mesures directes de la production de  $N_2$  existent aussi, in-situ ou en laboratoire, par incubation sous une atmosphère d'argon ou d'hélium pauvre en  $N_2$  (Scholefield et al., 1997a et b). Bien souvent la reproductibilité et la simplicité de mise en œuvre sont des arguments en faveur des mesures en laboratoire (Well et al., 2003, cité par Oehler, 2006).

Ces mesures directes de la dénitrification posent le problème de la représentativité des échantillons de sol incubé par rapport à l'ensemble de la surface étudiée. Il faut adapter le nombre de mesures à l'hétérogénéité des sols étudiées ainsi qu'à la taille de la zone étudiée.

- **Le marquage isotopique**

Avant la découverte de l'effet inhibant de l'acétylène, des méthodes de marquage isotopique furent mises au point. La plus utilisée est celle de l'utilisation des nitrates enrichis en  $^{15}N$ . Ces nitrates sont introduits dans le milieu et l'évolution du  $^{15}N$  des gaz  $N_2$  et  $N_2O$  dégagés sont suivis (Stevens et Laughlin, 1998). Cette méthode est précise par rapport à la méthode des bilans et aussi précise voire plus précise que celle du blocage à l'acétylène. Malgré tout, ces analyses sont coûteuses et l'ajout d'un matériel marqué modifie le milieu (Duxbury et al., 1986). Si celui-ci était limitant en nitrates alors l'ajout de substrat peut entraîner une augmentation de la dénitrification et donc une sur-estimation du processus.

### **1.4.3. Mesure de la dénitrification dans les aquifères**

Comme indiqué dans le paragraphe 1.3.1.2., la dénitrification dans les aquifères est surtout mise en évidence par un suivi des concentrations en nitrate accompagné par des mesures indiquant si le milieu est favorable ou non à la dénitrification en termes de potentiel redox (milieu réduit) et de teneur en  $O_2$  (teneur faible). Une diminution des concentrations en nitrate accompagnée d'une augmentation des concentrations en sulfate met en évidence une dénitrification autotrophe (Stumm et Morgan, 1981; Mariotti, 1986; Rödelsperger, 1989; Pauwels et al., 2000).

#### 1.4.4. Mesure de la dénitrification benthique en rivière

Il existe trois grands types de techniques utilisées pour estimer la dénitrification benthique dans les cours d'eau (méthodes synthétisées et revues dans Birgand et al., 2007).

La méthode la plus employée et reportée dans la littérature consiste à prélever des carottes de sédiment non remanié et de suivre au cours du temps la baisse des concentrations en nitrate dans l'eau que l'on fait recirculer au dessus des sédiments. La plupart des carottes ainsi prélevées ont un diamètre de moins de 10 cm.

Pour s'affranchir des problèmes associés à cette méthode (petite surface, transport, conditions différentes de celles in situ), une deuxième méthode consiste en la pose d'une cloche lestée sur le fond de la rivière. La mesure de la teneur en oxygène dans l'enceinte de la cloche, et le prélèvement régulier à l'aide d'une seringue d'échantillons pour le dosage des nitrates, au cours d'une incubation de quelques heures permet de déterminer le flux de nitrates consommé par dénitrification dans les sédiments (Billen et al., 1989). Une plus grande représentativité spatiale est ainsi obtenue et qui plus est dans les conditions in situ.

La troisième grande famille des méthodes disponibles inclut toutes les méthodes d'établissement de bilans de masse à l'échelle de biefs ou tronçons de cours d'eau. Toute la variabilité spatiale est ainsi prise en compte.

Globalement néanmoins, Birgand et al. (2007) ont montré que les deux premières méthodes avaient tendance à sous-estimer les taux de dénitrification par rapport à la troisième. Ceci semble être dû au fait que les deux premières méthodes ont tendance à mesurer la dénitrification associée à la diffusion des nitrates dans les sédiments alors qu'il semble qu'en réalité le transport par convection de l'eau et des nitrates dans les sédiments jouent un rôle majeur dans la dénitrification benthique.

Les résultats de la méthode de la chambre benthique ont été utilisés car ils étaient disponibles en un point de la zone d'étude. Les valeurs généralement observées dans les cours d'eau agricoles ont néanmoins été prises en compte comme autre source de données.

#### 1.4.5. Mesure de la composition isotopique des nitrates

La composition isotopique des éléments présents dans l'environnement (azote, oxygène, etc...) résulte d'une part de leur origine et d'autre part des modifications apportées à cette composition lors des processus de transformation qu'ils subissent. L'examen de la composition isotopique permet donc d'avoir accès à un signal intégrateur des origines et des processus subis par un élément donné. Il permet de mieux comprendre le fonctionnement des systèmes naturels.



Le rapport isotopique R d'un échantillon exprime la proportion d'isotope lourd par rapport à l'isotope léger d'un élément; pour l'azote :

$$R = \left[ \frac{^{15}\text{N} \cdot ^{14}\text{N}}{^{14}\text{N} \cdot ^{14}\text{N}} \right] \approx \frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} \quad (2)$$

La composition isotopique  $\delta$ (‰) est la différence relative en pour mille entre le rapport isotopique d'un échantillon et celui d'un étalon :

$$\delta_{\text{échantillon } n} \left( \frac{\text{‰}}{100} \right) = \left( \frac{R_{\text{échantillon } n} - R_{\text{étalon}}}{R_{\text{étalon}}} \right) \times 1000 \quad (3)$$

L'étalon de référence international pour les mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  est l'azote atmosphérique (Mariotti, 1983) pour lequel  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N} = 3,613 \cdot 10^{-3}$  et  $\delta^{15}\text{N} = 0$ .

Lors des réactions de transformation des composés de l'azote, la différence de réactivité entre l'isotope léger et l'isotope lourd de chaque élément ( $^{14}\text{N}$  et  $^{15}\text{N}$  pour l'azote) engendre un fractionnement isotopique. Les liaisons entre les éléments isotopiquement légers se rompent légèrement plus vite que les liaisons établies avec un élément isotopiquement lourd. Le fractionnement isotopique d'une réaction Substrat  $\rightarrow$  Produit,  $\alpha$ , est défini par le rapport des constantes de vitesse K de cette réaction pour les deux espèces isotopiques :

$$\alpha = \frac{k^{15}\text{N}}{k^{14}\text{N}} \quad (4)$$

Un facteur d'enrichissement isotopique de la réaction,  $\epsilon$ , est aussi défini par la relation :

$$\epsilon = 1000(\alpha - 1) \quad (5)$$

Le  $\delta^{15}\text{N}$  des nitrates, aussi bien dans les sols que dans les systèmes hydriques dépend non seulement des sources dont ils proviennent, mais également des processus de transformations subis lors de leur transfert dans le bassin versant. Sur la Figure 1-8, sont présentés les  $\delta^{15}\text{N}$  des différentes sources de nitrates.

- **Les sources atmosphériques**

Le  $\delta^{15}\text{N}$  de l'azote des pluies peut varier de -10 to +12‰ (Kendall, 1998). Le  $\delta^{15}\text{N}$  de l'azote des pluies dépend de la saison, des conditions météorologiques, du rapport  $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ , de la proximité par rapport aux sources de pollution, de la distance à l'océan (Hübner, 1986). Cependant, la plus grande partie est voisine de 0‰.

- **Les fertilisants**

Les fertilisants minéraux synthétiques ont un  $\delta^{15}\text{N}$  correspondant à leur origine atmosphérique ( $0 \pm 4$ ‰). Les valeurs moyennes sont pour l'urée  $+0.18 \pm 1.27$ ‰;  $\text{NH}_4^+ = -0.91 \pm 1.88$ ‰;  $\text{NO}_3^- = +2.75 \pm 0.76$ ‰ (Hübner, 1986). Mariotti et Letolle (1977) ont fait une série de mesures sur différents fertilisants du bassin parisien. Le  $\delta^{15}\text{N}$  des nitrates est en moyenne de 2,4‰ avec un écart type de 2,1 pour 12 mesures et le  $\delta^{15}\text{N}$  de l'ammonium est en moyenne de 0,07‰ avec un écart type de 1,5 pour 12 mesures.

Les fertilisants organiques ont des origines très diverses et donc une gamme de  $\delta^{15}\text{N}$  plus étendue (entre +2 et +30‰) (Kendall, 1998).

Le  $\delta^{15}\text{N}$  des nitrates dans les sols dépend non seulement de ces différents pôles d'origine mais aussi de certains processus du cycle de l'azote qui sont reconnus pour générer un fractionnement isotopique. Dans les paragraphes suivants sont présentés les fractionnements isotopiques respectifs des principaux processus du cycle de l'azote.

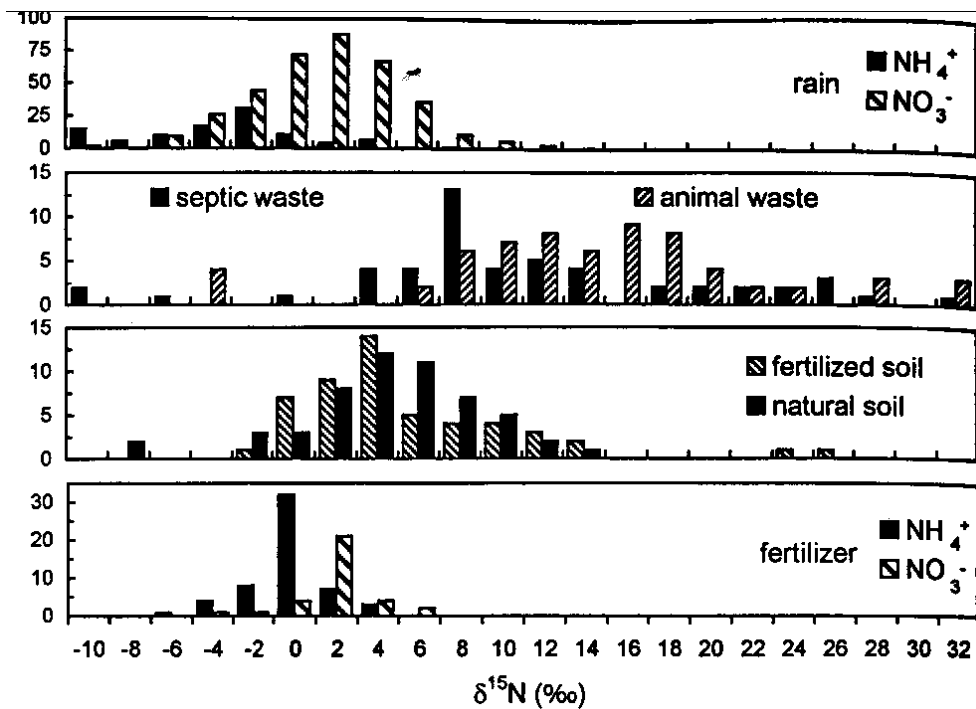


Figure 1-8 :  $\delta^{15}\text{N}$  de l'azote en fonction de ces origines, synthèse de Kendall (1998)

- **Le prélèvement et l'assimilation par les végétaux**

Certaines études montrent que le fractionnement isotopique lors de l'absorption racinaire est négligeable quand les quantités d'azote disponibles sont faibles (Nadelhoffer et Fry, 1994; Högberg, 1997; Dawson et al., 2002). Mais, dans le cas de concentrations en azote élevées, les plantes absorbent préférentiellement l'isotope léger  $^{14}\text{N}$  ce qui peut induire un enrichissement de l'azote minéral restant dans la solution du sol de quelques ‰ (de 1.3 à 3‰) par rapport aux plantes. Les études utilisant les nitrates comme seule source d'azote montrent que les concentrations en nitrate ont peu d'effet sur le  $\delta^{15}\text{N}$  des plantes, excepté en cas de très fortes concentrations (500 mg/l) (Mariotti et al., 1982; Evans et al., 1996; Högberg, 1997; Yoneyama et al., 2001). En conclusion, un fractionnement isotopique pourrait se produire lorsque l'azote disponible dans la solution est supérieur au besoin de la plante (Högberg, 1997), mais reste le plus souvent limité.

- **La fixation d' azote atmosphérique**

La fixation du  $\text{N}_2$  atmosphérique produit de la matière organique ayant un  $\delta^{15}\text{N}$  proche de 0‰. Une revue de Fogel and Cifuentes (1993) indique que les fractionnements mesurés sont compris entre -3 et +1‰.

- **L'ammonification**

La production d'ammonium à partir de la transformation de la matière organique ne s'accompagne que d'un fractionnement isotopique limité voire nul (Mariotti, 1982; Kendall, 1998).

- **La volatilisation de l'azote ammoniacal**

Au cours de la volatilisation, l'ammonium,  $\text{NH}_4^+$  est transformé en  $\text{NH}_3$ . Ce processus, pH dépendant, génère un fractionnement isotopique significatif, fonction de la concentration en azote du substrat et une action de la vitesse de volatilisation est probable (Mariotti, 1982).

Ce processus engendre un facteur d'enrichissement isotopique ( $\epsilon$ ) qui a été évalué autour de -20‰ (Letolle, 1980; Mariotti, 1982; Cravotta, 1997; Sebiló, 2003).

- **La nitrification**

La nitrification est composée de deux réactions d'oxydation, la nitrosation et la nitratisation. La première étape de nitrosation est réalisée par les bactéries nitrosantes oxydant le substrat de la réaction l'ammonium en nitrite ( $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^-$ ); la deuxième étape de nitratisation est réalisée par les bactéries nitrifiantes, oxydant l'ion nitrite en nitrate ( $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ ). La nitrosation est l'étape limitante dans le processus de nitrification et favorise toujours l'apparition de  $\text{NO}_2^-$  appauvris en  $^{15}\text{N}$ . Mariotti (1983) estime l'enrichissement isotopique entre -28‰ et -12‰. Le  $\text{NO}_2^-$  appauvris en  $^{15}\text{N}$  est ensuite transformé en nitrate qui est donc lui aussi appauvri en  $^{15}\text{N}$ .

- **La dénitrification**

Diverses études ont montré que le fractionnement isotopique total engendré par la dénitrification est caractérisé par un fractionnement isotopique significatif allant de -33‰ à -11‰ (Mariotti, 1982, 1983, 1994; Böttcher et al., 1990; Sebilo, 2003).

Associée au suivi des concentrations en nitrate, la mesure du  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  permet de caractériser le processus de dénitrification hétérotrophe dans les eaux. La rupture de la liaison N-O est très légèrement plus rapide avec les isotopes légers ( $^{14}\text{N-NO}_3^-$ ) qu'avec les isotopes lourds ce qui engendre un enrichissement en  $^{15}\text{N}$  des nitrates résiduels (Mariotti, 1982, 1983, 1994; Olleros, 1983; Amberger et Schmidt, 1987; Böttcher et al., 1990; Voerkelius et Schmidt, 1990; Kendall, 1998; Sebilo et al., 2001; Sebilo, 2003). Une diminution des concentrations en nitrate accompagnée d'un enrichissement en  $^{15}\text{N}$  des nitrates est donc caractéristique d'une dénitrification. Cette méthode a souvent été utilisée pour caractériser le processus de dénitrification (Mariotti, 1982; Hübner, 1986; Kellman et Hillaire-Marcel, 1998; Mayer et al., 2002; Sebilo et al., 2003; Kellman, 2004, 2005; Sebilo et al., 2006).

#### **1.4.6. Modélisation**

Il existe ensuite différents outils de modélisation. Modéliser la qualité de l'eau implique nécessairement de simplifier et de conceptualiser la multitude de processus physiques, chimiques et biologiques qui existent dans la nature. Pour chaque modèle, on s'attache donc en général à caractériser un fonctionnement de façon conceptuelle, en utilisant des équations que l'on peut paramétrer, et ceci pour une échelle de travail considérée.

Certains modèles sont dits « globaux », c'est-à-dire qu'ils considèrent le bassin versant dans son ensemble. Les équations et les paramètres utilisés sont inspirés de l'observation du fonctionnement hydrologique à l'échelle du bassin versant, mais n'ont pas de représentation physique propre. Les paramètres sont calés à partir d'observations existantes en général, et la structure du modèle ne change pas nécessairement en fonction de l'échelle de travail.

Les modèles globaux semblent donner des résultats très satisfaisants pour simuler les quantités d'eau circulant à l'exutoire des bassins versants. Leur structure ne permet pas néanmoins de prédire ou de simuler l'impact de telle ou telle utilisation du sol, ou l'évolution de cette utilisation, sur la qualité de l'eau. Pourtant, il est généralement admis, et c'est un des objectifs de cette thèse, que c'est bien la répartition spatiale de certains éléments clés du paysages qui explique certaines tendances ou observations sur la qualité de l'eau dans les bassins versants.

Seuls les modèles dits à « base physique » tentent de prendre en compte la variabilité spatiale des processus. La prise en compte de la spatialisation d'un nombre important de processus a un prix : les résultats de simulation des débits, des concentrations et des flux des polluants considérés sont en général moins bons que ceux obtenus avec les modèles globaux sur les débits. Néanmoins, ils

permettent d'identifier l'impact d'un processus particulier, de façon absolue parfois et toujours de façon relative aux autres processus.

Le choix du modèle s'est donc fait avec l'objectif de modéliser de façon mécaniste les processus de transformations de l'azote à l'échelle spatiale voulue et notamment les processus de rétention. Le choix des modèles a aussi été guidé par le besoin de limiter à un nombre raisonnable les données d'entrée et les paramètres à renseigner.

- **A l'échelle de la parcelle**

Plusieurs modèles simulent le cycle de l'azote dans le sol. Ce sont en général des modèles qui couplent un module hydrologique et un module biogéochimique ou agronomique simulant le cycle de l'azote dans le sol.

Le modèle STICS (Brisson et al., 1998; 2002) est un modèle agronomique qui permet de définir l'impact des pratiques culturales sur le lessivage de l'azote ou des pesticides. Le modèle STICS réalise un bilan d'azote, de carbone et d'eau entre la plante, le sol et l'atmosphère. Il prend en compte un cycle de l'azote complet, les différents processus de transformation de l'azote et notamment la dénitrification. Il existe une version de STICS prenant en compte le drainage (Tournebize et al., 2004) mais il n'est encore que peu validé aujourd'hui. D'autres modèles calculent le transport vertical de l'eau et des nutriments dans le profil de sol mais ne calculent pas les processus de transformation de l'azote. C'est le cas des modèles GLEAMS (Knisel, 1993), LEACHN (Hutson et Wagenet, 1991) ou RZWQM (USDA-ARS, 1992).

Le modèle Drainmod-N II (Youssef et al., 2005) est à la base un modèle hydrologique auquel un module biogéochimique représentant les cycles de l'azote et du carbone a été couplé. Le module hydrologique est un module 2D spécifique de l'hydrologie des zones drainées (Skaggs et Gilliam, 1981). L'objectif de ce modèle est de calculer les flux d'azote exportés par les sols drainés.

Drainmod-N II n'est pas un modèle agronomique et des variables telles que l'indice foliaire ne sont pas calculées alors qu'ils le sont par des modèles agronomiques. Par contre, Drainmod-N II modélise les flux d'eau et aussi les flux d'azote exportés dans le cas spécifique des parcelles drainées tout en décrivant de façon complète et physique le cycle de l'azote dans le sol tout comme les modèles agronomiques. Des versions plus récentes des modèles GLEAMS (Reyes et al., 1994) et RZWQM (Singh et Kanwar, 1995a et b) permettent de prendre en compte le réseau de drainage et de simuler les flux d'azote à la sortie des drains par modification des modules hydrologiques.

- **A l'échelle du bassin versant**

Différents types de modèles permettent de modéliser les flux d'azote à l'échelle des bassins versants. Les modèles mécanistes sont généralement des modèles hydrologiques validés auxquels un modèle biogéochimique est couplé comme le modèle DRAINMOD-N II à l'échelle de la parcelle. Le modèle MIKE-SHE (El-Nasr et al., 2005), le modèle SHETRAN (Ewen, 1995), le modèle POWER

(Haverkamp, 2002) font partie de ces modèles. Ces modèles nécessitent la détermination d'un grand nombre de paramètres et de données d'entrée. Ce sont des modèles spatialisés où l'espace est discrétisé en volumes élémentaires fins. Les limites de cette discrétisation sont liées à l'extrapolation de processus connus à l'échelle locale sur des petits volumes à des échelles plus grandes (Beven, 1993). En effet, la validité des équations et des paramètres n'est pas immédiate en augmentant l'échelle considérée, et la nature des interactions entre les processus peut être différente suivant l'échelle spatiale étudiée.

Des modèles plus conceptuels permettent de pallier ces difficultés. Ils sont moins performants dans un objectif de prédiction mais permettent de déterminer quels sont les processus dominants de transfert et de transformation de l'azote à l'échelle pour laquelle ils ont été développés. Ils sont nombreux calculant les concentrations en nitrate et les flux d'azote à l'exutoire des bassins versants : le modèle SWAT (Arnold et al., 1998; Neitsch et al., 2002), le modèle TNT2 (Topography-based Nitrogen Transfer and Transformations) (Beaujouan et al., 2002), le modèle SENEQUE (Ruelland et Billen, 2003), pour n'en citer que quelques-uns.

Le modèle SWAT extrapole le modèle agronomique GLEAMS à plus large échelle, c'est-à-dire non plus à l'échelle de la parcelle mais à celle d'une HRU (Hydrologic Reponse Unit) homogène en terme de pente, de type de sol et d'occupation du sol. Ces HRU ne sont pas forcément spatialement continus mais le modèle agrège leurs flux par sous-bassins.

Le modèle TNT2, tout comme le modèle SWAT, est composé de 2 modèles couplés : le modèle TNT qui est un modèle hydrologique distribué (discrétisation spatiale) et un modèle agronomique STICS. Le modèle TNT2 s'applique à des zones exclusivement agricoles.

Le modèle SENEQUE décrit de façon physique les processus de transformations de l'azote à l'interface entre la colonne d'eau et les sédiments dans les cours d'eau tandis que les processus en amont du cours d'eau dans le bassin versant sont représentés de façon conceptuelle. Il correspond à l'intégration du modèle RIVERSTRAHLER (Billen et al., 1994; Garnier et al., 1995) au sein d'une interface SIG qui lui confère une résolution spatiale beaucoup plus grande. RIVERSTRAHLER est composé d'un modèle hydrologique du réseau hydrographique, HYDROSTRAHLER, couplé au modèle RIVE, modèle simulant les processus biogéochimiques en rivière. SENEQUE prend en compte la rétention riparienne grâce à des coefficients de transferts entre les eaux superficielles et souterraines provenant des versants et les cours d'eau. Les apports diffus représentent la condition limite amont du modèle : la composition de deux composantes (superficielle et phréatique) du débit en provenance du bassin versant doit être connue en terme de concentrations en nitrates pour chaque sous-bassin.

## 1.5. DEMARCHE ADOPTEE

Nous nous intéressons dans cette étude à des zones agricoles à sols engorgés et drainés artificiellement. Nous avons étudié une zone d'agriculture céréalière intensive équipée d'un drainage de sub-surface par tuyaux enterrés comme c'est le cas le plus fréquent en France. Le choix a été de réaliser un suivi expérimental à différentes échelles spatiales sur un petit bassin versant agricole le plus représentatif possible. Un suivi des débits et des concentrations en nitrate de la sortie d'une parcelle drainée jusqu'à l'exutoire du bassin versant en passant par différentes échelles spatiales intermédiaires est à la base de cette étude avant tout expérimentale.

Différentes questions ressortent de la synthèse bibliographique précédente et des différentes méthodes connues pour pouvoir y répondre. Voici détaillées les deux parties de ce travail de thèse :

### **Partie 1 : A quelle échelle spatiale a lieu la rétention dans un bassin versant drainé ?**

La première partie de cette étude s'appuie sur un suivi des débits et de la qualité de l'eau sur une série de sous-bassins emboîtés. Le suivi des débits et des concentrations en azote minéral à des pas de temps très fins (horaire et journalier respectivement) permettent de réaliser des bilans d'eau et d'azote aux différentes échelles et donc de détecter une éventuelle rétention d'azote sur la série de sous-bassins emboîtés.

Un suivi de la composition isotopique des nitrates ( $\delta^{15}\text{N}$ ) aux exutoires des sous-bassins a aussi été réalisé. Ces données croisées avec les mesures de concentrations en nitrate ont pour objectif de déterminer l'origine et les transformations, notamment le processus de dénitrification, subies par les nitrates d'amont en aval du bassin versant.

Enfin, la mise en œuvre du modèle SENEQUE (Ruelland et Billen, 2003) à l'échelle des différents sous-bassins a permis de quantifier la rétention benthique et d'estimer la rétention souterraine aux différentes échelles spatiales.

### **Partie 2 : Quelle dénitrification dans les sols drainés ?**

Pour préciser cette rétention souterraine, une étude du processus de dénitrification dans les sols drainés a été réalisée. Très peu d'études se sont intéressées à la quantification du processus de dénitrification dans les sols drainés. Même si le drainage semble diminuer le processus de dénitrification dans les sols, il est essentiel de quantifier la dénitrification à l'échelle de la parcelle drainée pour déterminer quelle part de la rétention globale à l'échelle du bassin versant elle représente.

Tout d'abord, un suivi des débits et des concentrations en nitrate à l'exutoire d'une parcelle drainée et à l'exutoire d'un groupement de parcelles drainées, a été réalisé avec pour objectif de suivre les flux d'azote exportés et d'élaborer un bilan d'azote à l'échelle de la parcelle drainée.

Deuxièmement, la mesure du  $\delta^{15}\text{N}$  de l'azote organique du sol, des nitrates dans la solution du sol et des sources externes d'azote (Pluies, fertilisants) a été effectuée afin de caractériser le processus de dénitrification.

Enfin, une quantification des différents processus de transformations de l'azote dans le sol a été réalisée grâce au modèle DRAINMOD-N II (Youssef et al., 2005) et à des mesures directes sur le terrain.

Le site d'étude ainsi que les différentes méthodes utilisées sont présentées plus en détail dans le chapitre suivant.





# Chapitre 2

## MATERIELS ET METHODES

## 2.1. LE SITE EXPERIMENTAL

*Le bassin de l'Orgeval est un bassin expérimental instrumenté par le CEMAGREF depuis 1962 pour le suivi des débits de surface en différents points du bassin. Les premières mesures de la qualité de l'eau datent de 1975 (suivi des concentrations en azote minéral).*

*Le bassin versant agricole de l'Orgeval, est un bassin versant artificiellement drainé ( 90 % de la SAU drainée). Il constitue donc un espace représentatif des zones drainées en France. L'usage du sol est essentiellement à vocation agricole avec une agriculture intensive céréalière (82 % de zones agricoles vs 17 % de forêt). De plus, il est, depuis 2005, un site atelier du projet ORACLE (Observatoire de Recherche sur les bassins versants ruraux Aménagés pour les Crues et Les Etiages). Ce projet continue depuis novembre 2007 sous forme d'un Groupement d'Intérêt Scientifique (GIS-ORACLE) faisant intervenir plusieurs partenaires scientifiques qui travaillent sur les transferts d'eau et de polluants (Azote, Pesticides), sur la prévision des risques et la modélisation des écoulements, et enfin sur les stratégies de mesures et le mode de représentation des systèmes. Le bassin versant de l'Orgeval est également une zone d'étude dans le cadre du Programme PIREN Seine comme zone référence des zones agricoles drainées dans le bassin de la Seine.*

*Il est nécessaire d'établir tout d'abord une description précise de ce site d'étude. En effet, les interactions nappe-rivière sont définies par le contexte géologique et la qualité de l'eau est conditionnée par la composition du sol et du sous-sol.*

### 2.1.1. Situation géographique

Le bassin de l'Orgeval se trouve en Seine et Marne (77), au Nord de la région de la Brie, à l'Est de Paris. Il recouvre une superficie de 104 km<sup>2</sup>. La Brie est une région naturelle du bassin parisien qui forme un plateau, limité au Nord par la Marne, à l'Ouest et au Sud par la Seine et à l'Est par la cuesta d'Ile de France (passage brusque des formations tertiaires à la craie du secondaire). Le bassin versant de l'Orgeval est un sous-bassin du bassin du Grand Morin, lui-même situé dans le bassin de la Seine. Il est situé entre 3°00 et 3°15 de longitude Est, et entre 48°47 et 48°55 de latitude Nord (Figure 2-1).

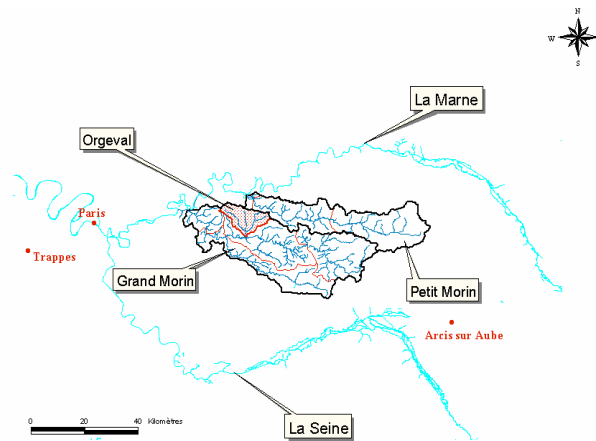


Figure 2-1 : Situation géographique du bassin de l’Orgeval dans le bassin de la Seine

Le plateau est l’élément majeur du bassin versant de l’Orgeval. Les altitudes du plateau varient peu, diminuant légèrement du Nord vers le Sud. Au Nord du bassin l’altitude varie de 180 à 160 m, excepté la butte de Doue, au centre du plateau, qui culmine à 186 m. Dans la partie Sud du plateau, les altitudes sont aux environs de 140 m. Le plateau est entaillé par de petites vallées d’axe Nord-Sud. L’exutoire du bassin versant est situé à 76 m d’altitude.

### 2.1.2. Hydrographie

Le bassin versant de l’Orgeval est l’unité hydrologique drainée par le ru du même nom (Figure 2-2). Ce dernier est un affluent secondaire de la Marne. Il se jette en rive droite du Grand Morin, à 2 km en amont de Coulommiers. Cet émissaire de 1,7 km est issu de la réunion de deux rus principaux : le ru du Rognon situé à l’ouest, d’une longueur de 15,6 km, et le ru des Avenelles, d’une longueur de 11,2 km.



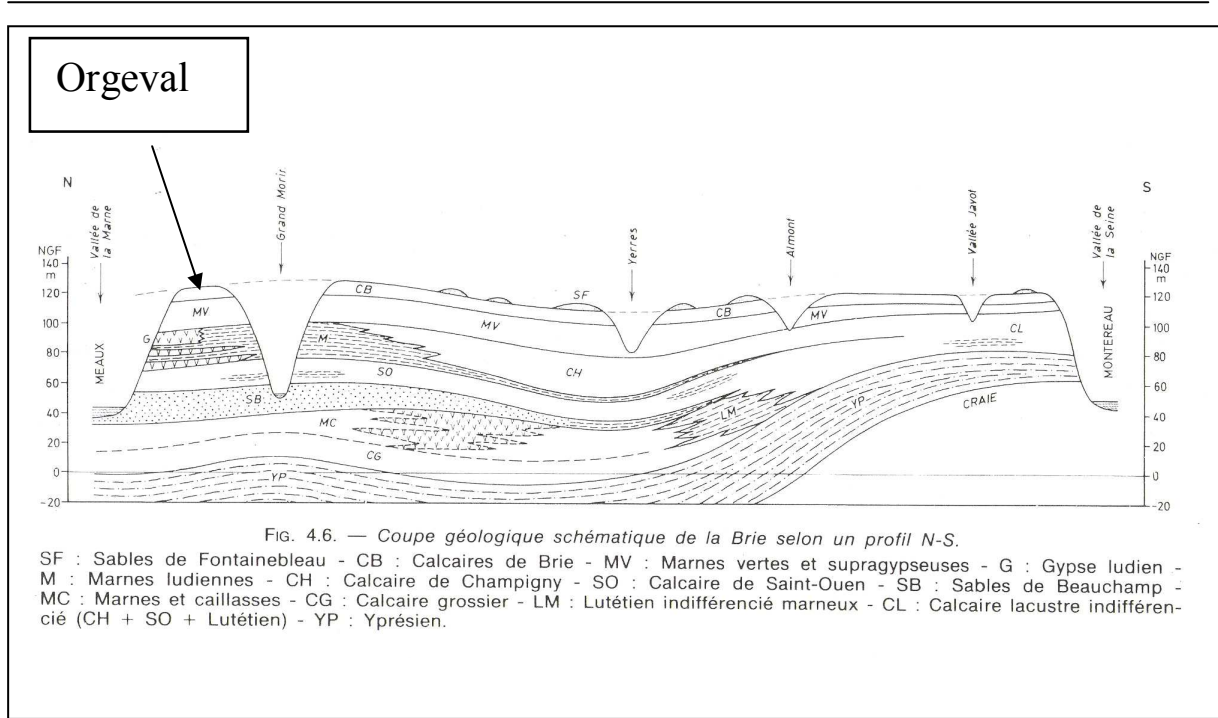


Figure 2-3 : Coupe géologique schématique de la Brie, d'après Mégnien, (1979)

La formation de Brie (Stampien inférieur) est présente sous l'ensemble du plateau. Elle est composée essentiellement de calcaires siliceux ou marneux, d'argiles grises et de meulières. On peut aussi observer la présence de sable de Fontainebleau. On la retrouve en affleurement sur la butte de Doue. Cette butte est en réalité une butte stampienne, la plus orientale du bassin de Paris. Haute de 30 m, cette forme a pu se conserver, grâce à la présence d'une couche plus résistante, constituée de calcaire de Beauce (Aquitaniens) à son sommet.

Dans le secteur aval, l'érosion fait apparaître sur les versants du ru, des terrains plus anciens (Bartoniens) : marnes vertes (couche imperméable), marnes supragypseuses, marnes infragypseuses et calcaires de St Ouen (Figure 2-4).

### 2.1.3.2. Hydrogéologie

Les principales nappes présentes sur le bassin de l'Orgeval sont celle des calcaires de Brie et celle des calcaires de Champigny.

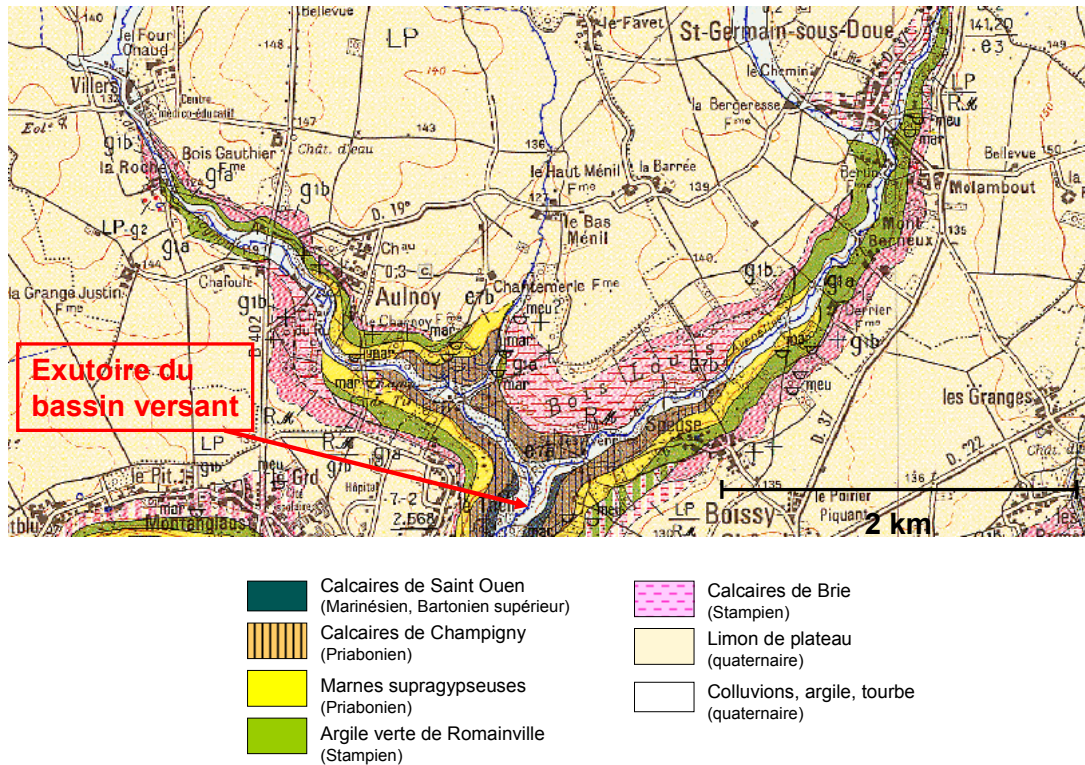


Figure 2-4 : Carte géologique de l'aval du bassin versant de l'Orgeval : Incision des cours d'eau dans les calcaires de Brie puis les calcaires de Champigny, d'après InfoTerre, BRGM

- **La formation de Brie**

La nappe contenue dans les calcaires de Brie est soutenue par les argiles vertes. C'est un aquifère libre qui est alimenté par l'infiltration des eaux de pluie à travers la couche limoneuse superficielle. En période de hautes eaux la nappe peut atteindre les limons. L'eau remplit la formation sur 4 à 5 m seulement. La nappe est morcelée dans la partie orientale alors que dans la partie occidentale, elle forme trois zones de grande extension.

Les gradients de la nappe sont en général de 2 à 3/1000 mais peuvent atteindre 10 à 15/1000 en bordure de vallée. De nombreuses sources sont situées à la rupture de pente des flancs de vallons. Les sables de Fontainebleau peuvent contribuer à l'alimentation de ces sources.

Du point de vue hydrogéologique, les limons constituent, avec la formation de Brie, un même aquifère (Mégny, 1979). Leur perméabilité est assez faible. Mégny (1979) estime qu'elle doit être du même ordre de grandeur que les moins bonnes perméabilités de l'aquifère de Brie :  $1.10^{-5}$  m/s.

- **La nappe de Champigny**

Par le terme « nappe des calcaires de Champigny », on désigne en réalité un aquifère très riche et très complexe comprenant toutes les formations de l'Eocène (calcaires de Saint-Ouen et calcaires lutétiens notamment). L'extension verticale de la nappe est limitée à la partie inférieure par les faciès argilo sableux de l'Yprésien, dans la zone du bassin de l'Orgeval et à la partie supérieure par les marnes supragypseuses.

Des communications existent entre la nappe de Brie et la nappe de Champigny par des gouffres ou des zones de décompaction. Les sources issues de la nappe de Brie peuvent également se ré-infiltrer dans les zones d’affleurement des calcaires de Champigny. Enfin, les vallées sont des zones privilégiées d’alimentation directe des calcaires de Champigny là où elles les entaillent.

Le Tableau 2-1, extrait de Flipo (2005), résume les formations et les principaux aquifères de ces deux entités.

**Tableau 2-1 : Extrait supérieur de la lithostratigraphie du bassin de Paris, d’après Flipo, 2005**

Période	Système	Étage stratigraphique	Lithologie dominante	Niveaux aquifères
Quaternaire			Alluvions	Aquifères alluviaux
Tertiaire	Oligocène	Aquitainien	Calcaire de Beauce Sables de Fontainebleau Calcaires de Brie Marnes vertes Marnes supragypseuses Calcaires de Champigny	Calcaire de Beauce Sables de Fontainebleau Calcaires de Brie
	Eocène supérieur	Bartonien	Calcaires de Saint Ouen sables de Beauchamp	Calcaire de Champigny
	Eocène Moyen	Lutétien	Calcaire grossier Sables de Cuise	
	Eocène Inférieur	Yprésien	Sables du Soissonnais Argile Plastique Sables de Bracheux	
	Paléocène	Thanétien - Dano-Montien	Calcaires Marnes	
Secondaire	Crétacé supérieur	Sénonien Turonien Cénomanién	Craie	Nappes de la craie

#### 2.1.4. Pédologie

La majeure partie du bassin est recouverte par des limons d’origine loessique, rougeâtres ou jaunâtres, en épaisseur pouvant atteindre 10 m. Ils sont homogènes sur l’ensemble du bassin versant de l’Orgeval. Ce sont des sols bruns lessivés de type pseudogley, à hydromorphie temporaire. Ils sont caractérisés par une faible perméabilité et présentent des traces d’hydromorphie (traces de concrétions de Fer de couleur rouille). Les sols présents sur les versants et le long des cours d’eau sont érodés, moins profonds. Ils sont à substrat d’argile ou de calcaires et souvent hydromorphes. Des sols bruns tempérés sont présents sur les sables de Fontainebleau au niveau de la butte de Doue.

Une carte pédologique du sous-bassin des Avenelles a été réalisée par Gury (1999). Elle couvre donc l’Est du bassin de l’Orgeval. La figure suivante en propose une image.



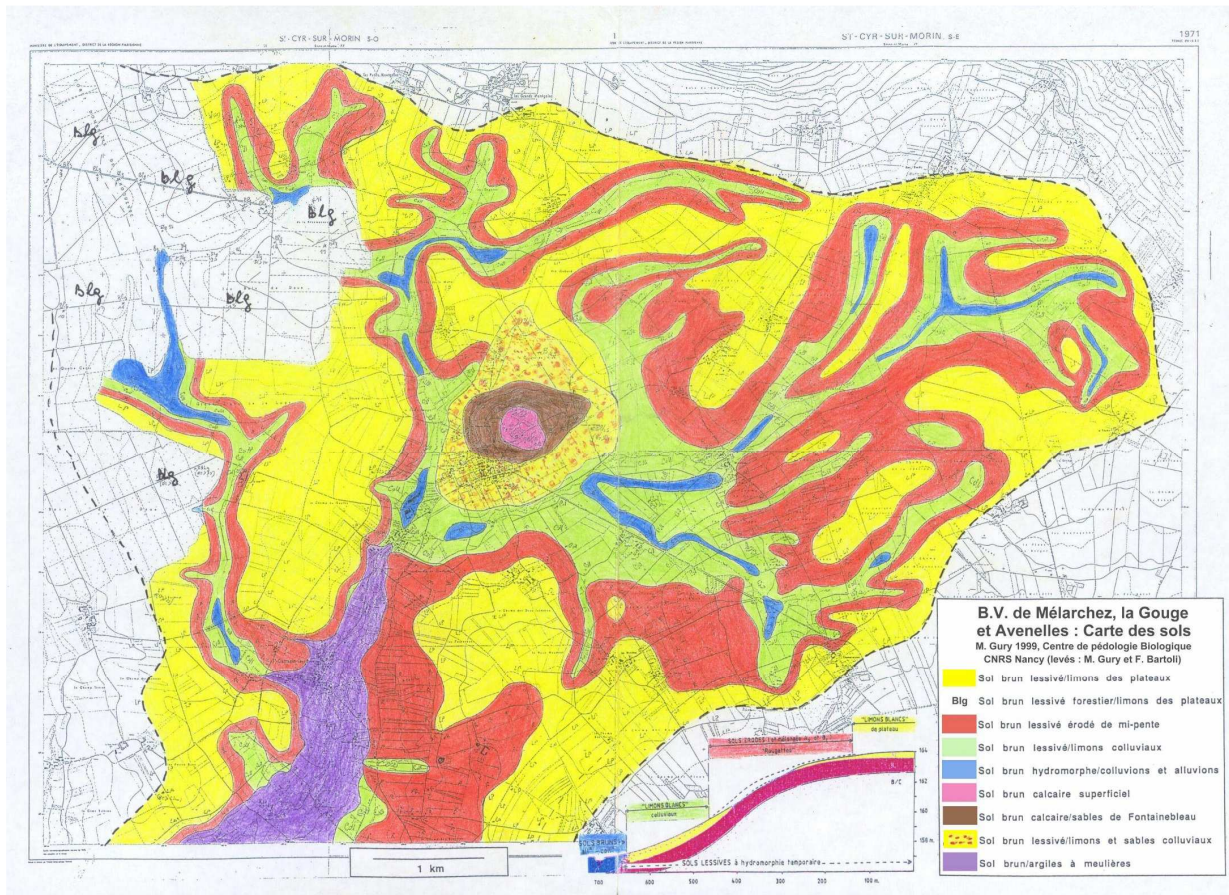


Figure 2-5 : Carte pédologique du bassin versant de l'Orgeval, d'après Gury (1999)

Les sols du bassin versant sont définis par Roque (2003) comme des sols limoneux très humides, épais à substrat d'argile imperméable. C'est ce substrat d'argile imperméable présent entre 1 et 4 m de profondeur qui est à l'origine de l'hydromorphie temporaire des sols.

Dans le cadre de cette étude, des fosses pédologiques ont été creusées à 2,30 m de profondeur dans une parcelle en amont du bassin en trois positions différentes sur le versant. Les traces d'hydromorphie ont été repérées sur chacune des fosses et des mesures de teneur en matière organique ainsi que des analyses granulométriques ont été effectuées pour deux de ces trois fosses sur une parcelle drainée de référence du site de Goins (Figure 2-7, Figure 2-8, Tableau 2-2).

Plus, on se situe en bas de versant, plus le caractère hydromorphe des sols est marqué, et plus il apparaît proche de la surface. La teneur en matière organique chute très rapidement et est divisée par environ 3 à partir de 30 cm. La texture du sol est assez homogène. La zone imperméable à l'origine de la formation d'une nappe perchée en hiver et à plus forte teneur en argile n'est ici pas réellement visible même si la teneur en argile augmente avec la profondeur et qu'une zone plus riche en argile semble être présente à environ 50 cm de profondeur.

**Tableau 2-2 : Granulométrie, teneurs en matière organique a) et traces d'hydromorphie (Traces rouilles de concrétions de Fer) b) dans les fosses pédologiques**

a)

Horizons (limites en cm)	Fosse haut de versant								Fosse milieu de versant		
	AP	A/B	B1	traces B1+B2	B2	B/C	C1	C2	B	C2	C3
unité de la granulométrie : g/kg	0-30	30-50	50-75	blanches	73-100	100-130	135-175	170-230	62-102	140-160	160-230
Argile (< 2 µm)	217	222	275	268	309	288	301	262	293	386	361
Limons fins (2 / 20 µm)	313	328	298	296	303	311	327	315	298	282	302
Limons grossiers (20-50 µm)	410	417	402	408	371	372	343	390	368	303	299
Sables fins (50-200 µm)	39	27	20	25	13	27	27	24	34	27	36
Sables grossiers (200-2000 µm)	21	6	5	3	4	2	2	9	7	2	2
Carbone organique	15.4	4.71	3.14	2.29	1.79	1.22	1.2	1.28	1.84	1.19	0.844
Matière organique	26.6	8.16	5.44	3.97	3.1	2.1	2.08	2.22	3.18	2.06	1.46

b)

Profondeur (cm)	Haut de versant	Mi-versant	Bas de versant
0-33	-	-	-
33-50	-	-	+
50-73	-	+	+
73-100	-	+	+
100-130	+	+	pas de donnée
130-175	+	+	pas de donnée
175-230	-	-	pas de donnée

+ :Traces visibles; - Traces non visibles

### 2.1.5. Climat

Le bassin de l'Orgeval est soumis à un climat océanique tempéré. D'après les données météo France de la Station de Boissy-le-Chatel, située en bordure du bassin, la pluviométrie moyenne annuelle est de 706 mm de 1963 à 2001 (Riffard et al., 2002). L'évapotranspiration potentielle (ETP) est en moyenne de 592 mm par an. La température moyenne annuelle est d'environ 12°C (sur la période de 1963 à 1981). En conditions climatiques moyennes, la période de déficit hydrique débute début avril et finit début octobre. L'année hydrologique est calée sur cette balance hydrique, elle commence en conditions climatiques moyennes début octobre pour finir fin septembre.

### 2.1.6. Occupation du sol

Le bassin de l'Orgeval est situé en amont du bassin versant de la Seine. L'activité agricole y est dominante. L'occupation des sols se répartit de la manière suivante :

- les cultures occupent 82% de l'espace, soit 83 km<sup>2</sup>.
- les bois avec principalement les bois de Jouarre, de Doue et du Mans ainsi que les surfaces riveraines occupent encore 17% de l'espace, soit 19 km<sup>2</sup>.
- le 1% restant est occupé par les zones urbaines et les routes.

Les zones agricoles sont situées sur les plateaux, mais aussi sur les versants incisés en aval du bassin. Les surfaces boisées sont principalement situées sur les plateaux en amont du bassin. En aval du bassin versant, on trouve aussi des zones forestières le long des cours d'eau. Les zones urbaines principales de la région sont situées dans la vallée du Grand Morin et elles constituent en aval du bassin la très grande majorité de l'urbanisation du bassin de l'Orgeval. De petits villages sont aussi présents de façon éparse sur l'ensemble du bassin, le seul village d'importance étant le village de Doue avec un millier d'habitants.

### 2.1.7. L'agriculture

#### 2.1.7.1. Les cultures

L'activité agricole a subi de profondes évolutions depuis plusieurs siècles. Le bassin versant de l'Orgeval était une zone marécageuse inadaptée à la pratique d'une culture intensive.

De nombreux étangs étaient présents en amont du bassin versant. Ces étangs, lieux d'élevage piscicole sont visibles sur les cartes historiques de Cassini (1757). Ils ont été asséchés au cours du XIXème siècle, conclusion tirée du fait qu'ils ne sont déjà plus présents sur la carte d'état major de 1877. D'une agriculture de polyculture-élevage, les exploitants agricoles se sont orientés lors des 50 dernières décennies vers un système de production intensif de type grandes cultures céréalières. Le blé est la culture principale représentant environ 50% de la surface cultivée. Le Tableau 2-3 présente un inventaire des cultures réalisé sur le bassin versant de l'Orgeval en 2004.

Les pourcentages de la surface représentés par les principales cultures, le blé et le maïs, sont représentatifs de ce que l'on retrouve dans la région de la Brie et notamment dans le bassin du Grand Morin (RGA, 2000) auquel le bassin de l'Orgeval appartient.

**Tableau 2-3 : Cultures 2004 du bassin versant relevé par le CEMAGREF a) et recensement RGA 2000 du bassin du grand Morin b)**

a)	Cultures	% de la SAU	b)	Cultures	% de la SAU
	Blé	49,9		Blé	42,2
	Maïs	14,3		Maïs	8,2
	Féverolles	12,8		Orge - Escourgeon	10,3
	Orge	4,6		Betteraves	3,4
	Lin	4,3		Colza	10,4
	Betteraves	3,2		Tournesol	0,2
	Pois	2,3		Pois	6,5
	Colza	1,8		Fourrages	2,8
	Luzerne	1,1		Surface toujours en herbe	4,3
	Prairie	3,0		Jachère	4,3
	Escourgeon	0,9		Autres	7,4
	Maraichères	0,7			
	Jachère	0,6			
	Avoine	0,3			
	Verger	0,1			
	Moutarde	0,1			
	Peuplier	0,1			

### 2.1.7.2. Le drainage agricole

C'est le drainage qui a permis la modification des pratiques agricoles. Les sols hydromorphes ont été assainis pour permettre leur mise en culture. La surface drainée représente 80% de la SAU, principalement au niveau des zones de plateau. On trouve aussi bien des drainages anciens en poterie datant de la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle (profondeur d'environ 60 cm et diamètre de 4 à 5 cm) que des drainages plus récents en PVC (profondeur 70 à 90 cm et diamètre 5 cm) installés à partir de 1985. Les drains sont disposés en épi avec un écartement de 8 à 10 m.

## **2.2. MESURES REALISEES SUR LE BASSIN VERSANT**

*Pour répondre à notre objectif de décrire la dynamique de l'azote dans le bassin et d'estimer le bilan des processus de transferts et de rétention de l'azote dans le bassin, un suivi expérimental a été mis en place à différentes échelles spatiales. Premièrement, la compréhension de la dynamique de lessivage de l'azote passant par la compréhension du fonctionnement hydrologique du bassin, un suivi des débits et des hauteurs de nappe a été réalisé à différentes échelles spatiales et temporelles. Ensuite, des mesures de concentrations en éléments azotés dans l'eau au niveau de ces différents points ont permis d'établir une typologie de la dynamique des exportations en azote sur le bassin versant. L'établissement des bilans azotés a nécessité l'estimation des intrants azotés afin de les comparer aux flux exportés.*

### **2.2.1. Suivi des exportations en azote**

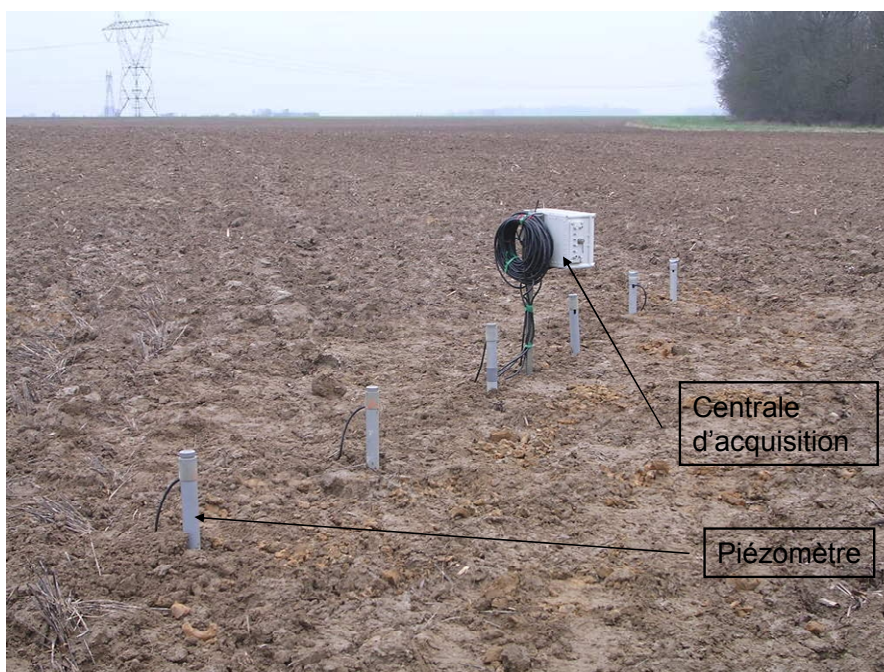
Un suivi des débits et de la qualité de l'eau a été mis en place à l'exutoire d'une parcelle drainée de référence de 1,7 ha et de différents sous-bassins emboîtés afin de pouvoir estimer en chaque point la quantité d'azote exportée. Afin de définir la rétention de l'azote en fonction de l'échelle spatiale sur le bassin versant les flux de nitrates ont été mesurés depuis la parcelle jusqu'à l'exutoire du bassin versant. Pendant la thèse, en plus du suivi aux exutoires des sous-bassins, une échelle spatiale a été ajoutée, celle de la parcelle drainée.

#### 2.2.1.1. A l'échelle de la parcelle drainée

Afin de mieux comprendre le fonctionnement hydrologique des parcelles drainées, des piézomètres de surface sont installés dans la parcelle de référence (Figure 2-7). Les hauteurs de la nappe du drain jusqu'à l'inter-drain sont suivies sur plusieurs transects de piézomètres installés de façon perpendiculaire à la direction des drains. De façon à permettre le travail du sol, le suivi des nappes est effectué pendant les périodes hivernales en dehors des périodes de semis, de labour et de récolte. Durant l'hiver 2006-2007, six piézomètres de surface ont été installés perpendiculairement à la

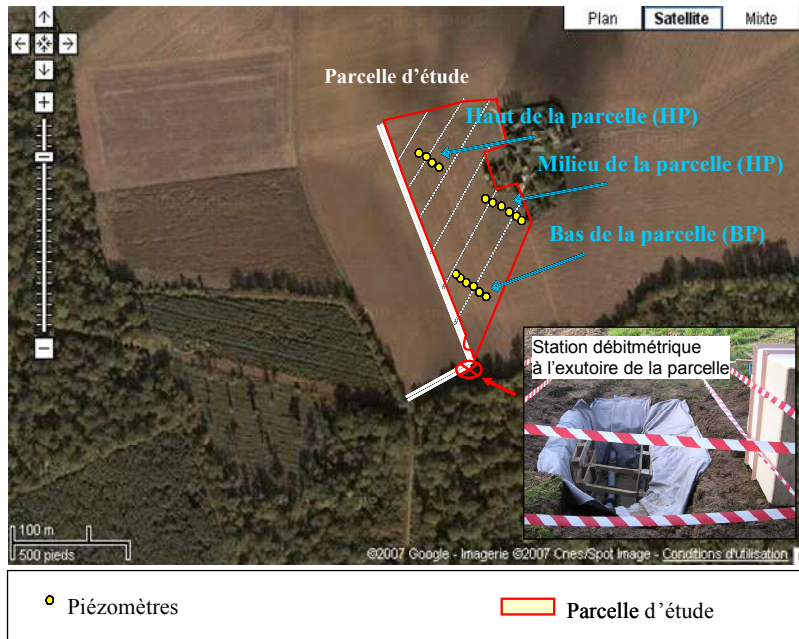


direction des drains, en milieu de pente sur la parcelle (Figure 2-6). Afin d'estimer le rôle de la topographie sur le comportement hydraulique des parcelles drainées, 2 transects de 6 piézomètres ont été installés en milieu et en bas de pente durant l'hiver 2007-2008. Les piézomètres ont une profondeur de 1,50 m avec une crépine de 60 cm. La profondeur utile pour chaque piézomètre est d'environ 1,20 m. Chaque piézomètre est espacé de 1,50 m. Les hauteurs d'eau ont été relevées toutes les 30 minutes de façon automatique par un capteur de pression MADOFIL pour 3 des 6 piézomètres de chaque transect. Des relevés manuels de la hauteur d'eau dans les autres piézomètres ont été réalisés 7 fois durant chaque période. Les relevés manuels sont aussi effectués dans les piézomètres équipés de sonde afin de vérifier les mesures du capteur de pression.



**Figure 2-6 : Transect piézométrique sur la parcelle drainée de référence**

En complément des mesures de hauteur de nappe dans le sol, les débits sont mesurés toutes les 15 minutes, à l'exutoire de la parcelle, grâce à un débitmètre électro-magnétique installé dans le collecteur de drains en aval de la parcelle (Figure 2-7). Les concentrations en éléments azotés sont mesurées de façon hebdomadaire dans ce même collecteur. Un échantillon composite est récolté tous les 600 L. Un tel échantillonnage asservi au volume passé permet d'échantillonner plus finement les épisodes de crues et de comprendre la dynamique de lessivage des nitrates à l'échelle événementielle.



**Figure 2-7 : Parcelle d'étude – Emplacement des piézomètres**

2.2.1.2. Sur une série sous-bassins emboîtés

A plus grande échelle, le suivi du débit et de la qualité de l'eau a été réalisé à l'exutoire d'un sous-bassin agricole, le sous-bassin de Goins, qui comprend la parcelle suivie. Ce groupement de parcelle a une surface de 130 ha et est drainé à 71% (Figure 2-8).

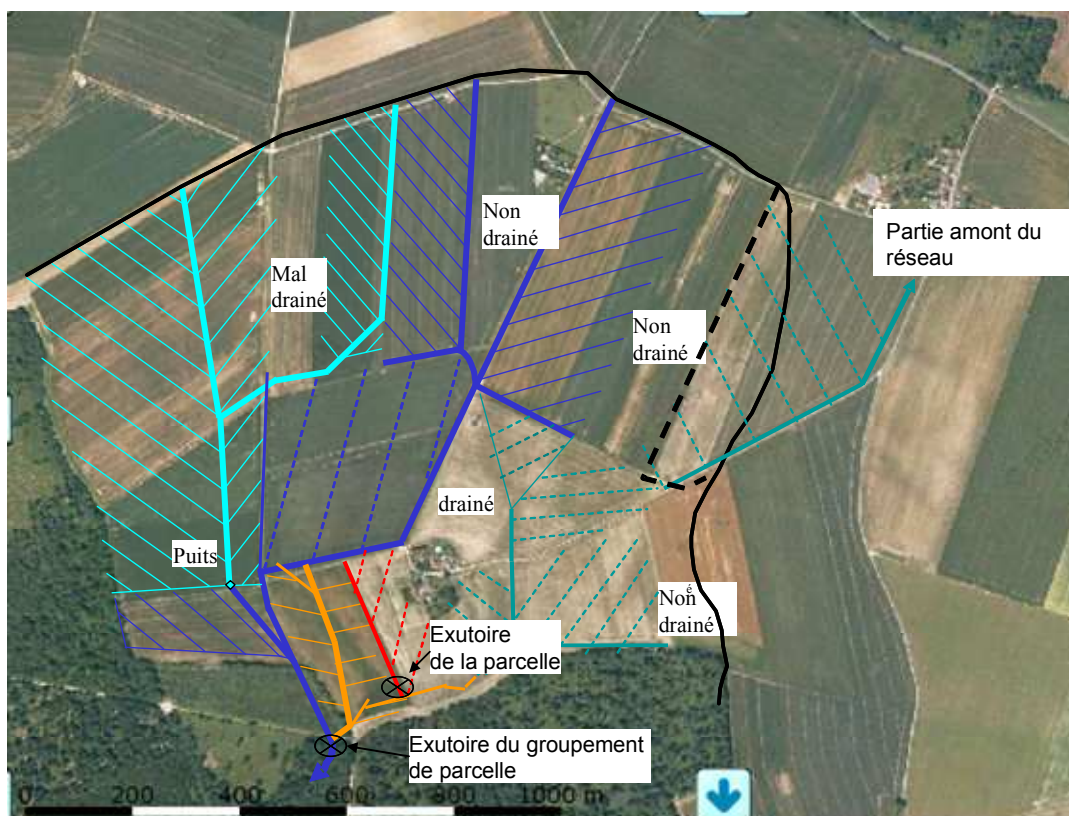


Figure 2-8 : Localisation de la parcelle de référence dans le sous-bassin agricole de Goins

A plus grande échelle encore, une série de sous-bassins emboîtés a également été suivie (Figure 2-9) :

- Quatre Cents (1,1 km<sup>2</sup>) : bassin à écoulement temporaire entièrement forestier non drainé, sous-bassin référence forestier
- Ces bassins sont emboîtés dans le bassin de la Loge qui est à 50% agricole et à 50% forestier (9,6 km<sup>2</sup>, ordre 1)
- Tous les bassins précédents sont inclus dans le sous-bassin des Avenelles qui est à 80% agricole et à 20% forestier (45,7 km<sup>2</sup> : ordre 2)
- Enfin le bassin de l'Orgeval (104 km<sup>2</sup> : ordre 3) est suivi au Theil près de son exutoire dans le Grand Morin.

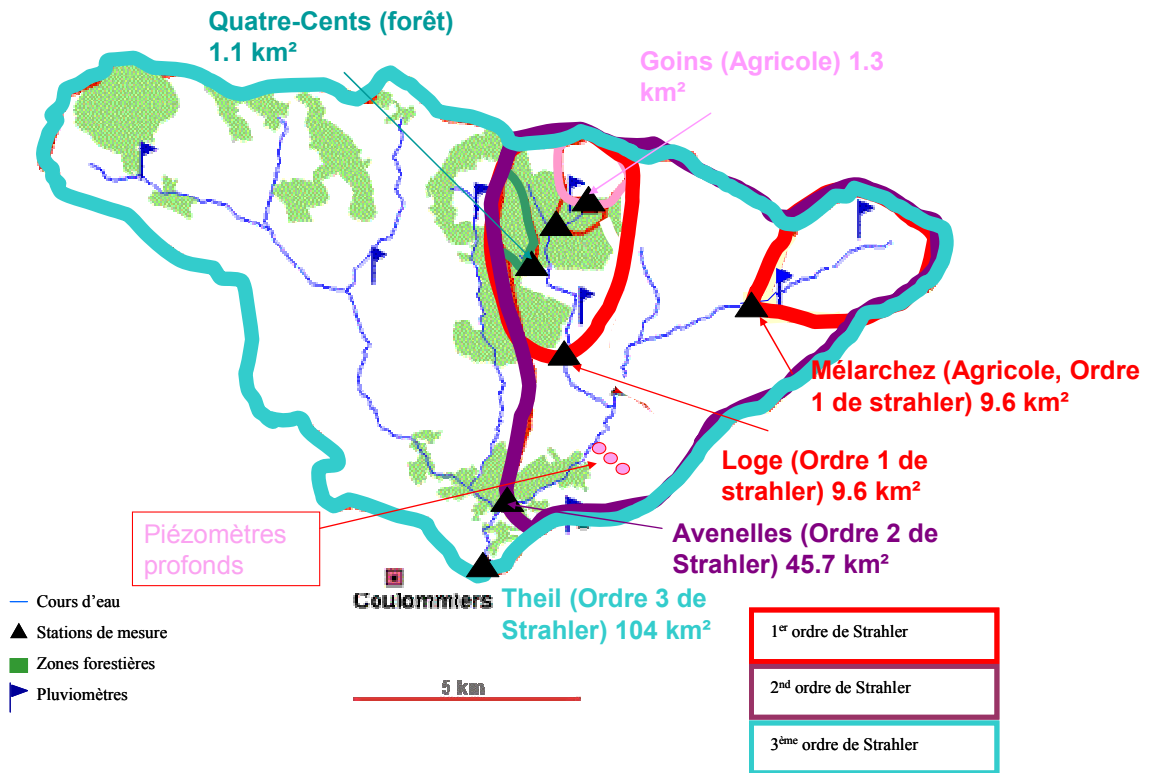


Figure 2-9 : Série de sous-bassins versants suivis sur le bassin de l'Orgeval

Chaque station est équipée d'un seuil dont la section est triangulaire pour les stations amont (Goins, Quatre-Cents, Loge) et carrée pour les autres (Avenelles, Theil). Les hauteurs d'eau sont mesurées en continu à grâce à une sonde à ultrasons située dans un puits de tranquillisation connecté au cours d'eau (Figure 2-10). Les mesures instantanées des hauteurs d'eau sont alors converties en mesure de débit en L/s grâce à des courbes de tarage. Les hauteurs d'eau sont mesurées avec une précision de l'ordre du mm, ce qui représente de 0,1 à 0,01% d'erreur sur les variations de niveau d'eau enregistrées au cours de l'année. Lorsque des données sont manquantes au niveau d'une station en raison de problèmes techniques, une reconstitution des données est faite. Pour cela, les débits enregistrés aux autres stations servent de référence pour retrouver des périodes de même régime hydrologique et pour estimer les données manquantes.

Pour suivre la qualité de l'eau, chaque station est également équipée d'un préleveur automatique. En période hivernale, le préleveur est programmé pour échantillonner toutes les 12 heures de façon à bien représenter les variations de la qualité de l'eau au moment des crues. En été, un prélèvement est effectué tous les 2 jours. Un suivi de la qualité de l'eau (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) est ainsi obtenu. Les eaux sont prélevées dans les eaux courantes du cours d'eau en amont ou en aval du seuil de chaque station. Les eaux sont ensuite analysées en laboratoire. Les méthodes analytiques sont présentées plus loin au paragraphe 2.2.3. Ainsi, des flux d'azote peuvent être calculés à l'exutoire de chaque sous-bassin. La Figure 2-10 présente les équipements des stations.



Les débits et la qualité de l'eau sont suivis par le CEMAGREF depuis 1975 pour les sous-bassins de Mèlarchez, des Avenelles et du Theil. Le sous-bassin de Goins est suivi depuis 1998 et le sous-bassin de Quatre-Cents depuis 1999. Enfin, le sous-bassin de la Loge est suivi depuis 2004.

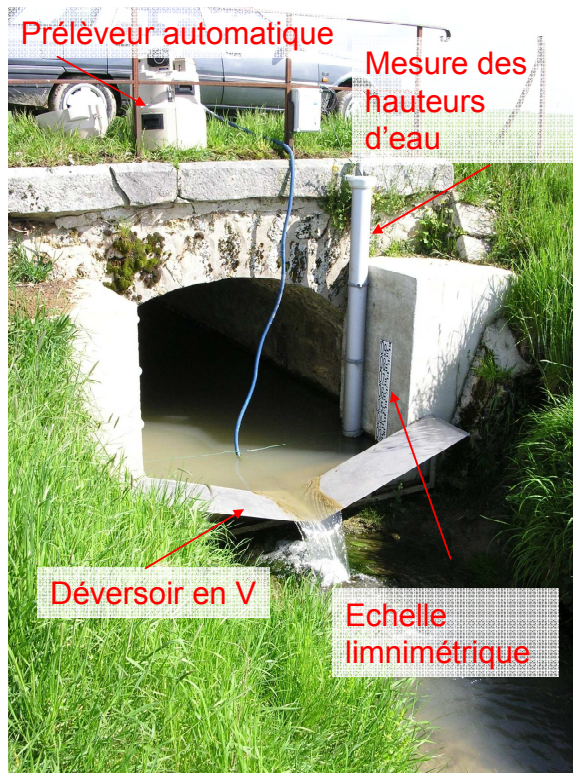
### **2.2.2. Les bilans azotés**

L'établissement de bilans d'eau et d'azote aux différentes échelles spatiales étudiées, de la parcelle drainée à l'exutoire du bassin versant requiert la connaissance des intrants.

#### 2.2.2.1. Les précipitations

Huit pluviomètres installés sur le bassin ont permis d'estimer les apports d'eau et d'azote par les précipitations (Figure 2-11). Ce sont des pluviomètres à augets qui sont reliés à une centrale d'acquisition. L'ensemble des précipitations est récolté dans un bac et l'échantillon composite est gardé une ou plusieurs fois par mois suivant les précipitations pour analyse des concentrations en éléments azotés au laboratoire. Les quantités d'eau et d'azote apportées par les précipitations sont estimées en faisant la moyenne arithmétique des données obtenues pour chaque pluviomètre.

a)



b)

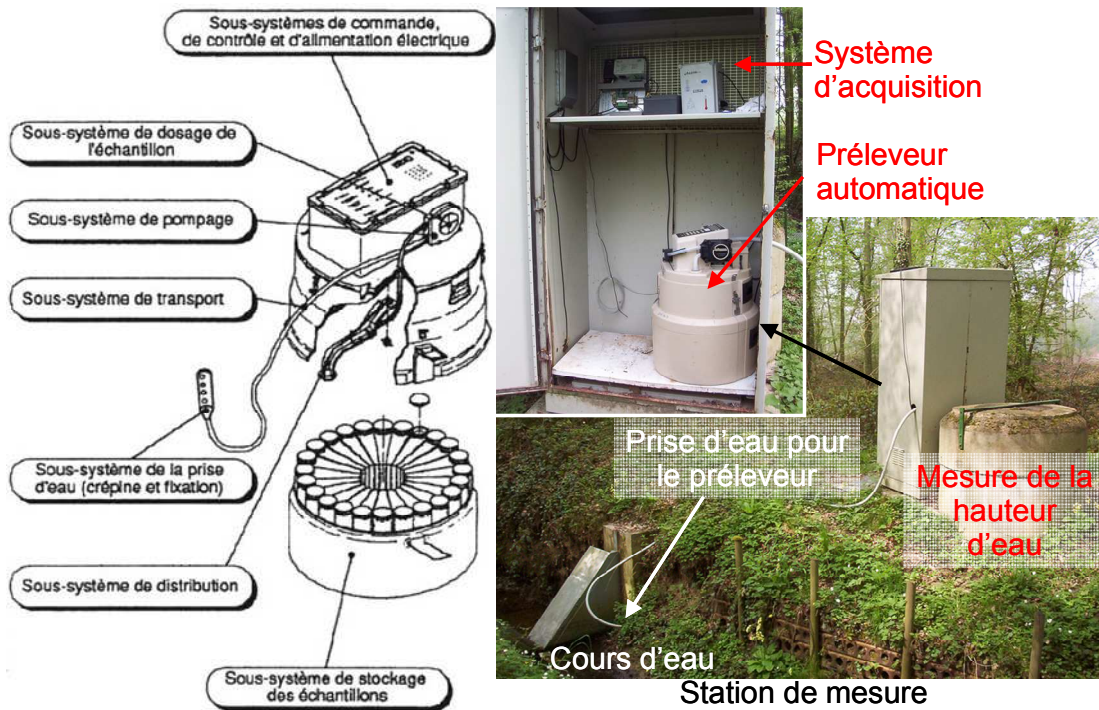


Figure 2-10 : Station limnimétrique- Exemple de la station de la Loge a); Système d'échantillonnage des eaux de surface - Exemple de la station de Goins b)

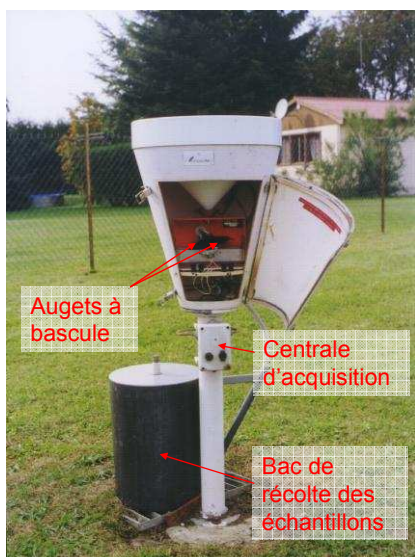


Figure 2-11: Pluviomètres installés sur le bassin versant

Les données de pluie sont validées grâce au seau qui récupère le volume d'eau mesuré dans les augets. Le volume d'eau mesuré par les augets doit correspondre au volume d'eau mesuré au seau. Dans les rares cas où il existe une différence supérieure à 10% entre les deux mesures, la mesure au seau fait foi, et la différence entre les deux est ajustée uniformément par basculement sur les enregistrements automatiques pendant la période considérée. Lorsque la mesure au seau est indisponible, une donnée synthétique est créée en moyennant les données des autres pluviomètres pour la même période.

#### 2.2.2.2. Les apports de fertilisants et la récolte

A l'échelle de la parcelle et du groupement de parcelle de Goins, des enquêtes ont été faites auprès des agriculteurs afin d'estimer les apports de fertilisants azotés. Les apports sur le blé sont de 160 kgN/ha/an, de 220 kgN/ha/an sur le maïs et de 110 kgN/ha/an sur l'orge. Les féveroles qui sont des légumineuses et qui fixent donc l'azote atmosphérique, ne reçoivent aucun apport azoté.

L'azote mobilisé par les cultures est d'environ 130 kgN/ha/an pour le blé et l'orge, de 175 kgN/ha/an pour le maïs et d'environ 250 kgN/ha/an pour les féveroles (Soltner, 2005).

#### 2.2.2.3. Bilans d'azote

A l'échelle de la parcelle et à celle du groupement de parcelles, l'estimation des apports externes et la mesure des exportations par la récolte et par les réseaux de drains permet d'établir, un bilan agronomique de l'azote, montrant un éventuel déficit entre les sorties mesurées et les entrées.

A l'échelle des sous-bassins emboîtés, il s'agit de mettre en évidence une éventuelle rétention d'azote en aval des sols cultivés et forestiers. Pour établir les bilans à cette échelle, les exportations d'azote du sous-bassin agricole de Goins et du sous-bassin forestier de Quatre-Cents ont été

considérées comme respectivement représentatives des zones agricoles et des zones forestières pour chacun des sous-bassins mixtes de plus grande surface. De cette façon, les eaux de surface et de sub-surface participant aux écoulements superficiels pour les sous-bassins d'ordre 1, 2 et 3 sont considérées comme un mélange des eaux agricoles et forestières des bassins de référence de façon proportionnelle à leur contribution dans l'usage du sol. Les équations suivantes ont été utilisées pour calculer les bilans en eau et en azote aux différentes échelles spatiales :

$$Q_{total} = Q_{sup\ ag} \times S_{ag} + Q_{sup\ forêt} \times S_{forêt} + Q_{inf\ ag} \times S_{ag} + Q_{inf\ forêt} \times S_{forêt} \quad (6)$$

$$\frac{Q_{inf\ forêt}}{Q_{inf\ ag}} = \frac{S_{forêt}}{S_{ag}} \quad (7)$$

$$F_{azote} = F_{sup\ ag} \times S_{as} + F_{sup\ forêt} \times S_{forêt} + Q_{inf\ ag} C_{ag} + Q_{inf\ forêt} C_{forêt} \quad (8)$$

où  $Q_{total}$  est le flux d'eau total (mm) mesuré à l'exutoire de chaque sous-bassin,  $Q_{sup\ ag}$  et  $Q_{sup\ forêt}$  sont les flux d'eau (mm) mesurés à l'exutoire des sous-bassins référence agricole et forestier,  $S_{ag}$  et  $S_{forêt}$  sont les surfaces agricoles et forestières (% de la surface totale) de chaque sous-bassin,  $Q_{inf\ ag}$  et  $Q_{inf\ forêt}$  sont les flux d'eau souterrains participant aux écoulements de surface et provenant respectivement des zones agricoles et forestières (mm). Enfin,  $F_{azote}$  est le flux d'azote total mesuré à l'exutoire de chaque sous-bassin.  $F_{sup\ ag}$  et  $F_{sup\ forêt}$  sont les flux d'azote mesurés aux exutoires respectifs des bassins de référence agricole et forestier.  $C_{ag}$  et  $C_{forêt}$  sont les concentrations en éléments azotés des eaux infiltrées provenant des zones agricoles et des zones forestières. Ces concentrations sont considérées comme étant identiques aux concentrations mesurées en surface à l'exutoire des sous-bassins de référence agricole et forestier. Les 2 derniers termes de l'équation de mélange 3 ne sont pas mesurés et sont calculés grâce aux équations suivantes :

$$C_{ag} = \frac{F_{sup\ ag}}{Q_{sup\ ag}} \quad (9)$$

$$C_{forêt} = \frac{F_{sup\ forêt}}{Q_{sup\ forêt}} \quad (10)$$

Dans le but de valider cette estimation des flux d'apports souterrains, des mesures directes de concentration en nitrate dans les nappes souterraines ont été effectuées. D'une part, des sources correspondant à la zone d'affleurement des argiles vertes ont été échantillonnées. D'autre part, des piézomètres profonds dans les nappes de Brie et de Champigny ont été installés en aval du bassin en janvier 2008 (Figure 2-9 et Figure 2-12).

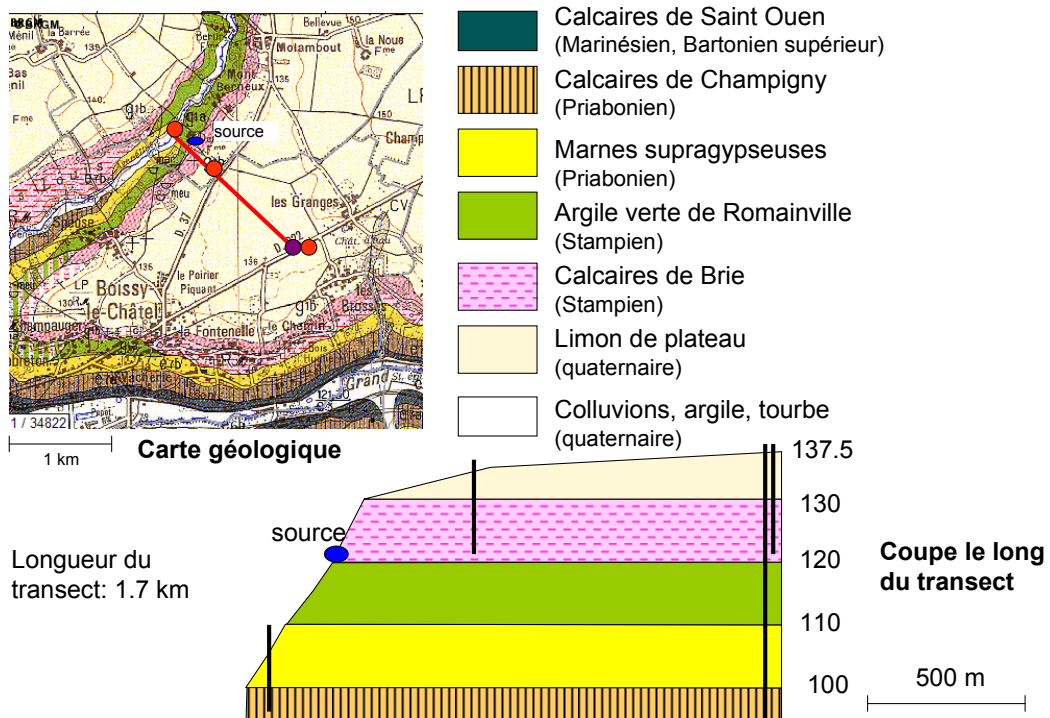


Figure 2-12 : Emplacement des piézomètres profonds

Ces piézomètres ont pour but d'établir la direction et le sens des échanges nappe-rivière au cours de l'année ainsi que de suivre les concentrations en éléments azotés de la nappe de Brie. Ce transect part du sommet du plateau jusqu'à la zone riveraine à 2 m du cours d'eau. Le piézomètre du plateau et celui du milieu de versant ont une profondeur de 15 m. Celui placé dans la zone riveraine se termine à 3 m de profondeur. Les relevés de niveau d'eau et les échantillonnages de l'eau sont faits de façon manuelle et mensuelle depuis janvier 2008. Le niveau d'eau est mesuré grâce à un capteur de pression et les échantillons d'eau ont été pompés après une phase préalable de vidange du piézomètre.

### 2.2.3. Les méthodes d'analyses chimiques

Les concentrations en nitrate, ammonium et nitrite sont mesurées en flux continu par colorimétrie grâce à un auto-analyseur TRAACS 800. Le principe de mesure est la colorimétrie.

Les nitrates sont réduits en nitrites sur une colonne de cadmium (Greenberg et al., 1992). Ces nitrates réagissent en milieu acide avec de la sulphanilamide, et forment un complexe de diazotation qui, couplé avec du chlorhydrate de N-1-Naphtyléthylènediamine, produit une coloration pourpre. La lecture colorimétrique est effectuée à 520 nm. Les nitrites sont analysés de la même façon sans réduction préalable sur colonne de cadmium. Enfin, l'ammonium réagit avec du salicylate de sodium et de l'acide dichloro-isocyanurique en donnant un composé coloré bleu qui présente une valeur maximale d'absorption mesurée à 660 nm. Le nitroprussiate de sodium est utilisé comme catalyseur.

Des essais sur des échantillons étalons ont été faits au CEMAGREF sur le TRAACS et il s'avère que l'appareil surestime légèrement les concentrations des ions analysés : sur-estimation de 4% pour les ions ammonium, de 5% pour les ions nitrate et de 7% pour les ions phosphate.

Ces mesures sont faites en routine, sur les eaux de surface échantillonnées toutes les 24h à l'exutoire de chaque sous-bassin. Avant analyse, les échantillons sont conservés à 4°C.

## **2.3. UTILISATION DE LA BIOGEOCHIMIE ISOTOPIQUE : PRINCIPES ET METHODES**

*L'outil isotopique a été utilisé conjointement aux mesures classiques de physico-chimie et des bilans d'azote qui en résultent, dans le but de caractériser les processus de rétention en azote et d'estimer qualitativement si ces processus peuvent être à l'origine d'éventuels défauts de bilans détectés. En effet, comme indiqué dans le chapitre 1, outre le suivi des sources d'azote, la mesure du  $\delta^{15}\text{N}$  des nitrates permet de tracer le processus de dénitrification. Ce paragraphe présente le principe de l'utilisation de la biogéochimie isotopique et l'utilisation particulière qui en a été faite lors de cette étude.*

### **2.3.1. Suivi isotopique des nitrates et de l'azote organique du sol**

#### **2.3.1.1. Les intrants azotés**

Tout d'abord des mesures du  $\delta^{15}\text{N}$  des nitrates de la pluie ont été réalisées 10 fois à des périodes différentes de l'année. De plus, le  $\delta^{15}\text{N}$  du fertilisant le plus utilisé sur le bassin, l'ammonitrate, a été mesuré.

#### **2.3.1.2. A l'échelle de la parcelle drainée**

Des profils de sol ont été échantillonnés sur la parcelle de référence sur 2 transects, un en haut de la pente et un en bas de la pente de la parcelle. Chaque transect perpendiculaire à la direction des drains est composé de 3 profils perpendiculaires à la direction des drains, de la même façon que pour les piézomètres de surface. Comme le positionnement exact des drains n'est pas connu, les 3 profils de sol de chaque transect ont été espacés de 2,5 m. Le sol a été échantillonné tous les 10 cm avec une tarière à main pour chacun des profils. Pour chaque profil de sol, le  $\delta^{15}\text{N}$  de l'azote organique du sol a été mesurée.

L'objectif de ces mesures est de pouvoir comparer les enrichissements relatifs en  $^{15}\text{N}$  des différentes formes d'azote dans le sol par rapport aux sources externes. En connaissant le fractionnement associé à chaque processus du cycle de l'azote et grâce au bilan azoté réalisé à



l'échelle de la parcelle, l'objectif est d'utiliser le  $\delta^{15}\text{N}$  comme indicateur de l'existence de processus de rétention/élimination de l'azote dans le sol.

#### 2.3.1.3. A l'échelle du bassin versant

Le  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  dans les eaux de surface a été suivi toutes les 24h lors de plusieurs épisodes de crue durant les saisons de drainage. Des mesures ont aussi été réalisées durant les périodes estivales en dehors de la saison de drainage. De plus, le  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  des eaux souterraines a été mesuré dans sources du bassin versant.

Ce suivi a pour but de détecter des processus de rétention en aval des sols cultivés, soit dans les zones ripariennes, soit dans les cours d'eau.

### 2.3.2. Méthodes analytiques

#### 2.3.2.1. Mesure du $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$

La méthode utilisée pour mesurer le  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  est la méthode de diffusion de l'ammonium (Sebilo et al., 2004).

Cette méthode est basée sur la microdiffusion à froid des nitrates, par leur conversion en ammoniac sous un pH basique. Les ions  $\text{NO}_3^-$  sont transformés en  $\text{NH}_3$  grâce à un alliage de Devarda en milieu basique. Cet alliage de Cu, Al et Zn engendre la réduction du nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) en ammonium ( $\text{NH}_3$ ) qui va diffuser à travers la colonne d'eau. Un filtre, imperméable à l'eau mais perméable au gaz, et contenant une compresse imbibée de 30  $\mu\text{l}$  d'acide sulfurique, piège l'ammoniac de l'atmosphère gazeux sous forme de sulfate d'ammonium. Le temps nécessaire d'incubation pour que plus de 95% des nitrates soient transformés en ammoniac et piégés dans le filtre est de une semaine (Figure 2-13).

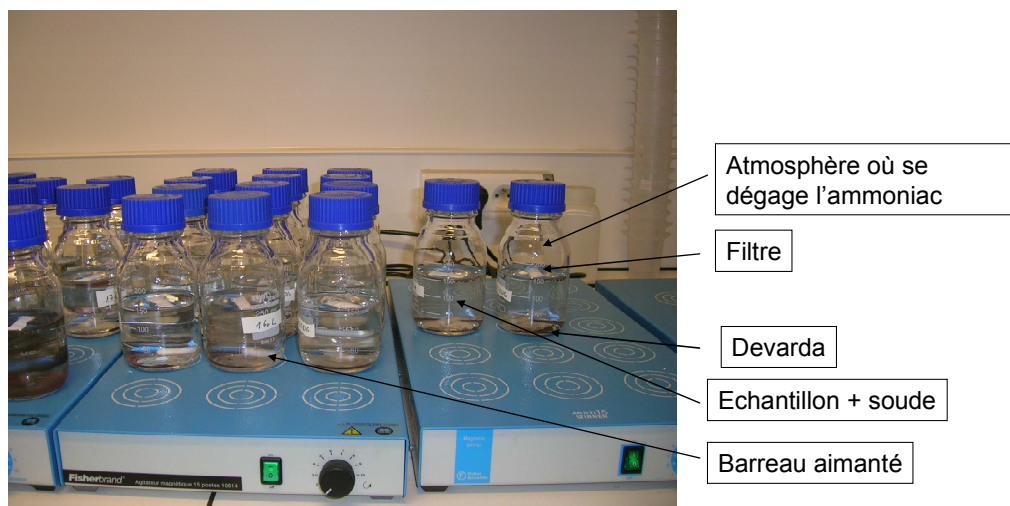


Figure 2-13 : Incubations pendant une semaine sur table d'agitation

Ensuite, les échantillons sont congelés et lyophilisés en vue de l'analyse au spectromètre de masse isotopique. Le filtre en fibre de verre est enfin emballé dans une fine capsule en étain pour être décomposé thermiquement dans un analyseur élémentaire couplé à un Spectromètre de Masse Isotopique (Figure 2-14). Le N<sub>2</sub> produit après la combustion de l'échantillon dans l'analyseur élémentaire, est analysé par le spectromètre de masse isotopique. Cette méthode de mesure a une précision de l'ordre de  $\pm 0,2\%$ .

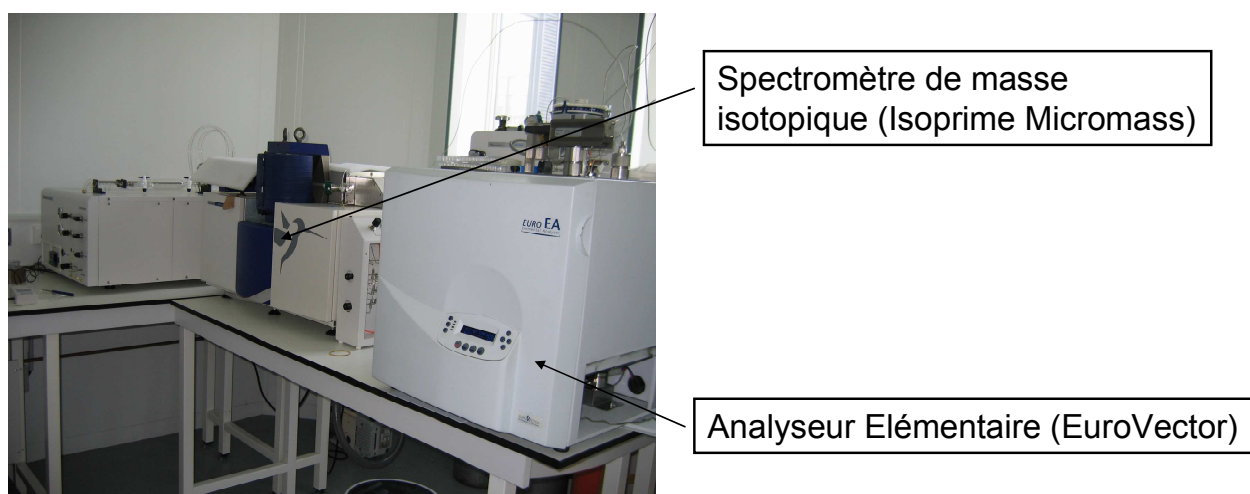


Figure 2-14 : Analyseur élémentaire et spectromètre de masse isotopique

### 2.3.2.2. Mesure du $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote organique du sol

A partir de l'échantillon de sol séché à l'air et tamisé à 2 mm pour enlever les racines et les résidus de cultures, une masse de sol de 150 mg équivalent à 150  $\mu\text{g}$  de N est pesée et isolée dans une fine capsule en étain et introduit dans le couplage EA-IRMS. Le  $\delta^{15}\text{N}$  mesuré est considéré comme étant celui de l'azote organique du sol car celui-ci représente plus de 98% de l'azote du sol. Chaque analyse permet de déterminer les pourcentages d'azote, de carbone ainsi que le  $\delta^{15}\text{N}$ .



## 2.4. MESURE DE LA DENITRIFICATION EN PARCELLE DRAINEE

*Des mesures ponctuelles de la dénitrification réelle et potentielle ont été réalisées sur la parcelle drainée de référence. Ces mesures ont été faites en laboratoire en utilisant la méthode du blocage à l'acétylène. En complément de l'outil isotopique qui permet de caractériser le processus de dénitrification, l'objectif de ces mesures est de quantifier le processus dans les sols drainés.*

### 2.4.1. Mesure de la dénitrification réelle

Le principe de la mesure de la dénitrification est basé sur l'inhibition exercée par l'acétylène sur la réduction du  $N_2O$  en  $N_2$  (Balderstone et al., 1976; Yoshinari et Knowles, 1976). En présence de  $C_2H_2$ , le  $N_2O$  devient le produit final de la dénitrification. Or, ce gaz est facilement quantifiable compte tenu de sa faible teneur atmosphérique dans l'air et de la sensibilité des détecteurs (chromatographes en phase gazeuse, détection par capture d'électrons). Ceci fait de cette méthode l'une des plus sensibles pour la mesure de la dénitrification (Duxbury et al., 1986). et la plus couramment utilisée.

Deux méthodes différentes sont réalisées avec des carottes de sol. La première consiste en une recirculation des gaz dans la carotte de sol, considérant qu'un courant facilite la distribution de l'acétylène et du  $N_2O$  (Parkin et al., 1984; Tiedje et al., 1989; Figure 2-15).

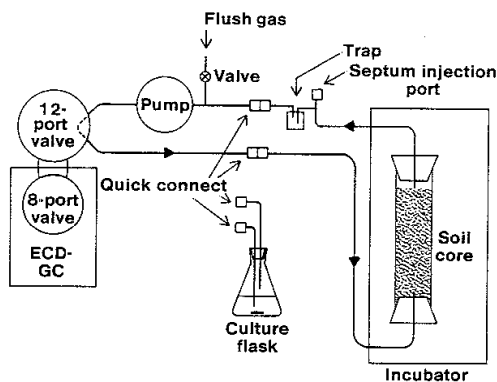


Figure 2-15 : Boucle de recirculation de l'expérience réalisée par Tiedje et al. (1989)

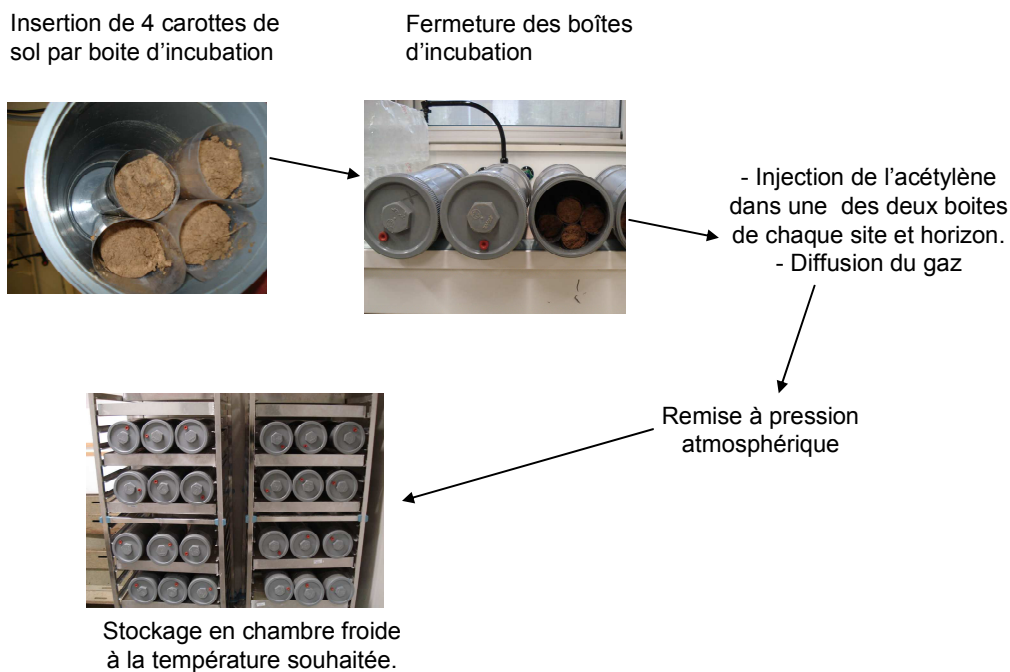
Cette méthode permet une mesure en continu du flux de  $N_2O$ . Cependant, elle nécessite un matériel cher et complexe, et ne permet pas d'analyser beaucoup d'échantillons.

Une deuxième est dite statique. Les carottes de sol sont simplement placées dans une Boîte d'incubation hermétique sans recirculation (Burton et Beauchamp, 1984; Ryden et al., 1987; Tiedje et al., 1989). Cette méthode, plus simple, permet la mesure simultanée d'un grand nombre d'échantillons, ce qui est un grand avantage compte tenu de la grande variabilité de la dénitrification.

Compte tenu de nos moyens matériels, la méthode du blocage à l'acétylène de type statique a été choisie. L'expérience se réalise sur des échantillons composés, ici correspondant à 4 carottes de sol dans une boîte hermétique, munie d'un septum pour permettre le prélèvement de gaz.

Le mode opératoire général est composé de plusieurs étapes (Figure 2-16) :

- prélèvement de sol : à l'aide d'un carotteur ou d'une tarière
- stockage : en chambre froide à 4-5°C pour stopper les réactions biologiques
- incubation
- prélèvement de gaz
- chromatographie en phase gazeuse



**Figure 2-16 : Protocole de mesure de la dénitrification réelle**

L'expérience a été réalisée sur 4 sites du bassin versant de Goins (1 en haut de la parcelle de référence, 1 au milieu de la parcelle, 1 en bas de la parcelle, 1 dans la forêt), et sur deux horizons de 25 cm d'épaisseur (Figure 2-17). Trois campagnes de prélèvements ont été effectuées : le 28/02/07 ; le 27/03/07 et le 03/05/07.

On incube alors les échantillons de sol, avec, pour un horizon d'un site, une boîte avec acétylène et une sans (témoin), dans une chambre froide à température du sol. La boîte "témoin" permet d'évaluer indirectement la production de  $N_2$ , par la différence de production de  $N_2O$  entre les boîtes avec acétylène et celles sans.

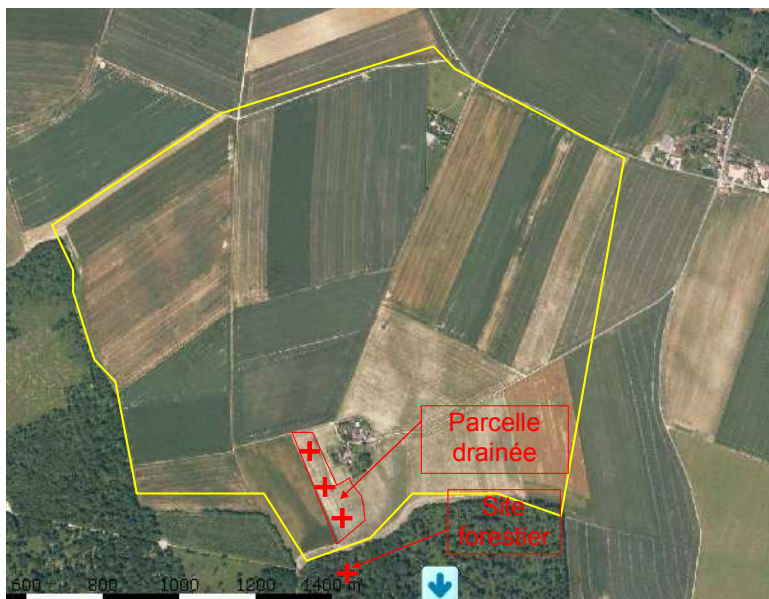


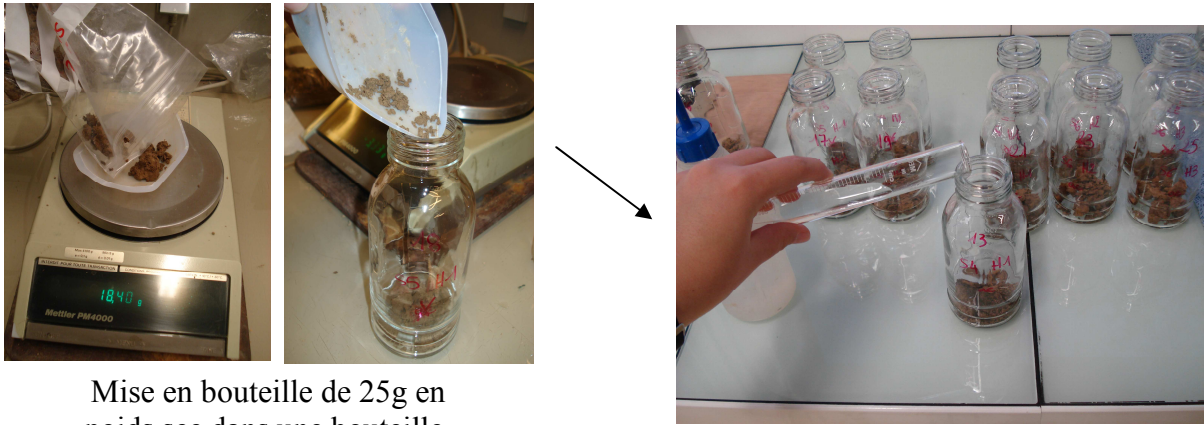
Figure 2-17 : Situation des points de prélèvement de sol sur la photo aérienne du sous bassin de Goins (limites en jaune)

#### 2.4.2. Mesure de la dénitrification potentielle

Elle détermine le taux maximal de dénitrification qui peut avoir lieu dans le sol, sans développement biologique (Figure 2-18).

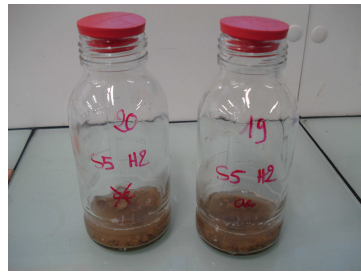
Pour cela, un échantillon de 25 gr de sol (poids sec), préalablement homogénéisé (mélange de terre provenant de tous les points de prélèvement de l'horizon du site), est placé en conditions optimales, par un ajout d'eau distillée, de  $\text{KNO}_3$  et de glucose, en concentration finale  $50 \mu\text{g}$  de  $\text{N-NO}_3^-$  par g de sol sec, soit  $9,027 \text{ mg}$  de  $\text{KNO}_3$  par échantillon, et de  $300 \mu\text{g}$  de C-glucose par g de sol sec, soit  $7,5 \text{ mg}$  par échantillon (Luo et al., 1996).

Afin de se placer en condition anaérobie, des flush à l'hélium sont réalisés pour faire le vide dans la bouteille et d'obtenir une atmosphère d'hélium contenant peu d' $\text{O}_2$  (inférieur à  $0,1\%$  si possible).



Mise en bouteille de 25g en poids sec dans une bouteille.

Ajout de 25 ml d'eau.



Fermeture des bouteilles de manière hermétique avec les septums et bague de serrage.



Ajout de 1 ml des solutions de glucose et de KNO<sub>3</sub> de concentrations massique respectives 9,027 mg/ml et 7,5 mg/ml.



Mise à vide



Injection d'hélium puis remise à vide. (La bouteille est renversée afin de faire buller l'hélium dans l'eau ce qui chasse l'oxygène dissous et assure de meilleures conditions anaérobies).

Répétition de l'opération (x2)

Ajout de l'acétylène dans les bouteilles qui en nécessitent. On laisse le gaz diffuser durant minimum 5 min.



Remise à pression atmosphérique à t<sub>0</sub>.

Figure 2-18 : Protocole expérimental de mesure de la dénitrification potentielle

Les calculs réalisés à partir de ces mesures pour calculer la dénitrification réelle et la dénitrification potentielle sont détaillés en Annexe 1.

## 2.5. MODELISATION A DIFFERENTES ECHELLES SPATIALES

*Comme indiqué dans le chapitre 1, l'ensemble des observations réalisées sur la dynamique de l'azote dans notre site expérimental a été synthétisé par le recours à la modélisation, tant à l'échelle de la parcelle (DRAINMOD-N II), qu'à l'échelle des sous-bassins versants (SENEQUE).*

*La modélisation a pour objectif de valider les schémas conceptuels ou de compréhension des processus.*

### 2.5.1. Le modèle DRAINMOD-N II

L'utilisation du modèle Drainmod-N a pour but de quantifier les processus de transfert d'eau et d'azote dans les sols drainés en fonction des conditions climatiques, des propriétés physiques du milieu et des caractéristiques du réseau de drainage, avec une résolution temporelle fine permettant d'appréhender leur variabilité.

Le modèle hydrologique DRAINMOD a été développé par R. Wayne Skaggs à la North Carolina State University (Skaggs, 1980). Le modèle simule l'hydrologie à la parcelle des sols artificiellement drainés à nappe peu profonde, à pas de temps horaire ou journalier sur des longues chroniques climatiques (e.g. 50 années). Le modèle calcule l'effet du drainage et des pratiques associées, sur les hauteurs de nappe, les débits et les rendements des cultures.

DRAINMOD a été testé pour un grand nombre de conditions et de pays dans le monde, comme le montrent les dizaines de publications écrites à partir de ce modèle ([http://www.bae.ncsu.edu/soil\\_water/drainmod/index.html](http://www.bae.ncsu.edu/soil_water/drainmod/index.html)). Depuis le début des années 1990, de nouveaux modules ont été ajoutés à DRAINMOD pour simuler l'impact du drainage sur la qualité de l'eau, pour les zones de cultures mais aussi les zones forestières.

La dernière version du modèle disponible et utilisée ici permet de simuler les pertes azotées dues au drainage, mais aussi les problèmes de salinité des sols.

#### 2.5.1.1. Module hydrologique

Les processus hydrologiques simulés sont les suivants : précipitations, drainage, infiltration, évapotranspiration, ruissellement, stockage d'eau à la surface du sol et en zone non saturée. Le modèle calcule un bilan de l'espace poral dans le sol à chaque pas de temps :

$$\Delta V = D + ET + DS - F \quad (11)$$

où  $\Delta V$  représente la variation du volume d'eau du sol,  $D$  le volume d'eau évacué par le drainage,  $ET$  le volume d'eau évacuée par l'évapotranspiration,  $DS$  la drainance et  $F$  l'infiltration.

Un schéma du principe de fonctionnement hydrologique est présenté sur la Figure 2-19. L'évaluation de ces différents processus nécessite des hypothèses que l'on va détailler.

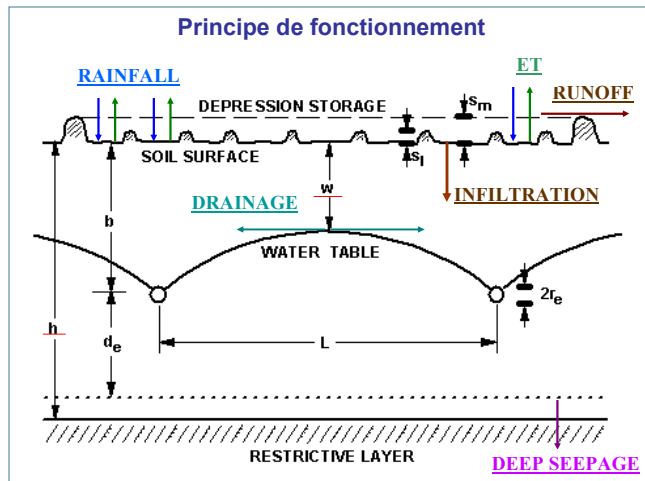


Figure 2-19 : Schéma du principe de fonctionnement de Drainmod

Dans le modèle DRAINMOD, la représentation d'un système drainant saturé est issue de la combinaison de la loi de Darcy et de la loi de conservation de la masse. Un bilan du volume de pores est effectué à chaque pas de temps. Le bilan hydrique de base de DRAINMOD ne requiert pas la connaissance du profil de la teneur en eau dans le sol. Cependant, les calculs évaluant les différents éléments, comme le drainage ou l'ET, dépendent de la position de la nappe et de ce profil. A chaque pas de temps, DRAINMOD recalcule donc ce profil et la profondeur de la nappe, en faisant l'hypothèse d'un équilibre hydrostatique.

- **Le drainage**

Le toit de la nappe n'est pas une surface rectiligne entre les drains, mais plutôt une forme ellipsoïdale. Mais compte tenu de la faible épaisseur de la zone saturée par rapport à l'écartement des drains, on fera l'hypothèse que les écoulements sont uniquement horizontaux (hypothèse de Dupuits – Forchheimer), et par conséquent une nouvelle surface saturée est calculée (Figure 2-20), comme le montre le schéma ci-dessous.



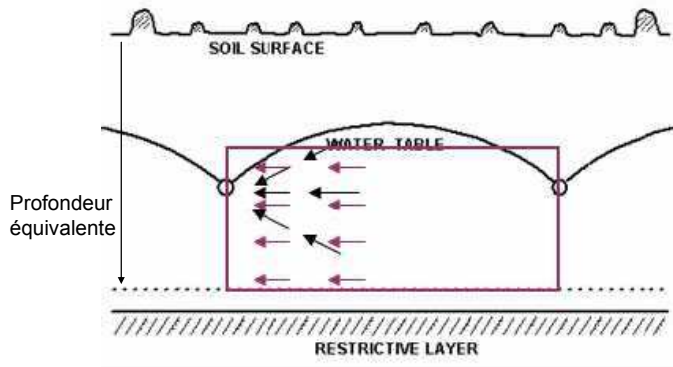


Figure 2-20 : Hypothèse de Dupuits-Forchheimer

Les circulations dans la nappe sont parallèles et horizontales. Cette hypothèse est d'autant plus valable que l'épaisseur de la zone saturée est faible par rapport à l'écartement des drains (Lesaffre, 1988).

L'équation de Hooghoudt est utilisée pour déterminer le flux d'eau drainée.

$$Q(H) = \frac{(KH^2 + 2K_m d_e H)}{L^2} \quad (12)$$

où  $K$  est la conductivité horizontale (cm/h),  $H$  la hauteur de nappe à l'inter-drain (cm),  $K_m$  la conductivité hydraulique à saturation (cm/h),  $d_e$  la profondeur équivalente de l'imperméable par rapport aux drains (cm) et  $L$ , le demi-écartement des drains (cm).

### • L'évapotranspiration

La détermination de l'évapotranspiration se fait en deux étapes. Tout d'abord, l'évapotranspiration potentielle ETP est estimée à partir des données météo (température, vitesse du vent, humidité...). Cette valeur représente la quantité d'eau mobilisée par le système sol - plante quand la quantité d'eau dans le sol n'est pas limitante. Ensuite, on vérifie si l'ET n'est pas limitée par la disponibilité en eau.

En effet, il existe un flux maximal ascendant que peut fournir la nappe. Celui-ci est fonction de la profondeur de la nappe et diminue avec celle-ci. Si l'ETP est inférieure au flux maximal ascendant que peut fournir la nappe,  $ET = ETP$  tout simplement. En revanche si l'ETP devient supérieure à la quantité d'eau issue de la nappe, un déficit se crée. Ce manque sera comblé par le prélèvement de l'eau accumulée dans la zone racinaire.

Mais le prélèvement dans la zone racinaire ne peut être tel que la teneur en eau en surface devienne inférieure à la teneur dite de flétrissement des plantes, à partir de laquelle les plantes ne peuvent plus soutirer d'eau du sol. Si le besoin est supérieur le modèle crée une zone sèche de la surface jusqu'à une certaine profondeur, telle que l'ETP soit satisfaite. Au maximum cette zone sèche peut atteindre la limite inférieure de la zone racinaire. Une fois cette profondeur atteinte, l'ETP est limitée par la disponibilité en eau du sol. L'ET est alors égale au flux maximum ascendant d'eau qui

peut transiter dans la colonne de sol et les plantes flétrissent car elles ne disposent plus d'une teneur en eau suffisante (Figure 2-21).

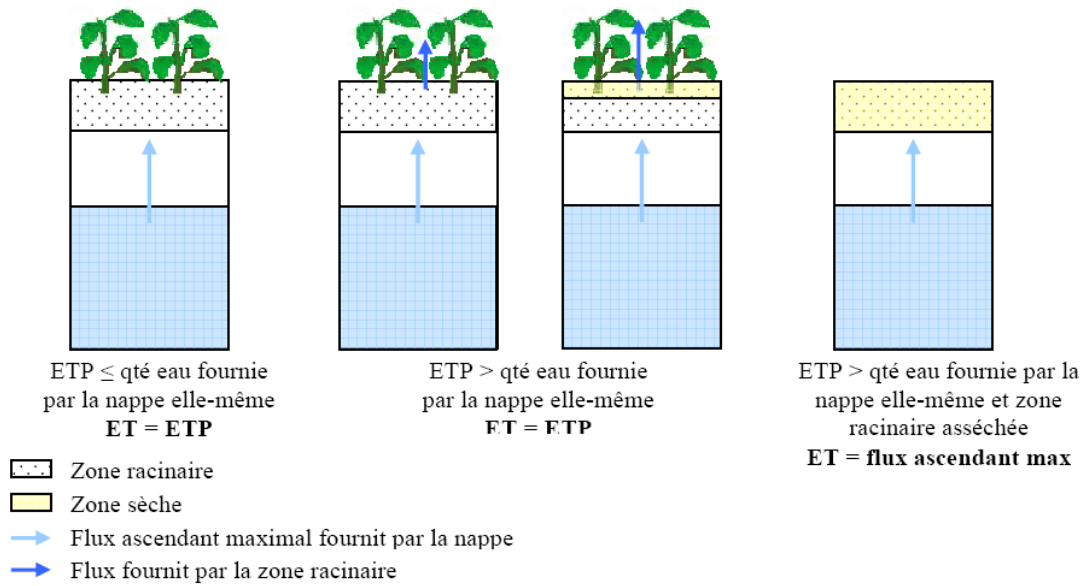


Figure 2-21 : Les différents cas d'évapotranspiration et le concept de zone sèche (Faure, 2007)

L'ET ôte de l'eau et tend donc à faire diminuer la nappe du volume maximum qu'elle peut fournir. Si celui-ci n'est pas suffisant, l'ET déforme le profil dans sa partie supérieure. En effet, on voit que pour une profondeur de nappe donnée et donc un flux maximal ascendant, selon la demande en ET le profil se déforme. L'assèchement de la zone racinaire se manifeste par une baisse de la teneur en eau dans les premiers centimètres de sol jusqu'à un maximum, la teneur en eau au point de flétrissement (Figure 2-22).

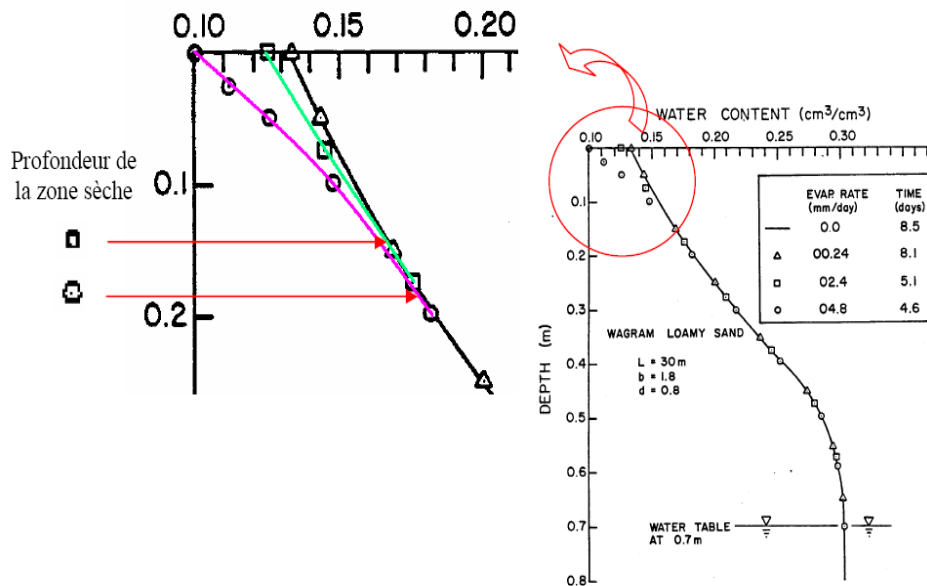


Figure 2-22 : Influence de l'ET sur le profil hydrostatique et la hauteur de nappe d'après Skaggs (1980) et Faure (2007)



- **La drainance**

La drainance est calculée grâce à la charge hydraulique et la conductivité de la couche dite imperméable.

- **L'infiltration**

L'infiltration est un paramètre complexe dépendant des propriétés du sol (conductivité hydraulique, teneur en eau initiale, compaction...), des caractéristiques des cultures (profondeur racinaire, étendue de la culture...), et du climat (intensité de la pluie, durée, température...). Si le taux de précipitations n'excède pas la capacité maximum d'infiltration du sol, le volume infiltré est égal à la pluie. S'il excède cette capacité maximum, un bilan hydrique en surface, donnant l'équation suivante, permet de calculer l'infiltration :

$$RP = F + \Delta S + RO \quad (13)$$

où  $P$  représente la pluie,  $F$  l'infiltration,  $RO$  le ruissellement, et  $\Delta S$  la variation du volume stocké en surface dans les microvillosités du sol.

En effet, la surface du sol n'est pas lisse, mais présente des irrégularités comme on le voit sur la Figure 2-20, qu'il soit labouré ou non. Lors d'une pluie, de l'eau s'accumule donc dans cette zone et est stockée, jusqu'à ce qu'elle se soit infiltrée.

Cette capacité maximale d'infiltration est calculée par DRAINMOD en utilisant l'équation de Green et Ampt (1911). Celle-ci a été établie en appliquant la loi de Darcy de part et d'autre de la zone d'infiltration de l'eau appelée "front saturé" du sol (Figure 2-23). En effet, si l'on considère une couche de teneur en eau uniforme, l'eau s'infiltrant dans la colonne de sol crée une zone humide en surface qui se propage petit à petit en profondeur.

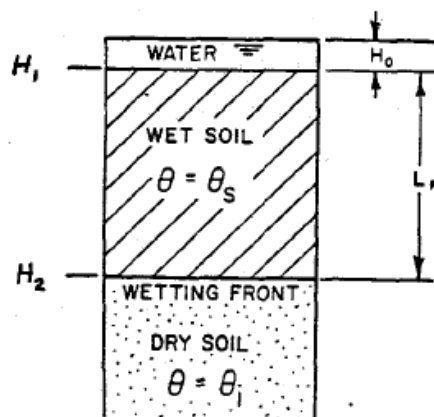


Figure 2-23 : Définition des termes de Green and Ampt, d'après Skaggs (1980)

On obtient l'équation suivante :

$$F = K_s \times (H_2 - H_1) / L_f \quad (14)$$

où F est l'infiltration (cm/h),  $L_f$  la longueur de la zone humide du sol (cm),  $K_s$  la conductivité hydraulique de la zone humide du sol (cm/h),  $H_2$  la charge hydraulique du front d'humidification (cm) et  $H_1$  la charge hydraulique à la surface du sol (cm).

### 2.5.1.2. Module biogéochimique

Un module biogéochimique a été couplé à DRAINMOD pour devenir DRAINMOD-N II (Youssef et al., 2005). Le nouveau modèle prend en considération plusieurs formes azotées : les nitrates mais aussi les formes ammoniacales et les formes organiques. Le cycle de l'azote est donc complet et le modèle intègre également une représentation du cycle du carbone.

Les processus considérés sont : la fixation de l'azote atmosphérique, l'application de fertilisants sous toutes leurs formes, l'absorption d'azote par les plantes, la minéralisation, l'immobilisation, la nitrification et la dénitrification, la volatilisation et les pertes dues au ruissellement et au lessivage (Figure 2-24).

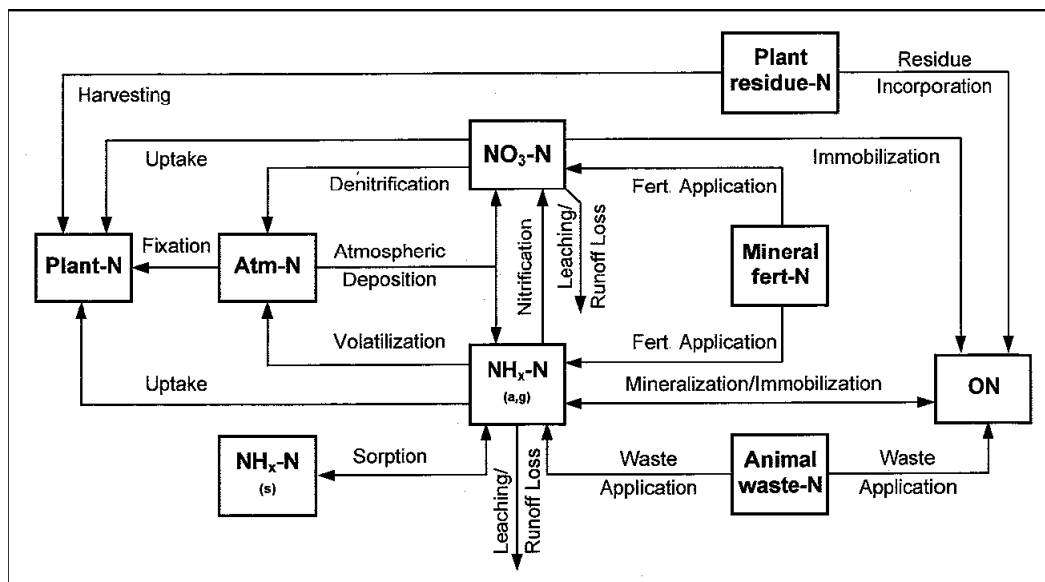


Figure 2-24 : Cycle de l'azote de DRAINMOD-N II, d'après Youssef et al. (2005)

- **Equation de base**

Le modèle calcule à chaque pas de temps les concentrations en nitrates et ammonium dans le sol et dans l'eau des drains. Pour cela, le transport des différentes formes azotées est régi par l'équation

d'advection – dispersion – réaction (ADR), ce qui donne le bilan massique pour une forme répartie entre les phases aqueuses, gazeuses et solides :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta_a C_a + \theta_g C_g + \rho_b C_s) = \frac{\partial}{\partial z} \left( \theta_a D_a \frac{\partial C_a}{\partial z} + \theta_g D_g \frac{\partial C_g}{\partial z} \right) - \frac{\partial (v_a C_a)}{\partial z} + S \quad (15)$$

où  $\theta_a$  et  $\theta_g$  sont les teneurs volumétriques dans les phases aqueuse et gazeuses ;  $C_a$ ,  $C_g$  et  $C_s$  les concentrations dans les différentes phases ;  $\rho_b$  la densité apparente sèche ;  $v_a$  le flux volumétrique dans la phase aqueuse;  $D_a$  le coefficient de dispersion hydrodynamique qui caractérise le transport dispersif dans la phase aqueuse;  $d_g$  le coefficient de diffusion moléculaire qui caractérise le transport diffusif dans la phase gazeuse et S un terme puits/source.

A chaque itération, DRAINMOD-N II résout dans un premier temps la partie de l'équation 15 concernant les transports verticaux afin d'obtenir des concentrations intermédiaires. Celles-ci sont ensuite utilisées pour résoudre la partie Réaction/Transformation (S) de l'équation 15. Les transports verticaux sont calculés de façon numérique.

Le terme puits/source donne pour la dénitrification :

$$S_{den} = f_e V_{\max,den} \left( \frac{C_{NO_3}}{K_{m,NO_3} + C_{NO_3}} \right) \times \left( \frac{C_c}{K_{m,c} + C_c} \right) \times \left( \frac{\rho_b}{\theta_a} \right) \quad (16)$$

où  $S_{den}$  est le taux de dénitrification,  $V_{\max,den}$  le taux maximum de dénitrification rencontré,  $C_{NO_3}$  la concentration en nitrates,  $C_c$  la concentration en substrats carbonés,  $K_{m,NO_3}$  la constante de demi saturation en nitrates et  $K_{m,c}$  la constante de demi saturation en substrats carbonés. Le modèle tient également compte des effets environnementaux (température, pH, teneur en eau...) sur les différentes transformations, et peut cumuler ses effets. En effet,  $f_e$  est une fonction réponse adimensionnelle pour les facteurs environnementaux.

$$f_e = f_t f_{sw} \quad (17)$$

où  $f_t$  est la fonction réponse température et  $f_{sw}$  est la fonction réponse teneur en eau.

$$f_t = \exp \left[ -0,5\beta T_{opt} + \beta \left( 1 - \frac{0,5T}{T_{opt}} \right) \right] \quad (18)$$

où T est la température du sol (°C),  $T_{opt}$  est la température optimum pour laquelle  $f_t$  est égale à 1, et  $\beta$  est un coefficient empirique.

Pour la dénitrification  $f_{sw}$  est égale à l'équation suivante :

$$f_{sw} = \begin{cases} 0 & s < s_{dn} \\ \left( \frac{s - s_{dn}}{1 - s_{dn}} \right)^{e_1} & s > s_{dn} \end{cases} \quad (19)$$

où  $s$  est la saturation relative (sans dimension),  $s_{dn}$  est la saturation relative en dessous de laquelle il n'y a pas de dénitrification et  $e_1$  est un exposant empirique.

La Figure 2-25 synthétise les forçages, les paramètres et les variables de sortie du modèle Drainmod-N.

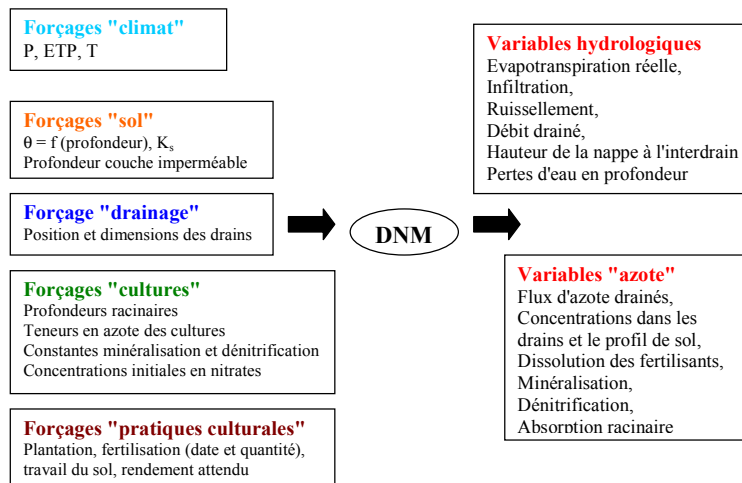


Figure 2-25 : Schéma des entrées-sorties de DRAINMOD-N II

## 2.5.2. Le modèle SENEQUE

Après l'étude des processus à l'échelle de la parcelle, l'utilisation du modèle SENEQUE sur les sous-bassins versants emboîtés d'ordre 1, 2 et 3 a pour objectif de quantifier les processus de rétention riparienne et les processus de rétention in-stream.

### 2.5.2.1. Présentation du modèle

RIVERSTRAHLER est un modèle simulant la qualité de l'eau et le fonctionnement biogéochimique des grands réseaux hydrographiques (Garnier et al., 1995; Billen et Garnier., 1999; Billen et al., 2001). Il calcule au pas de temps décadaire les principales variables de la qualité physico-chimique et microbiologique des eaux de surface en fonction des contraintes constituées par la morphologie des cours d'eau, les conditions météorologiques et climatiques, l'usage du sol du bassin versant et les rejets ponctuels d'eaux usées. L'intégration de RIVERSTRAHLER dans une interface

SIG qui en permet une application spatialement distribuée, d'abord développée pour le bassin de la Seine, est appelée SENEQUE (Ruelland et al., 2007) (Figure 2-26).

SENEQUE est constitué d'un modèle de cinétique des processus microbiologiques dans les hydrosystèmes, le modèle RIVE, couplé à un modèle hydrologique HYDROSTRAHLER, qui calcule les composantes superficielles (ruissellement et écoulement de sub-surface) et phréatique (débit de base) du débit de chaque sous-bassin défini au départ, à partir des variations saisonnières de la pluviométrie et de l'évapotranspiration. Ce modèle ne décrit que le fonctionnement biogéochimique du réseau hydrographique et non celui du bassin versant.

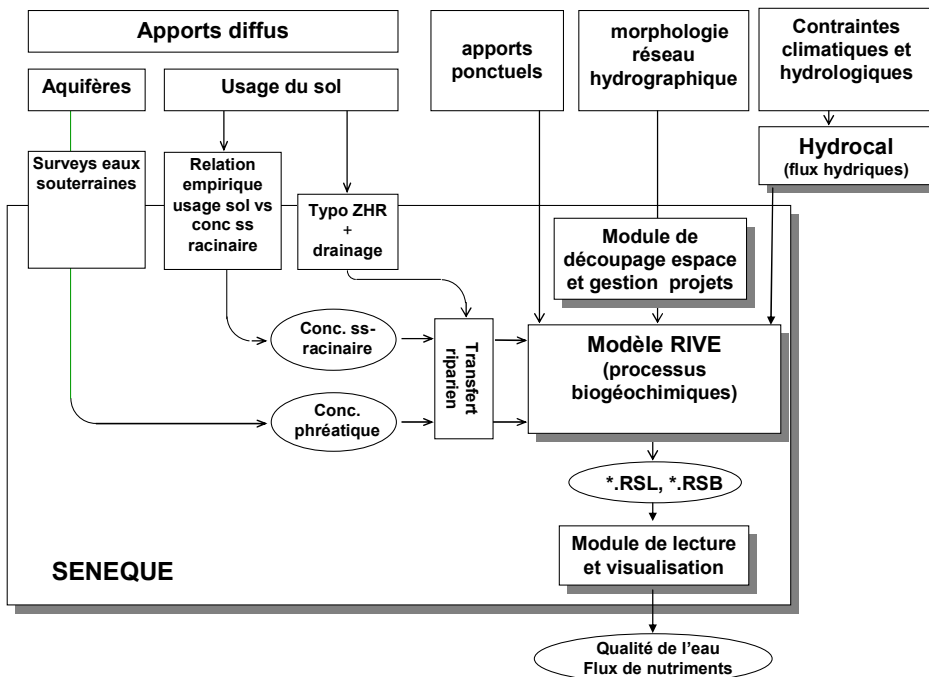


Figure 2-26 : Le fonctionnement de Sénèque : prise en compte des entrées au réseau hydrographique et calcul par Riverstrahler du fonctionnement biogéochimique des cours d'eau

### 2.5.2.2. Modèle HYDROSTRAHLER

Le réseau hydrographique est décrit comme une combinaison de 3 types d'objets : les sous-bassins amont (ou 'feuilles'), les axes de rivières (ou 'branches') et les milieux stagnants en connexion (étangs ou réservoirs). La description des sous-bassins est hiérarchisée sur la base de la notion d'ordre de Strahler. Le chevelu hydrographique est représenté par un schéma régulier de confluence de tributaires d'ordre croissant. Le modèle calcule un comportement moyen pour les tributaires de chaque ordre. Les axes de rivières sont quant à eux représentés d'une manière plus fine, permettant la description de profils en long avec une résolution de l'ordre du km. En ce qui concerne les milieux stagnants en communication, ils sont pris en compte, soit de manière statistique lorsque, comme c'est le cas pour les étangs, ils se raccordent aux différents ordres d'un sous-bassin (on considère alors leurs caractéristiques moyennes par ordre hydrologique), soit sous forme individualisée, comme c'est le cas

pour les grands ouvrages de retenues connectés sur un axe de rivière (on tient compte d'une morphologie précise et des valeurs réelles journalières des débits dérivés et restitués).

La Figure 2-27 présente les relations entre la pluie, l'évapotranspiration, et les transferts d'eau à travers un compartiment sol et un compartiment aquifère. Le ruissellement de surface n'a lieu que lorsque le sol est saturé. Les écoulements de sub-surface et l'infiltration sont fonction de la teneur en eau dans le sol (relations linéaire) et les écoulements de base sont fonction du niveau de la nappe (relation linéaire).

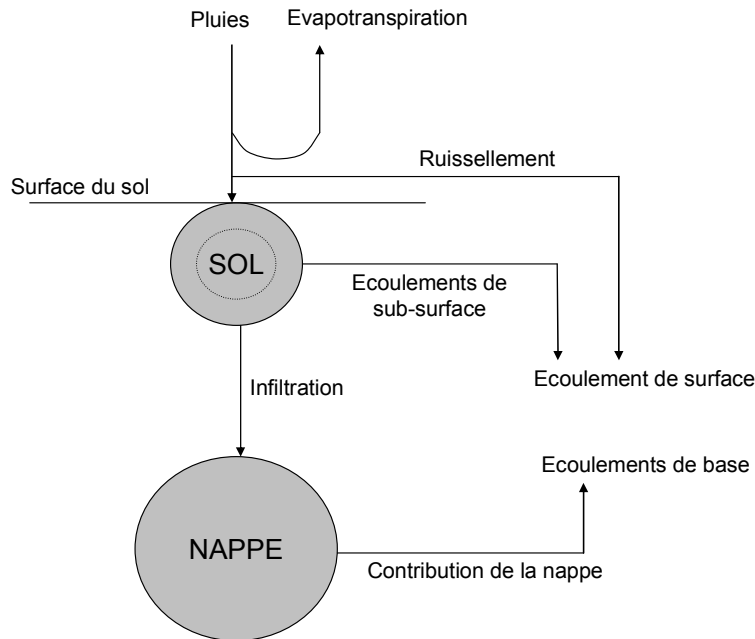


Figure 2-27 : Le modèle HYDROSTRAHLER, d'après Billen et Garnier (1999)

### 2.5.2.3. Modèle RIVE

Un des principes de base du modèle SENEQUE est celui de l'unicité des processus à travers l'ensemble du continuum aquatique : des têtes de bassins à l'estuaire, des étangs aux grandes retenues, les processus microscopiques qui déterminent le fonctionnement de l'écosystème sont identiques dans leur nature et leur cinétique. Ce sont les contraintes hydrologiques, morphologiques ou liées aux apports du bassin versant qui induisent les différences de fonctionnement des secteurs successifs de ce continuum. Un seul et même module représentant finement ces processus microscopiques est donc utilisé pour toutes les composantes de l'hydrosystème. La plupart des paramètres cinétiques caractérisant ces processus sont fixés a priori, à partir d'observations ou d'expérimentations de terrain ou de laboratoire, et ne font donc l'objet d'aucune procédure de calage.

La qualité de l'eau dans l'ensemble du réseau hydrographique est décrite par la concentration en oxygène, en nutriments ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , PIP,  $\text{SiO}_2$ , BSi), en matières en suspension et en carbone organique dissous et particulaire (3 classes de biodégradabilité).

Le modèle RIVE est fondé sur la connaissance de nombreux processus chimiques et biologiques et fait intervenir un grand nombre de variables d'état. Ainsi sont décrits en détail la dynamique des populations phytoplanctoniques (Garnier et al., 1995), la dégradation de la matière organique par les populations bactériennes hétérotrophes planctoniques (Billen et al., 1999) et la nitrification dans la colonne d'eau (Brion et Billen, 1998), la dégradation de la matière organique benthique et les processus associés de nitrification et de dénitrification dans les sédiments (Thouvenot et al., 2006).

#### 2.5.2.4. Apports diffus : conditions limites

Contrairement à beaucoup de modèles de tronçons de rivière, RIVERSTRAHLER couvre l'ensemble d'un réseau hydrographique et s'affranchit ainsi de la nécessité de renseigner des conditions limites amont, autres que celles qui définissent les apports diffus du bassin versant.

Dans la démarche RIVERSTRAHLER, les apports diffus représentent la condition limite amont du modèle : la composition des deux composantes (superficielle et phréatique) du débit en provenance du bassin versant doit être connue pour chaque sous-bassin.

La composante superficielle du débit est supposée avoir la composition moyenne de l'eau du sol à la base de la zone racinaire. Dans l'application du modèle, cette composition est souvent définie en utilisant des relations empiriques en fonction de l'usage du sol du bassin versant. Elle peut aussi être directement définie par des mesures réalisées sur des drains, ou sur des prélèvements issus de bougies poreuses ou d'analyse du sol. Elles peuvent enfin être renseignées à partir des résultats de modèles agronomiques prédictifs du lessivage des sols.

A cause de l'inertie de leur réponse aux pollutions diffuses, la composition des aquifères ne reflète pas nécessairement l'usage actuel du sol de leur zone d'alimentation. La concentration moyenne des eaux souterraines, qui constituent le débit de base des cours d'eau, peut ne pas être identique à celle des eaux sous-racinaires qui les alimentent, mais doit être déterminée empiriquement à partir des analyses disponibles de la qualité effective des principaux aquifères du bassin, ou résulter de calculs par un modèle hydrogéologique.

#### 2.5.2.5. Apports ponctuels

Les données relatives aux apports ponctuels d'eaux usées par les ouvrages d'assainissement et les industriels ont été fournies par l'Agence de l'Eau Seine-Normandie, pour les années 1991 et 1996. Ces apports sont répartis par ordre hydrologique pour les sous-bassins, tandis qu'ils sont pris en compte individuellement par leur position kilométrique exacte dans les branches.

#### 2.5.2.6. Rétention riparienne

Le modèle Riverstrahler prend en compte un coefficient de transfert des nitrates à travers les zones ripariennes, qui rend compte de manière globale des processus de rétention des nitrates susceptibles d'intervenir entre la base de la zone racinaire (ou les aquifères) et leur arrivée dans les cours d'eau eux-mêmes (Billen et Garnier, 1999). La valeur de ce coefficient est déterminée pour chaque sous-bassin par ajustement sur les observations de concentrations en nitrate disponibles à l'exutoire.

## 2.6. CONCLUSION

A titre de synthèse de ce chapitre méthodologique, le Tableau 2-4 résume la diversité des approches expérimentales et de modélisation mises en œuvre dans notre étude, en fonction des objectifs fixés et de leurs échelles spatiales et temporelles. Des mesures de terrain et de laboratoire ont été couplées à des analyses isotopiques et un travail de modélisation a été réalisé de façon à multiplier les approches et à obtenir des informations à différentes échelles spatiales et temporelles.



**Tableau 2-4 : Synthèse méthodologique**

<b>Processus Etudiés</b>	<b>Bilans Azotés</b>	<b>Dénitrification dans les sols cultivés</b>				<b>Dénitrification riparienne et benthique</b>	
<b>Objectif</b>	Estimation de la rétention de l'azote	Localisation spatiale des processus	Quantification du processus			Caractérisation des processus - Approche semi-quantitative	Quantification des processus
<b>Méthodologie</b>	Suivi des débits et des concentrations en azote - Estimation des intrants	Suivi du $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ Suivi du $\delta^{15}\text{N-Norg}$	Algorithme	Mesure de la dénitrification	Modélisation DRAINMOD-N	Suivi du $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$	Modélisation SENEQUE
<b>Echelle Spatiale</b>	Parcelle + Bassin Versant	Parcelle				Bassin Versant	Bassin Versant
<b>Echelle Temporelle</b>	Saisonnier + Annuel	Annuel		Saisonnier + Annuel		Saisonnier + Annuel	Saisonnier + Annuel

Chapitre 3  
TRANSFERT ET RETENTION DE L'AZOTE  
DANS DES BASSINS VERSANTS DRAINÉS  
EMBOÎTÉS

*Afin d'estimer la rétention de l'azote sur le bassin versant de l'Orgeval, son cheminement depuis les parcelles agricoles jusqu'à l'exutoire a été suivi.*

*Pour cela, les variations saisonnières des flux d'eau et de nitrate ont été mesurées au cours de 3 années à l'exutoire de plusieurs sous-bassins. En utilisant comme référence les mesures effectuées sur les petits bassins (purement forestier ou purement agricole) les plus amont, un bilan des transferts d'azote attendus dans les bassins plus aval a été calculé. La comparaison avec les mesures met en évidence un important défaut de bilan qui montre l'existence de processus de 'rétention' (ou d'élimination) d'azote. L'objectif est d'identifier la nature et la localisation de ces processus.*

*L'examen de la composition isotopique ( $\delta^{15}\text{N}$ ) des nitrates dans les eaux de surface a permis de déterminer de façon semi-quantitative si la rétention d'azote était due ou non à des processus fractionnants tels que la dénitrification.*

*Enfin, l'application du modèle SENEQUE/Riverstrahler à notre site d'étude a permis de confronter la vision des transferts et rétention d'azote issue de notre bilan empirique avec celle que fournit ce modèle, qui est ainsi pour la première fois mis à l'épreuve d'une application à si petite échelle.*

### **3.1. DYNAMIQUE DES NITRATES DANS UNE SERIE DE BASSINS DRAINÉS EMBOÎTÉS**

*Cette section reprend le texte d'une publication sous presse dans la revue *Physics and Chemistry of the Earth*, faisant suite à une présentation au colloque « *Man and River System 2* », Paris, décembre 2006.*

#### **Nitrate dynamics in artificially drained nested watersheds**

C. Billy; F. Birgand; M. Sebilo; G. Billen; J. Tournebize; C. Kao

##### **Abstract**

There is concern that subsurface drainage, by destroying or by-passing active denitrification areas, may prevent nitrate retention processes and enhance nitrate contamination of surface water by agriculture. To address this question, we studied the flow and concentration signatures of drainage waters and their transformations in a series of 5 nested watersheds, from 1 to 100 km<sup>2</sup> area, in the Brie region near Paris (France). At all scales, nitrate concentrations are generally higher during the winter drainage season compared to the low flow periods (late spring to early fall). High nitrate concentrations characterizing drainage waters are visible at the 1<sup>st</sup>, 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> stream order but are "diluted" by surface runoff from forested zones and buffered by groundwater contributions. The analysis of nitrate chemographs and nitrate budgets established for the different nested watersheds show significant nitrogen retention. Isotopic measurements indicate that the nitrate pool is enriched in  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  as its concentration decreases. Direct estimation of benthic denitrification with benthic

chambers allowed concluding that benthic denitrification is not the only retention mechanism and that “underground” denitrification, affecting nitrate on its way from the base of the root zone down to the limit of the river bed, may in fact dominate nitrogen retention processes even in this intensively drained watershed.

Key words: Drainage, Nitrate retention, Denitrification, nitrate-nitrogen isotopic composition

### 3.1.1. Introduction

In most agricultural areas, a gradual degradation of the quality of ground and surface waters has been observed during the second half of the past century. This degradation has been mainly attributed to agriculture intensification, characterized in part by the increased use of manufactured N fertilizers combined with the implementation of subsurface drainage of agricultural fields. In the mean time, research has shown that a large share of the net input of reactive nitrogen to watersheds is lost or retained before it reaches the outlet, at least in watersheds of several thousands of square kilometers in size (Simmons et al., 1992; Lowrance et al., 1995; Howarth et al., 1996; Behrendt et Opitz, 1999; Billen et Garnier, 1999; Seitzinger et al., 2002). It is generally accepted that 60 to 70 % of the water contributing to large rivers enters hydrosystems via streams of first to third order of Strahler (Strahler, 1957; Vought et al., 1994). Similarly most of the nitrogen, of agricultural origin, found in large rivers enters the aquatic environment through headwater streams (Bach et al., 1997). The Seine River basin (65,000 km<sup>2</sup>), France, is no exception to this rule as areas drained by streams of first to fourth order cover 90 % of the total surface area (Sebilo, 2003; Billen et al., 2007). It thus seems logical that some of the nitrogen loss observed at the basin scale occurs at this smaller scale.

It is commonly admitted that tile-drainage increases nitrate-nitrogen losses from agricultural areas compared to former un-drained situations (Skaggs et al., 1994). In the particular case of agricultural subsurface drained areas (13 % of the arable land in France, mostly on plateau areas), water is directly connected from the soil profile to streams and rivers via drain pipes and thus bypasses riparian corridors. Denitrification in riparian zones has been shown to be very active in reducing nitrate concentrations and load coming from agricultural areas (Lowrance et al., 1984, Peterjohn and Correll, 1984; Jacob and Gilliam, 1985; Haycock and Pinay, 1993; Burt et al., 1999; Cey et al., 1999; Hill et al., 2000; Clément et al., 2003; Sebilo et al., 2003). Thus, artificial subsurface drainage modifies nitrogen dynamics because water residence time in these natural retention zones may be greatly reduced or even suppressed. In addition, no biogeochemical processes such as denitrification are known to occur in buried pipes, which are considered as inert corridors. Magner et al., 2004, by monitoring surface water quality in an agricultural drained basin, show that subsurface drainage have increase the frequency of annual peak flows and the nitrate-N flux because of recalibrated ditches

which are disconnected from riparian corridors. Recently, multi-scale studies compared nitrate loadings at the outlet of nested drained sub-catchments (Tomer et al., 2003; Tiemeyer et al., 2006). These studies, realized in small watersheds (a couple of thousand ha) show that, except some rare exceptions, nitrate concentrations increase with increasing flow rates. This relation between nitrate concentrations and flow rates can vary in a small watershed but it is always over-all positive. It is also observed that single peak flow event can represent a large part of water and nitrate fluxes.

These results indicate the major role of subsurface drainage in increasing nitrate fluxes at the catchment's scale but do not give information about possible nitrogen retention processes occurring in an artificially drained watershed.

In this context, the first challenge of this study is to quantify nitrogen retention and to characterize denitrification processes possibly involved from upstream to downstream in an artificially drained watershed: the Orgeval watershed, France. As nitrate represents 94 to 99.4 % of dissolved nitrogen concentrations in the study site, nitrogen retention is estimated by calculating nitrate budgets at the outlet of nested sub-catchments (from 130 to 10,400 ha). To characterize biogeochemical processes and in particular denitrification, the isotopic tool was used.

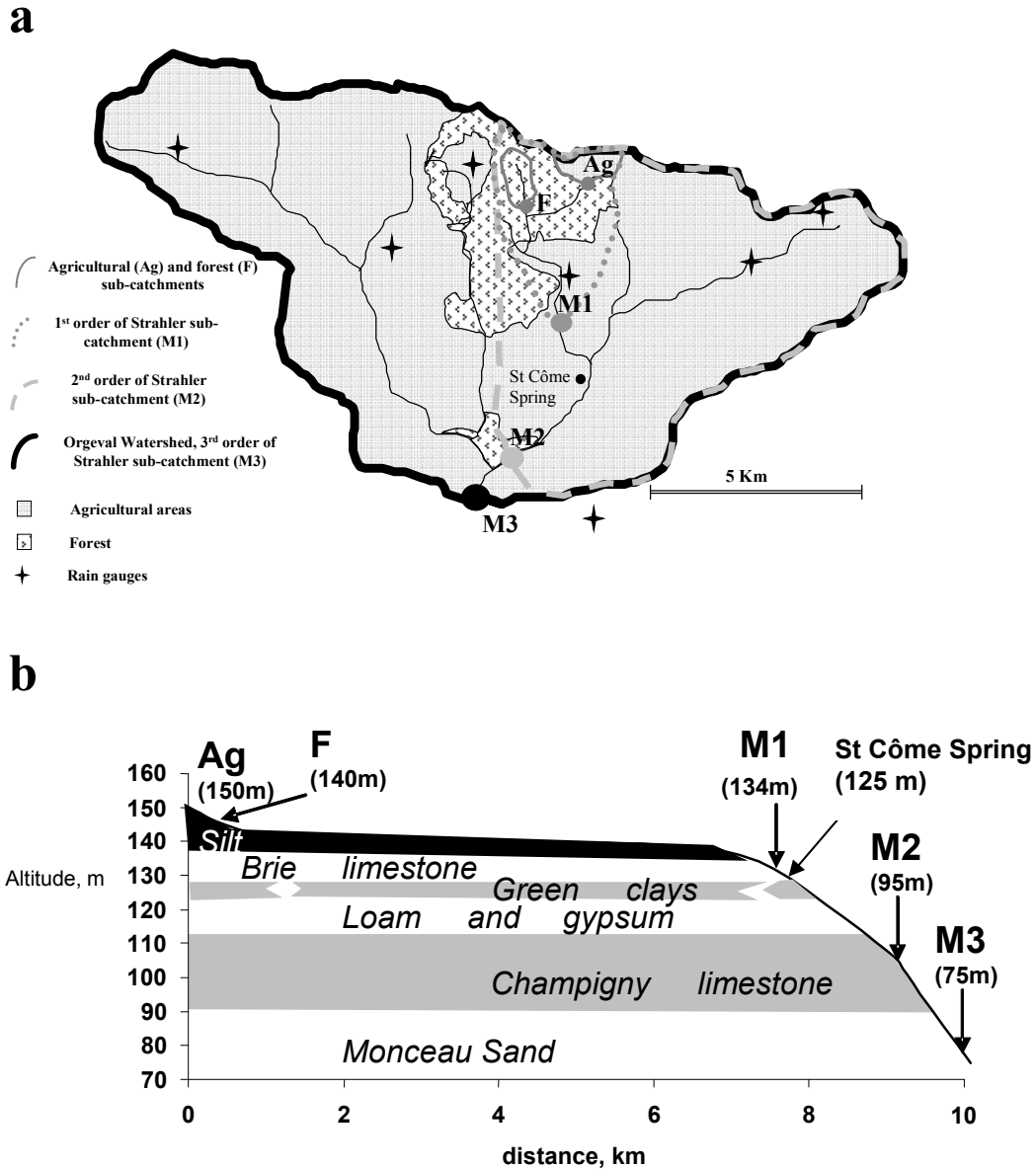
Nitrate isotopic composition in stream water depends on the nitrate origin (fertilizer, manure, etc.) and on the transformation processes the nitrate pool undergoes during its transfer from upstream to downstream in the watershed. Denitrification is known to induce a relative  $^{15}\text{N}$  enrichment of the residual nitrate pool (Mariotti, 1982; Mariotti, 1986; Kellman et Hillaire-Marcel, 1998; Kendall, 1998; Kellman et Hillaire-Marcel, 2003; Sebiló et al., 2006). Measurements of  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$  have thus been frequently used to characterize denitrification in watersheds (Kellman et Hillaire-Marcel, 1998; Mayer et al., 2002; Sebiló et al., 2003, 2006; Kellman, 2004).

The second objective of this paper is to determine the locations where denitrification could occur in the continuum from agricultural soils to the outlet of the watersheds. Even though artificial drainage reduces the water residence time in the soil profile, denitrification could take place at midpoint between the drains in cultivated areas, where waterlogged situations may occur. Even though a large part of water flow is disconnected from riparian zones, downhill areas close to rivers still present situations of greater soil water content than uphill areas, where the conditions for denitrification can be met. Finally, in-stream benthic denitrification can occur in anaerobic sedimentary deposits of the streams. In-situ measurements of benthic denitrification were carried out in May 2005 in the study site, using benthic chambers (Thouvenot et al., 2006). These measurements were used to estimate benthic denitrification to determine the relative role of this process in nitrogen retention compared to “underground” denitrification. The term of “underground” denitrification refers in the following to all processes affecting nitrate in its way from the base of the root zone down to the limit of the river bed, including denitrification in drained soils and riparian denitrification.

### 3.1.2. Materials and methods

#### *Study Site*

The Orgeval catchment, 104 km<sup>2</sup> in size, is located 70 km East of Paris, France (Figure 3-1). It is drained by the 3<sup>rd</sup> order Orgeval stream. Climate is oceanic temperate, with an average annual rainfall of 706 mm. Most of the plateau area forming the Orgeval catchment is covered by a quaternary loess deposit (up to 10 m thick; Fig. 1b), which has evolved into a silty gossic leached brown soil (Typic Haplustalf, Bartoli et al., 1995). The upper layer is constituted of loess silt and the lower one is enriched in clay and sand and thus characterized by a low permeability resulting, during winter, in shallow water table and temporary waterlogged soils. Because of this shallow water table, tile drains have been installed to enable soil cultivation during the winter period. Before 1960, the main agricultural activity was dairy farming. Presently, most of the agricultural land (over 80 %) has been subsurface drained using porous pipes installed 10 m apart and buried 0.8-1 m deep.



**Figure 3-1: The Orgeval watershed: Sub-catchments studied (a) and stratigraphic scale with identified altitude of sub-catchments outlets (Mégnién, 1979) (b)**

Underneath the loess layer, two tertiary aquifer formations, separated by a discontinuous grey clay and loamy gypsum layer, interacts with the Orgeval stream (Mégnién, 1979, Figure 3-1). The Brie Limestone Oligocene formation is the shallowest, with relatively short water residence time; the Champigny Limestone Eocene formation is deeper and has longer water residence time. The river incised all layers in its lower course. When the valley incises the impermeable green clay layer, a number of springs located at the bottom of the Brie Limestone formation emerge and join the river. Because the rock formations are reasonably horizontal in this sedimentary area, we will assume that the surface water catchment and the groundwater catchment are the same and can be derived from the topography.

Grain crop agriculture dominates, Maize-Winter Wheat-Spring Barley (or Wheat) being the main crop rotation. Taking into account the percentage of the surface represented by each crop, the N excess of the agriculture varies between around 20 kg N.ha<sup>-1</sup> during wet years and around 60 kg N.ha<sup>-1</sup> during dry years. The other important land use in the watershed is forest representing 17 % of the total basin area.

Upstream on the plateau, most ditches and first order streams (Strahler, 1957) within cultivated fields are bordered by herbaceous “uncultivated zones” around 5 m wide, intended to limit erosion and to preserve surface water from agricultural pollution. It represents 37 km of stream length. Fourteen km of stream flow through forested zones and the last 13 km are bordered by strips of trees of variable density and around 10 m wide.

### *Methods*

Within the Orgeval watershed, five nested sub-catchments have been monitored for discharge and nitrate concentration. The first one is a drained agricultural sub-catchment (later referred to as Ag) of 130 ha in size; the second one is a forested sub-catchment (later referred to as F) of 110 ha in size. Ag and F all entirely lie on the loess silt layer and do not drain any deep groundwater (Figure 3-1); they support temporary flows only. They represent superficial outflows from respectively agricultural and forested areas. Superficial outflows from agricultural areas correspond to drainage outflows. From forested areas, they correspond to subsurface runoff. The third sub-catchment is a 1<sup>st</sup> order basin draining a mix of forested (50 %) and agricultural (50 %) land (960 ha; later referred to as M1) and including the two previous ones. The M1 sub-catchment drains the Brie aquifer. The fourth watershed is a 2<sup>nd</sup> order sub-catchment (4,570 ha, 20 % forested, 80 % cultivated land) later referred to as M2, and the last one is the whole Orgeval watershed (10,400 ha, 1 % urban areas, 17 % forested, 82 % cultivated land) later referred to as M3 (Fig. 1a). Both M2 and M3 drain the Brie and Champigny aquifers (Figure 3-1).

Rainfall has been recorded at seven locations within the watershed (Figure 3-1). Daily Potential EvapoTranspiration (PET) was measured by the French National Weather Service (Météo France) 1 km south of the watershed.

In order to establish water and nitrate-nitrogen budget, discharges rates and water quality were monitored at the outlet of each sub-catchment. Discharge rates were monitored since October 1998 for the Ag, M2 and M3 sub-catchments, since October 1999 for the F sub-catchment, and since October 2004 for M1. Calibrated V-notch weirs were used for discharge measurements for the Ag, F and M1 sites and rating curves for the M2 and M3 sites, all measurements recorded at hourly time-intervals.

Water quality was monitored since January 1<sup>st</sup> 2005 to May 31<sup>th</sup> 2006 at the outlet of the five sub-catchments, at least on a daily basis or even more frequently, i.e. two times a day during flood



events. Moreover, the St Côme Spring (Fig. 1), emerging just above the impermeable layer of Green Clay, has been sampled 3 times. A first fraction of each water sample was used for nitrogen ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) analyses. Nitrate concentrations were determined using standard methods by colorimetry after reduction into nitrite on a copper cadmium column (Greenberg et al., 1992). A second fraction of some of the water samples was stored frozen at  $-16^\circ\text{C}$  for isotope analyses. Nitrogen isotope ratios of nitrate were measured using the ammonium diffusion method (Sebilo et al., 2004). Analytical precision for isotopic determinations is about  $\pm 0.2\text{‰}$ . Nitrate isotopic measurements were performed only during high flow periods of February and March 2005 and during the low flow period of May and June 2005.

Nitrogen nitrate isotope ratios are expressed with the delta notation,  $\delta^{15}\text{N}$ , defined as:

$$\delta_{\text{sample}}(\text{‰}) = [(R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}) / R_{\text{standard}}] * 1000 \quad (20)$$

where R is the isotopic ratio  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ . Atmospheric nitrogen serves as the international standard with a ratio  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  of 0.003676 (Mariotti, 1983; Mariotti, 1984).

Single step unidirectional reactions are characterized by an isotopic enrichment factor defined as:

$$\varepsilon = 1000(\alpha - 1) \quad (21)$$

with  $\alpha$  the isotopic fractionation defined as the ratio of the two rate constants:

$$\alpha = k^{15}\text{N} / k^{14}\text{N} \quad (22)$$

Laboratory measurements indicate that the denitrification process is characterized by an isotopic enrichment factor ( $\varepsilon$ ) close to  $-18\text{‰}$  (Sebilo et al., 2003). When the reaction occurs within a closed, homogeneous, environment, the Raleigh equation can be used to calculate the isotopic composition of substrate ( $\delta_s$ ) at time t as:

$$\delta_s(t) = \delta_{s0} + \varepsilon \ln (C_t / C_0) \quad (23)$$

where  $\delta_{s0}$  is the isotopic composition of the substrate at initial time,  $C_0$  and  $C_t$  are the concentrations of the substrate at time zero and t, respectively.

However, in environmental systems, these ideal conditions are rarely met. For instance, when surface water nitrate are consumed by denitrification occurring in underlying bottom sediment, only a fraction of the water column nitrate penetrates in the sediment (Birgand et al., 2007), among which only a sub-fraction is removed via diffusion, the other sub-fraction returning to the water column via advection, explaining benthic isotopic enrichment. This results in a much lower apparent enrichment factor (Sebilo et al., 2003). The same is true for every heterogeneous situation, where denitrification acts only on a certain fraction ( $f$ ) of the total nitrate pool, while the remaining is not affected. Sebilo et al. (2003) showed in this case that the isotopic composition of the residual nitrate pool obeys the relationship:

$$\delta_s(t) = \delta_{s0} + \varepsilon (1 - (1-f) C_0/C_t) \cdot \ln [1 - (C_0 - C_t)/(f \cdot C_0)] \quad (24)$$

In practice, the fraction  $f$  is not known, and the latter model only represents an idealization of more complex heterogeneous situations, where several fractions of the total nitrate pool undergo denitrification to different extents. Therefore, under most complex environmental situations, a true isotopic nitrogen budget cannot be established, restricting the use of isotopic signatures to semi-quantitative indicators of the occurrence of denitrification.

### 3.1.3. Results

#### *Climatic conditions and surface outflows*

The Northern French temperate climate cycle is characterized by a wet period, starting in the middle of the fall, when the water balance (Precipitation - PET) becomes positive. A dry season follows, which starts in the middle of the spring when the water balance becomes negative (Table 1). Climate was relatively dry during the hydrologic year 2004-2005, for which 96 mm less than last 6-year average rainfall was recorded.

Significant discharge rates were observed at the Ag and F sub-catchments outlets only during the two winter seasons when the water balance was positive. The water balance during this period represents a potential runoff for each sub-catchment studied. We considered that the difference between outflows at the outlet of sub-catchments and this potential runoff corresponds to water infiltration (hence groundwater recharge). In our local conditions, the functioning of drainage usually starts after 100 mm of cumulated rainfall after the climatic balance has switched to being positive.

Thus, winter seasons, when the water balance is positive (Tableau 3-1), do not correspond to drainage seasons which start after around 100 mm of cumulated rainfall (Tableau 3-2). But, we assume that the water balance during all the winter season is a potential total runoff during the corresponding drainage season. Water stored in soils since the climatic balance switch to being positive until drainage outflow begins was taken into account as potential total runoff.

**Tableau 3-1: Climatic data and surface outflows at the outlet of sub-catchments**

	Winter season 2004/2005; 01/01/05- 02/28/05	Summer season 2005; 03/01/05- 10/31/05	Hydrologic year 2004/2005	Winter season 2005/2006; 11/01/05- 03/31/06	Average on 6 last hydrologic years (1998- 2005)
Precipitation (mm)	242	372	614	229	710
PET (mm)	165	648	813	84	652
Water balance (mm)	77	-276	-199	145	58
Ag Outflows (mm)	2	0	2	12	97
F Outflows (mm)	0	0	0	0,1	80
M1 Outflows (mm)	7	9	16	21	No data
M2 Outflows (mm)	28	41	69	63	219
M3 Outflows (mm)	20	22	42	40	223

**Tableau 3-2: Water budget of the sub-catchments (in mm per period)**

	Active drainage period 2005 ; 01/18/05-02/23/05	Dry period 2005 ; 02/24/05- 01/16/06	Active drainage period 2006 ; 01/17/06-04/05/06
Potential total runoff (mm)	77	0	145
Ag Drain pipe runoff (mm)	2	0	12
F Superficial runoff (mm)	0	0	0.1
M1 Drain pipe runoff + superficial runoff (mm)	1	0	6
M1 Groundwater runoff (mm)	4.7	10	14
M1 Infiltration and/or storage (mm)	71.3	0	125
M2 Drain pipe runoff + superficial runoff (mm)	1.6	0	10
M2 Groundwater runoff (mm)	22.4	56	46
M2 Infiltration and/or storage (mm)	53	0	89
M3 Drain pipe runoff + superficial runoff (mm)	1.6	0	10
M3 Groundwater runoff (mm)	15.4	28	28
M3 Infiltration and/or storage (mm)	60	0	107

In average climatic conditions drainage season begins in October to finish in April. During our study period (January 1<sup>st</sup> 2005 to May 31<sup>th</sup> 2006) outflows at the outlet of the Ag sub-catchment, corresponding to the drainage flow period, only began on January the 18<sup>th</sup> 2005, following a particularly dry fall in 2004, and ended on February 23<sup>rd</sup> 2005. The next flow period started, late again only in January 17<sup>th</sup> 2006, to end April 5<sup>th</sup> 2006. The flow periods of this study were clearly unusually short and started much later compared to the usual climatic cycle.

Total drainage runoff amounted to only 2 mm in 2005 and to 12 mm in 2006. In these relatively dry years, drainage outflows were respectively 95 mm and 85 mm lower than the average of the last 6 years. In the same way, no discharge rate was recorded at the F sub-catchment outlet until March 25<sup>th</sup> 2006, i.e. no flow occurred in 2005. Cumulated outflows during winter 2006 only reached 0.1 mm (Tableau 3-1).

Downstream in the watershed at the M1 outlet, groundwater draining from the Brie aquifer provides permanent flow at this scale. Discharge rates during the drainage season never dropped below 0.01 mm.day<sup>-1</sup>. During the dry season, the highest discharge rate recorded was 0.1 mm.day<sup>-1</sup> (Figure 3-2). Cumulated outflow at M1 amounted to 7 mm during the 2005 wet period, to 9 mm during the summer season and to 21 mm during 2006 wet period. At the outlet of the M2 sub-catchment flow volumes increased to the equivalent of 28 mm during the 2005 wet period, 41 mm during the following dry period, and 63 mm during the 2006 wet period. At the M3 scale, the outflow volume amounted to the equivalent of 20 mm during 2005 wet period, to 22 mm during the following dry period, and to 40 mm during 2006 wet period, i.e., substantially lower than at the M2 outlet in terms of specific discharge.

#### *Water quality monitoring*

Nitrate concentrations at the Ag sub-catchment outlet generally exceeded the European limit for drinking water supply (11.2 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.l<sup>-1</sup>; Figure 3-2). Drainage signature is characterized by a very large range of nitrate concentration values varying from 0.1 to 70 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.l<sup>-1</sup> on our site. The mean discharge weighted concentration at Ag outlet during the two flow periods were 30 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.l<sup>-1</sup> in drainage season 2005 and 26 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.l<sup>-1</sup> in drainage season 2006. At the F outlet, no outflow occurs in winter 2005 and the mean weighted concentration during the drainage period 2006 was 0.8 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.l<sup>-1</sup> (Figure 3-2).

At the 1<sup>st</sup>, 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> order streams (sub-catchments M1, M2, M3) further downstream in the watershed, smaller amplitudes in nitrate concentrations were recorded particularly during the summer periods when drainage pipes remained dry (Figure 3-2). For the M1 sub-catchment, nitrate concentrations (average of 4.6 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.l<sup>-1</sup>) were generally much lower than those of upstream drainage waters (Figure 3-2). Before and after summer low flows, nitrate concentrations rarely fell below 3 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.l<sup>-1</sup>. During summer low flows, and although flow never ceased, nitrate concentrations fell below 0.4 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.l<sup>-1</sup>.

Nitrate concentrations were higher at the M2 and M3 outlets (average of 11.5 and 10 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.l<sup>-1</sup>), compared to those at the M1 outlet (4.6 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.l<sup>-1</sup>) and never fell below 1.5 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.l<sup>-1</sup>. At last, the St Come spring has an average nitrate concentration of 16.5 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.l<sup>-1</sup>, which is higher than average concentrations at the outlet of M1, M2 and M3 stations.

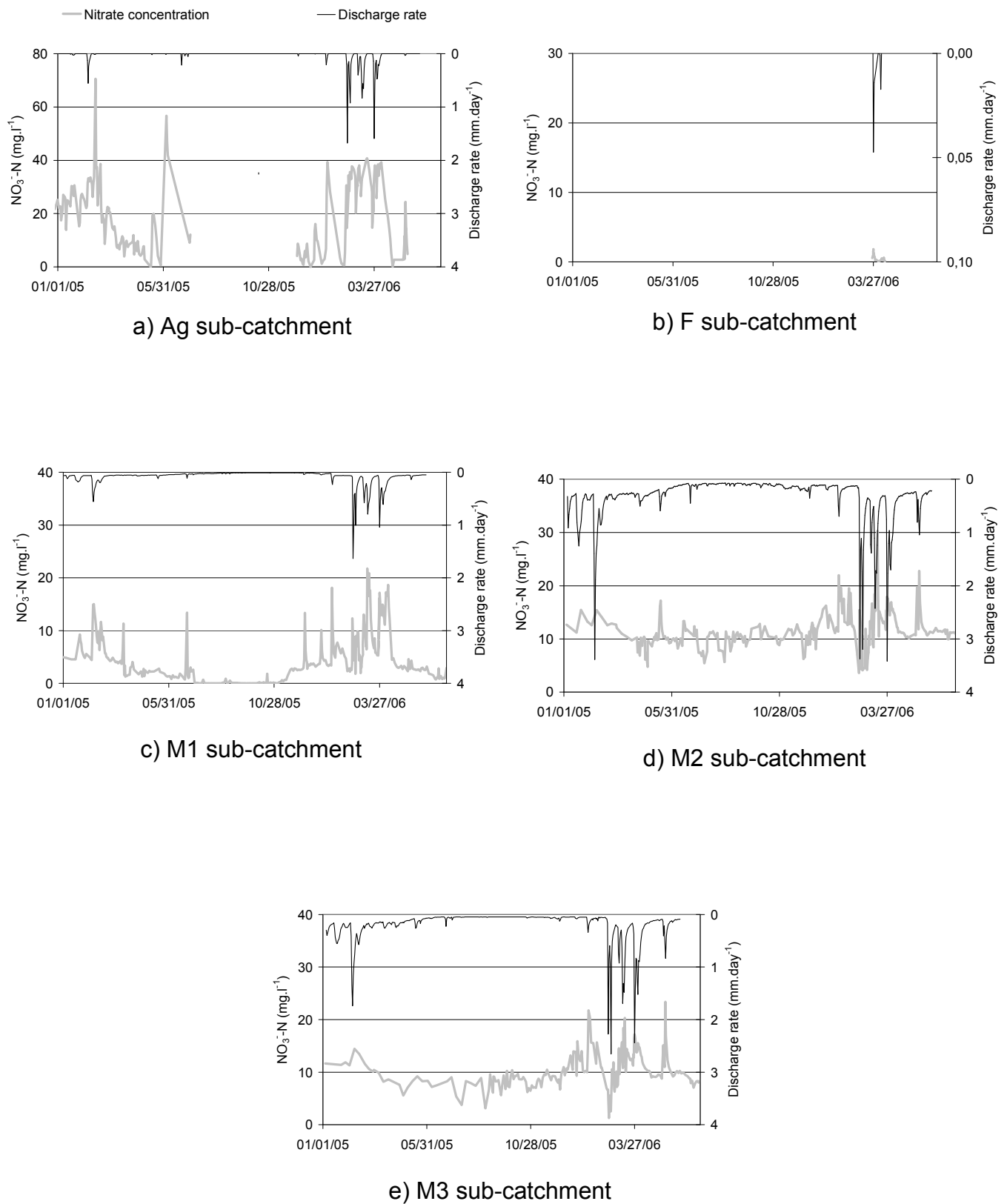
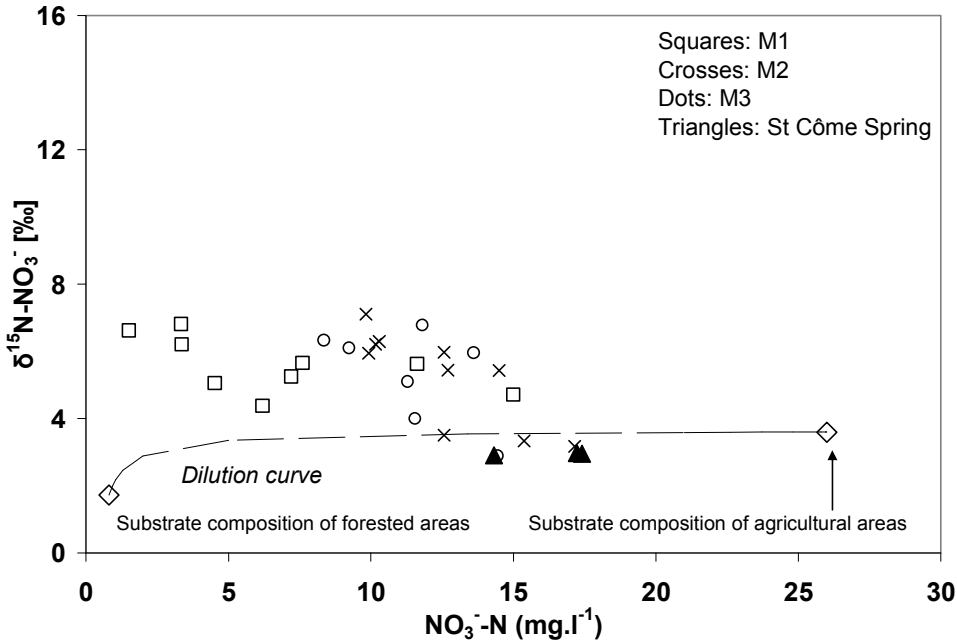


Figure 3-2: Data measured at the outlet of sub-catchments studied from the beginning of the drainage season 2004-2005 and the end of the drainage season 2005-2006

### Isotopic measurements of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$

During drainage periods, at the Ag outlet, the mean isotopic composition of nitrate was 3.6 ‰ (5 measurements). In the forest site (F), the mean  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  value was 1.7 ‰ (3 measurements). The 3 measurements realized in the St Côme Spring showed an average isotopic composition of 2.9 ‰. At the M1, M2 and M3 stations, the results showed an enrichment of the nitrate pool with the heavy isotope  $^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  as concentrations decreased (Figure 3-3).



**Figure 3-3: Isotopic measurements at the 1<sup>st</sup>, 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> orders of Strahler scale**

Considering that nitrate concentrations and isotopic compositions of agricultural and forested waters are references for these land uses, the dilution curve resulting from the simple mixing of water from these two origins can be drawn thanks to the following equations:

$$C_{\text{mixing}} = (Q_{\text{Ag}}C_{\text{Ag}} + Q_{\text{F}}C_{\text{F}}) / (Q_{\text{Ag}} + Q_{\text{F}}) \quad (25)$$

$$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-_{\text{mixing}} = \delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-_{\text{Ag}} - (\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-_{\text{Ag}} - \delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-_{\text{F}}) \cdot (Q_{\text{F}}C_{\text{F}}) / (Q_{\text{F}}C_{\text{F}} + Q_{\text{Ag}}C_{\text{Ag}}) \quad (26)$$

where  $C_{\text{mixing}}$  is the concentration of the water resulting from the mixing of forested and agricultural waters,  $C_{\text{Ag}}$  and  $C_{\text{F}}$  are nitrate concentrations of waters from agricultural and forested zones,  $Q_{\text{Ag}}$  and  $Q_{\text{F}}$  are water fluxes from agricultural and forested zones,  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-_{\text{mixing}}$  is the isotopic composition of the water resulting from the mixing of forested and agricultural waters and at last,  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-_{\text{Ag}}$  and  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-_{\text{F}}$  are isotopic compositions of waters from agricultural and forested zones.

### 3.1.4. Discussion

#### *Water budget*

The specific outflows from the different sub-watersheds for the different periods are very low compared to the potential runoff (the balance of precipitation minus PET) (Tableau 3-1). This result should be related with the dryness of the two winter periods studied. The remaining part probably infiltrated below the drained layer. Flows at the outlet of the F sub-catchment are even lower due to the absence of drainage system. To calculate a water budget at larger scales, we assumed that the Ag and the F sub-catchments were respectively representative of agricultural and forested superficial runoff, and could be extrapolated to the larger catchments.

At the M1 outlet, the observed specific outflow was a little higher. It can be considered as being composed of a fraction corresponding to the specific runoff observed in the drained Ag plot and in the forested plot (proportionally to the share of agricultural (50 %) and forested (50 %) areas to total M1 watershed area), and of an additional runoff contribution from groundwater. Again the balance with respect to potential runoff was considered to have infiltrated to the deeper groundwater pool. Using similar reasoning, the water budget of the different watersheds for the 3 periods of observation could be established (Tableau 3-2). Clearly, an important share of the net precipitation received by these watersheds infiltrated down to the groundwater tables where it could have been stored or flowed out further downstream in the Orgeval or even in the Grand Morin river, in which the Orgeval stream flows. Specific outflows are lower at M3 than at M2 outlet, probably indicating that more infiltration occurs in the western part than in the eastern part of the basin.

#### *Nitrate budget*

On the basis of the water budget of Table 2, and by attributing defined average nitrate concentrations to the corresponding water fluxes, the corresponding theoretical nitrate budget could be established. It relies on a number of simplifying assumptions, the main of which is that the discharge weighted average nitrate concentration observed at the Ag outlet on the one hand and in the surface runoff of the forested watershed on the other hand, are representative at all time for the water contributed from cultivated and forested areas respectively. This assumption was applied for both subsurface and groundwater runoff. As infiltration (hence groundwater recharge) only occurs during the active drainage periods, this assumption is reasonable. The mean discharge-weighted concentration at the Ag outlet during the drainage period 2005 was  $30 \text{ mg N-NO}_3^- \cdot \text{l}^{-1}$  and  $26 \text{ mg N-NO}_3^- \cdot \text{l}^{-1}$  in drainage season 2006. During the dry season 2005, groundwater runoff from agricultural areas is assumed to be equal to  $30 \text{ mg N-NO}_3^- \cdot \text{l}^{-1}$ , considering that it corresponds to the water infiltrated during the previous drainage season. At the F outlet, the mean weighted concentration during the drainage

period 2006 was  $0.8 \text{ mg N-NO}_3^- \cdot \text{l}^{-1}$ . We hypothesized that it was the same concentration for the drainage period 2005 and thus also for the dry season 2005.

The few available measurements of nitrate concentration in the St Come spring, which can be considered as representative of groundwater from the Brie aquifer formation, allow verifying our assumptions. Indeed, its average nitrate concentration ( $16.5 \text{ mg N-NO}_3^- \cdot \text{l}^{-1}$ ) can be explained by an infiltration from 55% - 65% of agricultural areas and remaining from forested areas, in accordance with land cover of the topographic supplying zone of this spring.

As the same nitrate concentration was attributed to superficial runoff and groundwater runoff, the uncertainty in the calculation of superficial runoff and groundwater runoff at all scales has no effect in the calculation of the N budget. However the extrapolation of nitrate concentration measured at the Ag outlet to all the agricultural areas of the watershed could have generated either overestimation or underestimation of the nitrogen fluxes to the different compartments, hence bias our budget results one way or another. In order to quantify this uncertainty, we have affected a variation range of 20% to the nitrate concentration of water from cultivated areas. Agricultural practices are known to be rather homogeneous in the whole area and 20% was considered to be a larger enough range. Another assumption was that forested and cultivated areas contribute to the water fluxes proportionally to their surface area in the different watersheds.

The main interest of this theoretical budget is to compare the calculated nitrogen fluxes at the outlet of the sub-catchments with the actually observed ones (Tableau 3-3). The latter are systematically lower than the former, at all periods and for all watersheds.

This indicates that, somewhere between the base of the root zone (or the outlet of the drain pipes) and the outlet of the watersheds, some processes of nitrate elimination should occur. The retention rates vary between 34 and 82% of the calculated nitrogen fluxes. This conclusion is robust in spite of the uncertainty associated to our budget calculation.



**Tableau 3-3: Calculated and observed nitrate fluxes at the outlet of the sub-catchments (in kgN.ha<sup>-1</sup>.period<sup>-1</sup>). The range given for the calculated N fluxes is determined by affecting an uncertainty of 20% to the value of the nitrate concentration characterizing the contribution from cultivated land.**

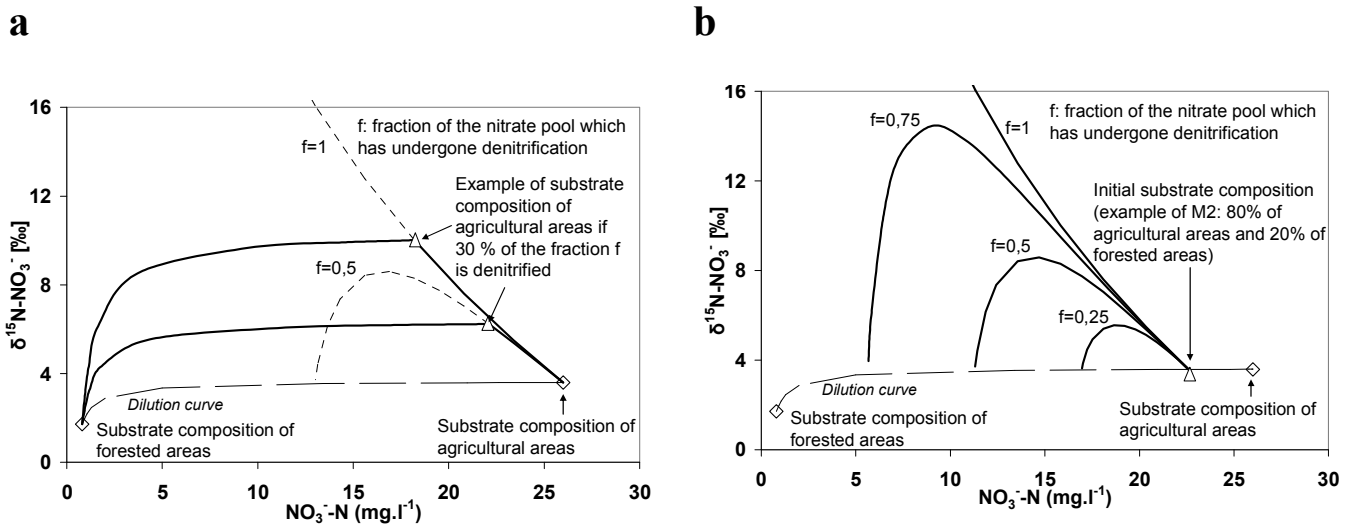
		Active drainage period 2005	Dry period 2005	Active drainage period 2006
Ag	Mean discharge-weighted concentration	$C_{Ag}=30 \text{ mgN.l}^{-1}$	$C_{Ag}=30 \text{ mgN.l}^{-1}$	$C_{Ag}=26 \text{ mgN.l}^{-1}$
F	Mean discharge-weighted concentration	$C_F=0.8 \text{ mgN.l}^{-1}$	$C_F=0.8 \text{ mgN.l}^{-1}$	$C_F=0.8 \text{ mgN.l}^{-1}$
M1	Calculated N flux (kgN.ha <sup>-1</sup> )	0.9 (0.8 - 1.1)	1.6 (1.3 - 1.9)	3.3 (2.9 - 3.7)
	Observed N flux (kgN.ha <sup>-1</sup> )	0.5	0.3	2.13
	Retention (%)	47 (37 - 54)	82 (78 - 85)	36 (28 - 42)
M2	Calculated N flux (kgN.ha <sup>-1</sup> )	6.0 (4.9 - 7.1)	13.8 (11 - 16.5)	12.1 (10.2 - 14.1)
	Observed N flux (kgN.ha <sup>-1</sup> )	3.9	6.0	7.8
	Retention (%)	34 (19 - 45)	56 (45 - 64)	36 (24 - 45)
M3	Calculated N flux (kgN.ha <sup>-1</sup> )	4.4 (3.6 - 5.3)	7.1 (5.7 - 8.5)	8.5 (7.3 - 9.7)
	Observed N flux (kgN.ha <sup>-1</sup> )	2.1	2.8	5.3
	Retention (%)	53 (42 - 60)	61 (51 - 67)	37 (27 - 45)

*Isotopic signature of retention processes*

The St Côme Spring samples closely follows the dilution curve, indicating that no other process than mixing of agricultural and forest water is required for explaining its composition.

On the contrary, the composition of the water from the different stream order are systematically enriched in <sup>15</sup>N with respect to this theoretical dilution curve and show an increase of  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  as concentrations decrease (Figure 3-4). This is the distinct isotopic signature of denitrification. Isotopic measurements thus suggest that denitrification occurs at all scales studied, even upstream in the watershed.

Unfortunately, as explained above, no quantitative estimation of denitrification, which could be confronted with the above nitrate budget, can be derived from these isotopic composition measurements. The theoretically expected relationships between  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  and nitrate concentration resulting from denitrification has been calculated in Figure 3-4, c according to equation [5] for different values of the parameter  $f$ . These curves simply indicate that denitrification can indeed be responsible for the observed isotopic composition even if denitrification occurs upstream in the watershed (Figure 3-4), in cultivated soils, or if it occurs downstream in groundwater or in streams (Figure 3-4).



**Figure 3-4:**  $^{15}\text{N}$  enrichment depending on the fraction  $f$  of nitrate pool undergoing denitrification: a) before the infiltration of superficial agricultural waters or b) after infiltration and mixing of forested and agricultural waters

#### *In-stream versus “underground” retention?*

In the preceding, nothing allows to specify the exact location where denitrification affects the nitrate budget. Retention processes, in our case, can occur both as benthic in-stream denitrification and/or as “underground” retention. The most likely places for the latter process is the riparian zone, where the groundwater flows reaches again the biogeochemically most active upper layers of soil before joining surface waters, or the poorly drained downhill areas. However, as our reference nitrate concentration is taken at the outlet of drain pipes, we cannot exclude that part of the apparent retention takes place within the inter-drain cultivated areas, where waterlogged situations, suitable for denitrification, could also occur.

To compare the relative importance of benthic versus “underground” denitrification, in-situ measurements of benthic denitrification were carried out in May 2005 in the Orgeval stream a few meters upstream the M1 station, using benthic chambers (Thouvenot et al., 2006). The average nitrate retention flux measured amounted to  $2.8 \pm 0.5 \text{ mg N.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ . Since these measurements were carried out under low flow conditions, under relatively high temperature and in an area of low slope, this value is probably representative of the highest rates of benthic denitrification which could be encountered in the Orgeval basin, even though values up to more than one order of magnitude higher (between 15 and 52  $\text{mg N.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) can be found in the literature for other river sites (Kaushik and Robinson, 1976; Hill, 1988; Birgand, 2000; McCutchan et al., 2003; Birgand et al., 2007).

Taking into account the estimated river bed area in the whole drainage network of all three watersheds (which is variable according to the season due to the fact that some streams dried up in summer), an estimate of the benthic retention can be calculated (Tableau 3-4).

**Tableau 3-4: Estimate of benthic denitrification in the sub-catchments, based on a rate of 2.8 mgN.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>, as measured in may 2005. The range given for the calculated N fluxes is determined by affecting an uncertainty of 20 % to the value of the nitrate concentration characterizing the contribution from cultivated land.**

		Active drainage period 2005	Dry period 2005	Active drainage period 2006
M1	Estimated area of river bed (m <sup>2</sup> )	7500	6000	7500
	Benthic retention (kgN.ha <sup>-1</sup> )	0.02	0.10	0.04
	Benthic retention (% of input)	2 (1.7 - 2.4)	6.2 (5.2 - 7.8)	1.3 (1.1 - 1.4)
M2	Estimated area of river bed (m <sup>2</sup> )	44000	36000	44000
	Benthic retention (kgN.ha <sup>-1</sup> )	0.02	0.15	0.04
	Benthic retention (% of input)	0.4 (0.3 - 0.5)	0.9 (0.8 - 1.1)	0.37 (0.32 - 0.44)
M3	Estimated area of river bed (m <sup>2</sup> )	147000	117000	147000
	Benthic retention (kgN.ha <sup>-1</sup> )	0.04	0.18	0.08
	Benthic retention (% of input)	0.8 (0.7 - 1)	2.5 (2.1 - 3.1)	1.0 (0.8 - 1.1)

Interestingly enough, although the absolute estimate of benthic denitrification increases along the downstream gradient, its relative part of total inputs decreases to very low values in M2 and M3 watersheds. The share of benthic denitrification in the total estimated N retention (Tableau 3-3) cannot account for a major part of total retention in M1, M2 and M3 watersheds. It is important to notice that the extrapolation of one measurement from one location at one time to the entire basin could be a source of high uncertainty. However even if benthic denitrification rates were increased by a factor of 6, up to values found in the literature for other river sites, benthic denitrification would explain only a minor part of the calculated nitrogen retention. We conclude that benthic denitrification probably plays a minor role in the decrease of nitrate concentration and that “underground” retention plays the major role in nitrogen retention in the Orgeval watershed.

### 3.1.5. Conclusion

Nitrate budgets established for the different nested, subsurface drained watersheds suggest significant nitrogen retention. Isotopic measurements ( $\delta^{15}\text{N}$ ) are in agreement with these results and indicate an isotopic signature of denitrification. Benthic denitrification which was quantified by direct estimation using benthic chambers cannot be the major retention mechanism. In this small artificially drained watershed, even if drainage water largely by-passes riparian zones, underground processes seem to dominate nitrogen retention.

## Acknowledgements

We would like to thank P. Ansart for his assistance in field work. We thank also N. Derlet, E. Huché-Pillet, D. Billiou and K. Lot for chemical analysis and isotopic measurements.

## 3.2. BILANS DE NITRATE DURANT LES ANNEES HYDROLOGIQUES 2006-2007

*A la suite de la publication des résultats 2004-2006, le suivi et les calculs de bilan d'azote ont été poursuivis selon la même méthode pour compléter l'année hydrologique 2005-2006 et jusqu'à la fin de la saison d'été 2007.*

Le Tableau 3-5 représente les bilans d'eau pour l'ensemble de la période étudiée. Ensuite, toujours en prenant comme sous-bassins de référence le sous-bassin forestier et le sous-bassin agricole, la part de l'eau superficielle et l'eau souterraine dans les écoulements sont déduites pour chaque sous-bassin jusqu'à la fin de l'année 2007 (Tableau 3-6).

Au cours des 3 années de suivi, la saisonnalité des exportations est de plus en plus marquée avec des exportations par le réseau de drainage de plus en plus importants. Ces écoulements superficiels, à l'exutoire des réseaux de drains, varient de 2 mm pour l'année 2004-2005 jusqu'à 51 mm pour l'année 2006-2007. Les conditions climatiques, comme précisé au chapitre 1, sont un paramètre déterminant des écoulements de drainage. A l'exutoire du sous-bassin agricole, une relation entre les écoulements de drainage et la pluviométrie est observée (Figure 3-5).

Ainsi en 2004-2005, année caractérisée par de faibles précipitations, un écoulement de drainage hivernal de seulement 2 mm a été mesuré (avec une très faible précision). Le coefficient de restitution de la pluie du sous-bassin agricole est en moyenne de 20% durant les 7 dernières années, mais il est très variable avec un écart type de 10. La saison la plus pluvieuse (2000-2001) est la saison avec le plus fort taux de restitution de la pluie (50%), tandis que la saison la plus sèche (2004-2005) a le plus faible taux de restitution de la pluie (3%). Plus la saison est sèche, plus faible est la part des écoulements superficiels dans les écoulements totaux. En ce qui concerne les exportations d'azote, les années les plus sèches ne sont pas toujours les moins exportatrices (Figure 3-5). En effet, comme l'a montré Arlot (1999), les conditions climatiques et les exportations d'azote des années précédentes ont une influence significative. L'année 2002-2003 est moins exportatrice en azote (8,2 kgN/ha) avec des précipitations de 283 mm que l'année 2006-2007 qui exporte 10,8 kgN/ha avec 260 mm de précipitations. L'année 2002-2003, suit 2 années pluvieuses qui ont exporté de fortes quantités d'azote et lessivé les sols tandis que l'année 2006-2007 suit plusieurs années sèches qui ont exportés de faibles quantités d'azote depuis les sols. Le reliquat Entrée-Hiver a donc aussi une influence que les

exportations d'azote d'une saison de drainage. Une dynamique inter-annuelle des exportations d'azote est donc ici mise en évidence.

**Tableau 3-5 : Bilans en eau sur les sous-bassins emboîtés**

(mm)	Hiver 2004/2005; 01/01/05- 02/28/05	Été 2005; 03/01/05- 10/31/05	Année hydrol. 2004/ 2005	Hiver 2005/2006; 11/01/05- 03/31/06	Été 2006; 04/01/06- 11/19/06	Année Hydrol. 2005/ 2006	Hiver 2006/2007; 11/20/06 - 04/04/07	Été 2007; 04/05/07 -	Année Hydrol. 2006/ 2007	Année Hydrol. 2000/ 2001	Moyenne des 9 dernières années (1998- 2007)
Pluies	242	372	614	229	398	627	260	311	571	960	695
ETP	165	648	813	84	630	714	91	470	561	613	642
Balance hydrique	77	-276	-199	145	-232	-87	169	-159	10	347	53
Écoulements à l'exutoire de Ag (Goins)	2	0	2	12	0	12	51	0	51	350	92
Écoulements à l'exutoire de F (Quatre- Cents) (mm)	0	0	0	0,1	0	0,1	6,4	0	6,4	278	72
Écoulements à l'exutoire de M1 (Loge) (mm)	7	9	16	21	8	29	46	12	58	-	No data
Écoulements à l'exutoire de M2 (Avenelles) (mm)	28	41	69	63	52	115	111	44	155	412	212
Écoulements à l'exutoire de M3 (Theil) (mm)	20	22	42	40	20	60	112	18	130	432	213

La part de la pluie efficace qui ne s'écoule pas de façon superficielle ou souterraine est soit stockée dans les sols et dans la nappe soit infiltrée plus profondément. Avant qu'il y ait écoulements de drainage, il faut environ 100 mm de pluie à partir du moment où la balance hydrique devient positive. L'eau qui est durant cette période stockée dans le sol peut engendrer des processus de rétention tel que la dénitrification.

**Tableau 3-6 : Part des contributions superficielles et souterraines (en mm)**

(mm)	Saison de drainage 2004/2005	Saison sèche 2005	Saison de drainage 2005/2006	Saison sèche 2006	Saison de drainage 2006/2007	Saison sèche 2007
Pluie efficace (P-ETP)	77	0	145	0	169	0
Ag						
Ecoulement de drainage	2	0	12	0	51	0
F						
Ecoulement superficiel	0	0	0.1	0	6,4	0
M1						
Ecoulement de drainage + Ecoulement superficiel	1	0	6	0	29	0
Apport souterrain	4,7	10	14	8	17,3	12
Infiltration et/ou Stockage	71,3	0	125	0	123	0
M2						
Ecoulement de drainage + Ecoulement superficiel	1.6	0	10	0	42	0
Apport souterrain	22.4	56	46	52	65	41
Infiltration et/ou Stockage	53	0	89	0	62	0
M3						
Ecoulement de drainage + Ecoulement superficiel	1.6	0	10	0	42	0
Apport souterrain	15.4	28	28	20	66	17
Infiltration et/ou Stockage	60	0	107	0	61	0

Les bilans de nitrate sont ensuite calculés à chaque échelle spatiale sur l'ensemble des saisons (Tableau 3-7). A l'ordre 1 de Strahler, la rétention apparente d'azote varie de 36% à 47% pendant les saisons de drainage et de 70 à 82% pendant les saisons d'été. A l'ordre 2, la rétention apparente d'azote varie de 15% à 36% pendant les saisons de drainage et de 33% à 56% pendant les saisons d'été. Enfin, à l'ordre 3, la rétention d'azote varie de 37% à 53% pendant les saisons de drainage et de 44% à 61% pendant les saisons d'été.

La rétention apparente durant l'année hydrologique 2004-2005 est plus forte que durant les 2 années suivantes, suggérant l'influence des conditions climatiques sur la part de rétention d'azote. Cette année est, comme déjà indiqué auparavant, assez atypique avec des écoulements superficiels de drainage très faibles (2 mm) et une concentration moyenne en nitrate des eaux de drainage élevée (30 mgN/L).

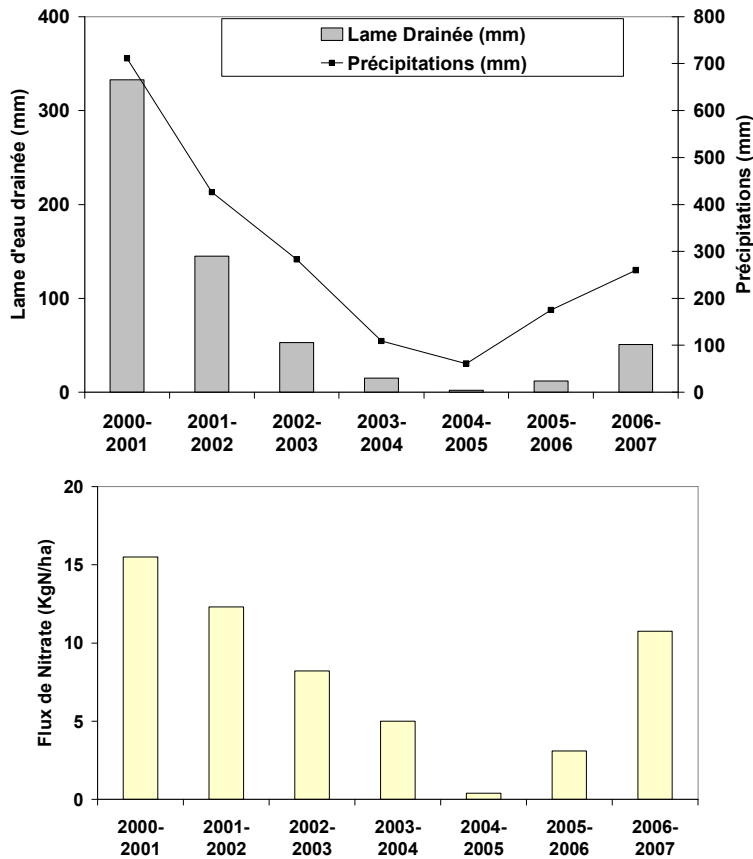


Figure 3-5 : Flux d'eau et de nitrate durant les saisons de drainage à l'exutoire du sous-bassin agricole, Goins de 2000 à 2007

Les variations saisonnières déjà mise en évidence sur la période 2004-2006 sont confirmées par les dernières périodes étudiées. La rétention azotée est plus élevée en période de basses eaux. L'hydromorphie des sols durant la saison hivernale pourrait favoriser la dénitrification durant cette période et d'après les résultats apportés par le  $\delta^{15}\text{N}$  des nitrates dans les eaux de surface, il semble que la dénitrification participe à la rétention en azote sur le bassin versant. Mais la température plus élevée peut favoriser la dénitrification pendant la période estivale et l'absorption racinaire dans les zones ripariennes ou de bas de pente peut être un processus de rétention important durant la saison estivale (Howard-Williams et al., 1982; Haycock et al., 1993; Groffman et al., 1992).

En ce qui concerne la rétention benthique, elle reste minoritaire sur l'ensemble de la période d'étude (Tableau 3-8).

**Tableau 3-7 : Flux de nitrate calculé et observé à l'exutoire des différents sous-bassins (en kgN/ha/période). La fourchette donnée pour les flux indique les valeurs obtenues en augmentant et en diminuant de 20% la valeur de la concentration moyenne pondérée des zones agricoles.**

		Saison de drainage 2005	Etiage 2005	Saison de drainage 2006	Etiage 2006	Saison de drainage 2007	Etiage 2007
Ordre 1 de Strahler	N flux calculé (kgN/ha)	0,9 (0,8 - 1,1)	1,6 (1,3 - 1,9)	3,3 (2,9 - 3,7)	1,03 (0,8 - 1,2)	7,3 (6,9 - 7,6)	1,3 (1 - 1,5)
	N flux observé (kgN/ha)	0,5	0,3	2,13	0,3	4,6	0,4
	Rétention (%)	47 (37 - 54)	82 (78 - 85)	36 (28 - 42)	70 (62 - 75)	37 (34 - 40)	73 (66 - 77)
Ordre 2 de Strahler	N flux calculé (kgN/ha)	6,0 (4,9 - 7,1)	13,8 (11 - 16,5)	12,1 (10,2 - 14,1)	10,7 (8,6 - 12,9)	19,7 (17,5 - 21,9)	7 (5,6 - 8,4)
	N flux observé (kgN/ha)	3,9	6,0	7,8	5,2	16,8	4,7
	Rétention (%)	34 (19 - 45)	56 (45 - 64)	36 (24 - 45)	51 (39 - 59)	15 (4 - 23)	33 (16 - 44)
Ordre 3 de Strahler	N flux calculé (kgN/ha)	4,4 (3,6 - 5,3)	7,1 (5,7 - 8,5)	8,5 (7,3 - 9,7)	4,2 (3,4 - 5,1)	20,2 (17,9 - 22,4)	2,9 (2,3 - 3,5)
	N flux observé (kgN/ha)	2,1	2,8	5,3	2,1	12,6	1,6
	Rétention (%)	53 (42 - 60)	61 (51 - 67)	37 (27 - 45)	50 (38 - 59)	38 (30 - 44)	44 (31 - 54)

**Tableau 3-8 : Estimation de la rétention benthique dans les différents sous-bassins**

		Saison de drainage 2005	Etiage 2005	Saison de drainage 2006	Etiage 2006	Saison de drainage 2007	Etiage 2007
Ordre 1 de Strahler	Surface estimée de lit de rivière (m <sup>2</sup> )	7500	6000	7500	6000	7500	6000
	Rétention benthique (kgN/ha)	0,02	0,10	0,04	0,10	0,07	0,07
	Rétention benthique (% du Flux de N calculé)	2 (1,7 - 2,4)	6,2 (5,2 - 7,8)	1,3 (1,1 - 1,4)	9,3 (7,7 - 11,6)	0,96 (0,92 - 1,02)	5,2 (4,4 - 6,5)
Ordre 2 de Strahler	Surface estimée de lit de rivière (m <sup>2</sup> )	44000	36000	44000	36000	44000	36000
	Rétention benthique (kgN/ha)	0,02	0,15	0,04	0,12	0,09	0,09
	Rétention benthique (% du Flux de N calculé)	0,4 (0,3 - 0,5)	0,9 (0,8 - 1,1)	0,37 (0,32 - 0,44)	1,12 (0,93 - 1,23)	0,44 (0,39 - 0,49)	1,22 (1,02 - 1,52)
Ordre 3 de Strahler	Surface estimée de lit de rivière (m <sup>2</sup> )	147000	117000	147000	117000	147000	117000
	Rétention benthique (kgN/ha)	0,04	0,18	0,08	0,17	0,13	0,12
	Rétention benthique (% du Flux de N calculé)	0,8 (0,7 - 1)	2,5 (2,1 - 3,1)	1,0 (0,8 - 1,1)	4,06 (3,39 - 5,08)	0,63 (0,57 - 0,71)	4,1 (3,5 - 5,2)



### 3.3. CONCENTRATIONS EN NITRATES DANS LES NAPPES COMME « COMPOSANTE SOUTERRAINE » DES BILANS EN NITRATE

Dans les bilans qui précèdent, les concentrations souterraines en nitrate sont estimées comme résultant du simple mélange des concentrations en nitrate des eaux de surface forestières et agricoles au prorata des surfaces contributives respectives. C'est là une hypothèse forte qui influe considérablement sur l'estimation de la rétention en azote. Les bilans azotés calculés avec cette méthode prennent en compte l'ensemble des processus de rétention, depuis la base de la zone racinaire (en fait à partir de la profondeur des drains) jusqu'au cours d'eau. La rétention souterraine calculée prend donc en compte les processus se déroulant aussi bien dans les sols amont du bassin que dans les zones ripariennes. Dans un second temps, la concentration des eaux souterraines a donc été renseignée empiriquement grâce à des mesures directes dans la nappe. Des calculs de bilans azotés ont alors été réalisés avec les concentrations souterraines obtenues. La rétention calculée ne prendra alors en compte que les processus ayant lieu dans les zones ripariennes sensu-stricto.

#### 3.3.1. Mesure de la concentration en nitrates dans les eaux souterraines

Comme indiqué dans le paragraphe 3.1, les mesures de concentrations en nitrate réalisées au niveau d'une source sur le bassin versant (Source St Côte) semblent être cohérentes avec notre hypothèse de départ qui considère les eaux souterraines comme un mélange des eaux d'infiltration forestière et agricole. Deux autres sources suivies sur le bassin versant et localisées à la base de la formation de Brie présentent des concentrations en nitrate du même ordre c'est-à-dire de 13,8 mgN/L en moyenne ( $\pm 3,2$ ). Grâce aux piézomètres installés dans l'aquifère de Brie sur le bassin versant en janvier 2008, des mesures de concentration en nitrate des eaux de la nappe ont de plus pu être réalisées (Figure 3-6).

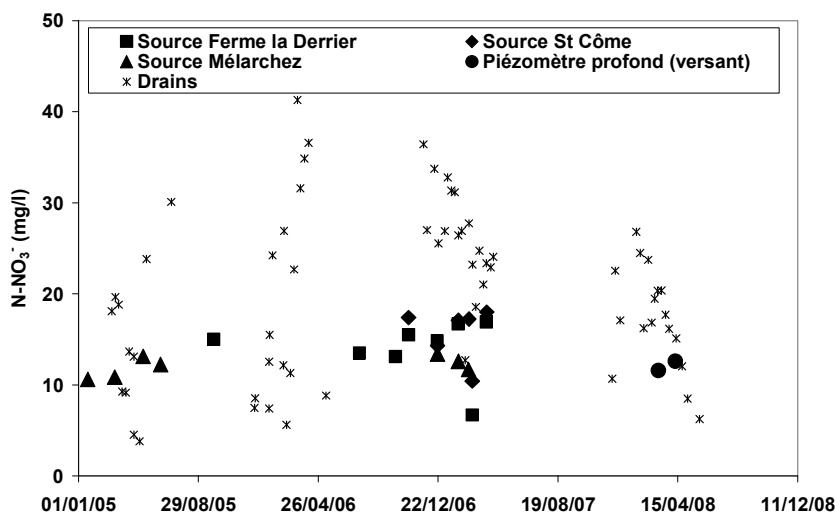


Figure 3-6 : Concentrations en nitrate des eaux de la nappe de Brie

La concentration moyenne de 13,8 mgN/L correspond à la concentration moyenne des eaux souterraines calculées à l'ordre 1 par la méthode de calcul des bilans. Cette concentration est respectivement de 15,7; 13,4 et 11 mgN/L pour les années hydrologiques 2004-2005, 2005-2006 et 2006-2007. Par contre, à l'ordre 2, les concentrations moyennes souterraines calculées par la méthode des bilans sont de 25,4; 21,3 et 17,4 mgN/L et celles calculées à l'ordre 3 sont de 24,7; 20,8 et 17 mgN/L.

Le schéma établi dans les paragraphes 3.1 et 3.2 est donc plutôt confirmé à l'ordre 1 tandis que l'on constate une surestimation des concentrations souterraines aux ordres 2 et 3 de Strahler.

### 3.3.2. Calcul de bilan avec les concentrations souterraines mesurées

Des bilans d'azote ont été recalculés à toutes les échelles spatiales en prenant cette fois en compte pour la composante souterraine du débit les concentrations souterraines mesurées. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3-9. A l'ordre 1 de Strahler, la rétention en azote varie de 35% à 40% pendant les saisons de drainage et de 70 à 79% pendant les saisons d'été. A l'ordre 2, la rétention en azote varie de 0% à 9% pendant les saisons de drainage et de 12% à 22% pendant les saisons d'été. Enfin, à l'ordre 3, la rétention en azote varie de 14% à 27% pendant les saisons de drainage et de 19% à 25% pendant les saisons d'été. La rétention benthique dans le lit des rivières reste faible par rapport à la rétention totale (Tableau 3-10).

**Tableau 3-9 : Flux de nitrate calculé et observé pour les différents sous-bassins (en kgN/ha/période), pour une concentration souterraine de 13 mgN/L**

		Saison de drainage 2005	Saison sèche 2005	Saison de drainage 2006	Saison sèche 2006	Saison de drainage 2007	Saison sèche 2007
Ordre 1 de Strahler	N flux calculé	0,9	1,3	3,3	1,0	7,7	1,5
	N flux observé	0,5	0,3	2,1	0,3	4,6	0,4
	Rétention (%)	39	79	35	70	40	77
Ordre 2 de Strahler	N flux calculé	3,3	7,3	8,6	6,8	17,1	5,3
	N flux observé	3,9	6,0	7,8	5,2	16,8	4,7
	Rétention (%)	-19	17	9	22	2	12
Ordre 3 de Strahler	N flux calculé	2,5	3,6	6,2	2,6	17,3	2,2
	N flux observé	2,1	2,8	5,3	2,1	12,6	1,6
	Rétention (%)	14	24	14	19	27	25

**Tableau 3-10 : Estimation de la rétention benthique dans les différents sous-bassins, pour une concentration souterraine en nitrate de 13 mgN/L**

		Saison de drainage 2005	Saison sèche 2005	Saison de drainage 2006	Saison sèche 2006	Saison de drainage 2007	Saison sèche 2007
Ordre 1 de Strahler	Rétention benthique (% du Flux de N calculé)	2,3	7,4	1,3	9,2	0,9	4,4
Ordre 2 de Strahler	Rétention benthique (% du Flux de N calculé)	0,7	1,7	0,5	1,8	0,5	1,6
Ordre 3 de Strahler	Rétention benthique (% du Flux de N calculé)	1,4	4,9	1,2	6,6	0,7	5,6

Les taux de rétention calculés de cette manière sont plus faibles qu'en considérant la concentration mesurée dans les eaux superficielles des bassins de référence, surtout durant les saisons de drainage. Nous interprétons cette différence comme indiquant la part des processus de rétention se déroulant en amont de la nappe, dans les zones temporairement saturées du sol.

### 3.3.3. Conclusion sur les bilans d'azote

Les bilans de nitrate estimés montrent une forte rétention d'azote de l'ordre 1 à l'ordre 3 de Strahler. Les résultats isotopiques montrent qu'un processus fractionnant a lieu à toutes les échelles spatiales indiquant le rôle de la dénitrification.

La rétention benthique dans les cours d'eau étant estimée à partir de mesures in-situ, elle est la même pour les deux méthodes de calcul de bilans, et seule son importance relative diffère. Elle reste de toute façon minoritaire dans la rétention totale. Les sols drainés en amont du bassin et/ou les zones ripariennes sont donc les zones principales de rétention de l'azote.

Les deux méthodes de calcul diffèrent de 0,7 à 6,4 kgN/ha par période à l'ordre 2 et 3 de Strahler (Tableau 3-11), ce que nous interprétons comme indiquant une rétention d'azote en amont de la nappe, dans la zone saturée du sol.

**Tableau 3-11 : Rétention benthique et rétention souterraine pour les deux méthodes de calcul des bilans**

	Rétention (kgN/ha)	Concent. Souterraine	Saison de drainage 2005	Saison sèche 2005	Saison de drainage 2006	Saison sèche 2006	Saison de drainage 2007	Saison sèche 2007
Ordre 1	Benthique		0,02	0,10	0,04	0,10	0,07	0,07
	Souterraine	(déduite des sous-bassins références)	0,4 (0,3 - 0,6)	1,2 (0,94 - 1,5)	1,1 (0,8 - 1,5)	0,6 (0,42 - 0,76)	2,6 (2,2 - 2,9)	0,8 (0,5 - 1,1)
	Souterraine	(mesurée)	0,4	1,0	1,1	0,6	3,0	1,0
Ordre 2	Benthique		0,02	0,15	0,04	0,12	0,09	0,09
	Souterraine	(déduite des sous-bassins références)	2,0 (0,9 - 3,2)	7,6 (4,9 - 10,5)	4,3 (2,4 - 6,3)	4,3 (3,5 - 5)	2,8 (0,6 - 5,1)	2,2 (0,8 - 3,6)
	Souterraine	(mesurée)	–	1,2	0,8	1,5	0,2	0,5
Ordre 3	Benthique		0,04	0,18	0,08	0,17	0,13	0,12
	Souterraine	(déduite des sous-bassins références)	2,3 (1,5 - 2,1)	4,1 (2,7 - 5,4)	3,1 (1,9 - 4,3)	1,9 (1,2 - 2,7)	7,5 (5,2 - 9,7)	1,2 (0,5 - 1,7)
	Souterraine	(mesurée)	0,3	0,9	0,9	0,5	4,6	0,5

Les hypothèses faites sur les termes des bilans, obligent à la prudence quant aux conclusions de ces calculs. Ils montrent cependant sans conteste l'existence d'une rétention de l'azote d'amont en aval du bassin versant, pourtant drainé sur plus de 80% de sa surface. Il semble que cette rétention ne soit que minoritairement liée aux processus de dénitrification benthique dans les cours d'eau. Ce caractère minoritaire de la rétention benthique est ici simplement basé sur une mesure ponctuelle des flux benthiques en un point du réseau de cours d'eau, ce qui est bien sûr trop peu pour conclure sur la rétention benthique sur l'ensemble du bassin versant. Les valeurs de la littérature sont dans la grande majorité des cas comprises entre 15 et 52 mg N/m<sup>2</sup>/h (Birgand et al., 2007) pour 2,8 mg N/m<sup>2</sup>/h pour la mesure in-situ de cette étude. Malgré tout, même en prenant les valeurs de la littérature, la rétention benthique resterait minoritaire en période de drainage mais peut représenter plus de 50% de la rétention en période d'étiage. Malgré ces incertitudes sur la rétention benthique, la rétention dans les compartiments semble significative voire majoritaire sur le bassin versant. Il apparaît suite à ces calculs de bilan que la rétention benthique a besoin d'être précisée sur le bassin afin de confirmer l'importance des processus souterrains dans la rétention totale.

### 3.4. LE MODELE SENEQUE

*Pour formaliser les diverses hypothèses auxquelles conduisent les bilans précédents et préciser la quantification de la rétention benthique aux différentes échelles spatiales, le modèle SENEQUE/Riverstrahler a été mis en oeuvre sur le bassin de l'Orgeval.*

*Comme déjà indiqué dans le chapitre 2, le modèle SENEQUE est un modèle de simulation de la qualité de l'eau et des processus de transformation dans les eaux de surface. Le modèle simule les concentrations en nitrate et autres nutriments ainsi que les processus de transformation de l'azote dans les cours d'eau. Il utilise explicitement pour renseigner les apports diffus, les concentrations associées aux écoulements superficiels et souterrains des diverses classes d'usage du sol du bassin versant. Il comporte un terme ajustable de rétention 'souterraine'. SENEQUE a été utilisé sur les sous-bassins emboîtés d'ordre 1, 2 et 3, et a permis de tester la cohérence du schéma de transfert et de rétention d'azote déduit des calculs de bilan.*

*Il s'agit de la première application du modèle à un bassin de si petite taille, ce qui constitue accessoirement un test de robustesse intéressant.*

#### 3.4.1. Découpage du bassin de l'Orgeval en sous-bassins unitaires

Pour l'application du modèle SENEQUE, le bassin versant de l'Orgeval a été découpé de la façon la plus fine possible permise par la base de données établie pour le bassin de la Seine, chaque bassin élémentaire ayant été considéré comme un sous-bassin. Ce découpage définit 10 sous-bassins représentés sur la Figure 3-7. Trois de ces sous-bassins correspondent aux stations de mesures du bassin versant de l'Orgeval : La loge (Ordre 1), Les Avenelles (Ordre 2) et le Theil (Ordre 3). Dans l'étude qui suit, les concentrations en nitrates mesurées en ces 3 points sur le bassin sont comparées aux résultats des simulations.

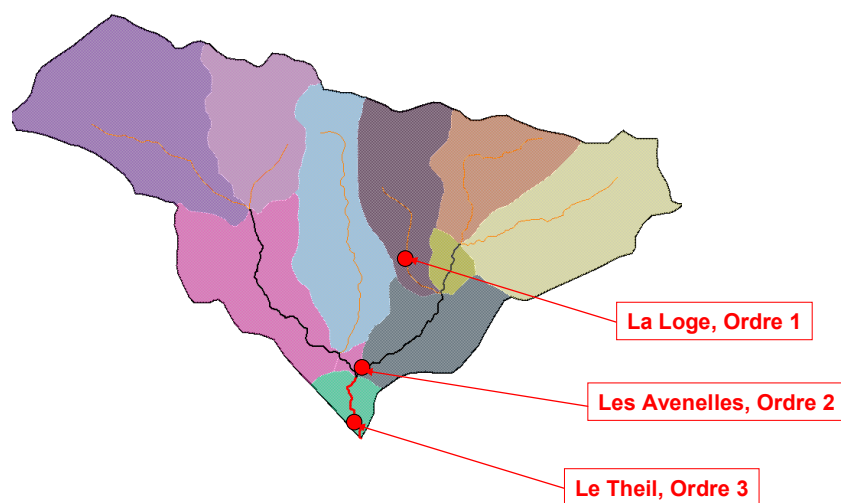


Figure 3-7 : Ensemble des sous-bassins pris en compte lors des simulations

### 3.4.2. Paramétrisation

- **Les données d'entrée**

Les données d'entrée du modèle comprennent les contraintes morphologiques et l'occupation du sol, les contraintes climatiques et les apports ponctuels. Pour chaque sous-bassin et axe de rivière considéré, les contraintes morphologiques ainsi que l'occupation du sol sont renseignées dans une base de données SENEQUE qui répertorie ces caractéristiques pour l'ensemble du bassin Seine (Ruelland et al., 2007). Aucune autre information n'a donc été rajoutée concernant l'occupation du sol et les apports ponctuels.

#### *Données climatiques et hydrologiques*

Les précipitations et l'ETP ainsi que la température et l'éclairement sont renseignés dans la base de données SENEQUE. Cependant, puisque des suivis hydrologiques étaient disponibles en continu sur plusieurs stations du bassin, les flux hydriques superficiels et souterrains ont été directement imposés en entrée du modèle, court-circuitant ainsi leur calcul par le modèle. Pour chaque sous-bassin de l'Orgeval où les débits sont mesurés, c'est-à-dire la Loge (Ordre 1 de Strahler), les Avenelles (Ordre 2 de Strahler), le Theil (Ordre 3 de Strahler), une décomposition des écoulements superficiels et souterrains a été faite grâce aux sous-bassins de référence agricole (Goins) et forestier (Quatre-Cents). Les écoulements à l'exutoire de ces deux derniers sont uniquement superficiels. Considérant que les débits ont une relation linéaire avec la surface du bassin pour chaque occupation du sol (agriculture et forêt), des écoulements superficiels ont pu être calculés pour le sous-bassin du Theil, des Avenelles et de la Loge. La différence entre le débit mesuré à l'exutoire de ces sous-bassins et le débit superficiel estimé a été considéré comme débit souterrain.

Pour les sous-bassins où les écoulements ne sont pas mesurés, les écoulements superficiels ont été estimés aussi à partir des écoulements à l'exutoire des sous-bassins référence forestier et agricole. Les écoulements souterrains ont eux été estimés en fonction de la surface du sous-bassin et de façon à ce que la somme des écoulements superficiels et des écoulements souterrains de l'ensemble des sous-bassins corresponde au débit mesuré à l'exutoire du bassin de l'Orgeval.

#### *Concentrations en nitrates des composantes superficielles et souterraines*

Les concentrations superficielles en nitrate sont mesurées sur le terrain à l'exutoire de la zone forestière de référence et à l'exutoire de la zone agricole de référence. Une moyenne décennale des concentrations en nitrate à l'exutoire de ces sous-bassins est calculée. Pour chaque sous-bassin de l'Orgeval où les flux d'azote sont simulés, c'est-à-dire la Loge (Ordre 1 de Strahler), les Avenelles (Ordre 2), le Theil (Ordre 3), une concentration moyenne des eaux superficielles est donc estimée par SENEQUE en fonction des pourcentages relatifs que représentent les zones forestières et les zones agricoles sur la surface totale du sous-bassin.

En ce qui concerne les eaux souterraines, comme pour les bilans azotés, 2 hypothèses différentes ont été testées.

(1) Premièrement, l'hypothèse est faite que les eaux souterraines proviennent de l'infiltration des eaux superficielles et qu'elles sont donc identiques à ces dernières. Cette hypothèse est identique à celle faite dans le paragraphe 3.1. Le modèle ne considérant pas de variations saisonnières de la concentration souterraine, c'est une moyenne annuelle des concentrations en nitrate pondérées par les débits à l'exutoire des sous-bassins forestiers et agricoles qui est prise en compte. La concentration souterraine agricole est de 30 mgN/L pour l'année hydrologique 2004-2005 et de 26 mgN/L pour l'année hydrologique 2005-2006. La concentration souterraine forestière est de 0,8 mgN/L pour les années hydrologiques 2004-2005 et 2005-2006.

(2) Deuxièmement, les concentrations moyennes mesurées dans les piézomètres de surface sont prises comme étant représentatives des concentrations souterraines en nitrate comme dans le paragraphe 2.3 de ce chapitre.

#### *La morphologie des cours d'eau*

Pour chaque sous-bassin, la pente moyenne, la largeur moyenne et la hauteur d'eau minimum moyenne sont entrées en forçage du modèle d'après les observations réalisées sur le terrain.

#### • **Les paramètres du modèle**

Les paramètres correspondant aux cinétiques des processus biogéochimiques du modèle RIVE n'ont pas été modifiés. Ils proviennent soit de la littérature soit de mesures sur le terrain. Le seul paramètre ajusté dans cette étude est le coefficient de transfert riparien, qui a été utilisé comme paramètre de calage du modèle. La rétention souterraine (1- transfert riparien) est représentée dans SENEQUE comme une fonction de la température (t) :

$$\text{Rétention (t)} = \text{Rétention (20°C)} * \exp(- (t-20)^2 / 17^2) \quad (27)$$

Dans la base de données SENEQUE, il est possible de définir et de localiser des classes de zones ripariennes présentes sur chaque tronçon de rivière. Chaque classe est alors caractérisée par un coefficient de transfert riparien spécifique. Un transfert riparien de 1 signifie qu'il n'y a aucune rétention d'azote dans la zone riparienne tandis qu'un transfert riparien de 0 signifie que la totalité des nitrates sont retenus dans la zone riparienne.

Trois classes de zones riveraines ont été définies pour le cas spécifique de l'Orgeval, sur base du travail de description géographique de Pecqueur (1997). Les zones riveraines amont sont des bandes enherbées le long de fossés d'assainissement et ne sont pas de véritables zones ripariennes. Plus à l'aval du bassin versant, les zones ripariennes s'inscrivent au bas de vallées incisées et sont de

type arbustives ou herbacées. Enfin, des zones forestières riveraines sont présentes de façon éparse d'amont en aval du bassin versant.

### 3.4.3. Calage du modèle

Le modèle SENEQUE est calé grâce au coefficient de transfert riparien pour les 2 hypothèses faites sur les concentrations en nitrate dans les eaux souterraines : tout d'abord, l'hypothèse considérant les eaux souterraines comme mélange de l'infiltration des eaux superficielles, puis celle où la concentration mesurée dans les aquifère est prise en compte.

#### 3.4.3.1. Critères de calage utilisés

Deux critères de calage sont utilisés. Tout d'abord le coefficient de corrélation entre les mesures de concentrations et les simulations est calculé. Ce coefficient est défini par la formule suivante :

$$\text{Coefficient de Corrélation} = \text{Cov} \frac{(S_{obs} - S_{sim})}{(\sigma(S_{obs}) \cdot \sigma(S_{sim}))} \quad (28)$$

où  $S_{obs}$  est la série de points mesurés,  $S_{sim}$  est la série de points simulés. La valeur simulée,  $\text{Cov}(S_{obs}, S_{sim})$  est la covariance des 2 séries et enfin  $\sigma(S_{obs})$  et  $\sigma(S_{sim})$ , les écarts type respectifs des deux séries.

Ce coefficient estime la corrélation de deux séries du même nombre de points. Il est compris entre -1 et 1. Si le coefficient de corrélation est égal à 1 alors les deux séries sont parfaitement corrélées, si le coefficient de corrélation est égal à -1 alors les 2 séries sont anti-corrélées. Si le coefficient de corrélation est égal à 0, alors les 2 séries ne sont pas corrélées. Ce critère permet d'estimer si une relation existe entre deux séries de points

Deux séries peuvent être parfaitement corrélées sans que les valeurs composant ces 2 séries soient identiques. C'est pourquoi un 2<sup>ème</sup> critère a été utilisé : le Root Mean Square Error (RMSE). Le RMSE permet de comparer une série de mesure à un modèle censé la représenter. Le RMSE estime la différence entre la série de points de mesure et le modèle par la formule suivante :

$$\text{RMSE} = (\sum((V_{obs} - V_{sim})^2))^{0,5} \quad (29)$$

où  $V_{obs}$  est la valeur mesurée et  $V_{sim}$  la valeur simulée. Plus le RMSE est faible, plus le modèle reproduit bien la série de mesure.



L'utilisation de ces 2 critères permet d'estimer 1) les variations relatives des valeurs mesurées et modélisées grâce au coefficient de corrélation et 2) la différence entre les valeurs simulées par le modèle et la série de mesures grâce au RMSE. Pour chaque simulation, ces 2 critères sont pris en compte afin d'estimer le coefficient de transfert riparien. Le RMSE est le critère décisif car il quantifie un écart global entre le modèle et les mesures. Par contre, un coefficient de corrélation est un critère qui traduit les variations de deux séries de points l'une par rapport à l'autre.

Les coefficients de corrélation et les RMSE ne peuvent être comparés qu'entre les différentes simulations et non pas par saison, à cause du nombre de mesures différents. De par sa simulation décennale, le modèle ne restitue pas les pics de concentrations, ce qui diminue la valeur des coefficients de corrélation et augmente la valeur du RMSE durant ces périodes.

### 3.4.3.2. Eaux souterraines : Eaux superficielles infiltrées profondément

Le Tableau 3-12 rassemble les meilleurs coefficients de rétention 'souterraine' obtenus par calage pour les différentes périodes des années 2005 et 2006 aux ordres 1, 2 et 3 respectivement.

**Tableau 3-12 : Meilleurs coefficients de rétention souterraine obtenus par calage**

	Saison de drainage 2005	Saison sèche 2005	Saison de drainage 2006	Saison sèche 2006	Période entière
<b>Ordre 1</b>					
Coeff. rétention souterraine (temp in situ)	0,3	0,7	0,4	0,7	0,5
Rétention souterraine moy (gN/ha/j)	8,9	3,3	17,6	3,2	5,1
Coef corrélation	0,17	0,54	0,57	0,86	0,56
RMSE	33,8	13,8	17,4	10,3	13,8
<b>Ordre 2</b>					
Coeff. rétention souterraine (temp in situ)	0,3	0,4	0,2	0,4	0,3
Rétention souterraine moy (gN/ha/j)	41	16	36	19	20,5
Coef corrélation	0,35	0,10	0,52	0,36	0,38
RMSE	12,3	15,1	17,7	19,9	18,8
<b>Ordre 3</b>					
Coeff. rétention souterraine (temp in situ)	0,3	0,5	0,4	0,6	0,3
Rétention souterraine moy (gN/ha/j)	41	11	45	10,4	16,3
Coef corrélation	0,61	0,15	0,49	0,36	0,49
RMSE	26,0	10,5	16,3	19,5	17,8

Les simulations correspondantes de la concentration en nitrate sont présentées dans les Figure 3-8, Figure 3-9 et Figure 3-10.

A toutes les échelles spatiales, une tendance saisonnière de rétention est constatée, confirmant les résultats obtenus avec la méthode des bilans azotés. La rétention souterraine estivale semble être d'environ 70% à l'ordre 1, de 40% à l'ordre 2 et entre 50 et 60% à l'ordre 3. En période de drainage, la rétention est moindre avec des rétentions de 30 à 40% à l'ordre 1 et 3 et de 20 à 30% à l'ordre 2. Tous les coefficients ripariens n'ont pas été systématiquement testés. Les résultats donnent donc ici seulement des ordres de grandeur de la rétention.

Ces pourcentages de rétention souterraine sont du même ordre de grandeur que la rétention totale estimée par la méthode des bilans azotés. En effet, celle-ci estime la rétention totale entre 70 et 80% pour l'ordre 1, entre 30 et 55% pour l'ordre 2 et entre 45 et 60% pour l'ordre 3 pendant les périodes d'étiage. Pendant les périodes de drainage, les bilans azotés ont permis de calculer une rétention entre 35 et 45% à l'ordre 1, entre 15 et 35% pour l'ordre 2 et enfin entre 35 et 55% pour l'ordre 3. En se basant, sur les mesures in-situ, les bilans azotés estiment une rétention benthique très faible et une rétention souterraine qui explique plus de 85% de la rétention totale. Dans ce cas, les résultats du modèle sont en accord avec les bilans azotés.

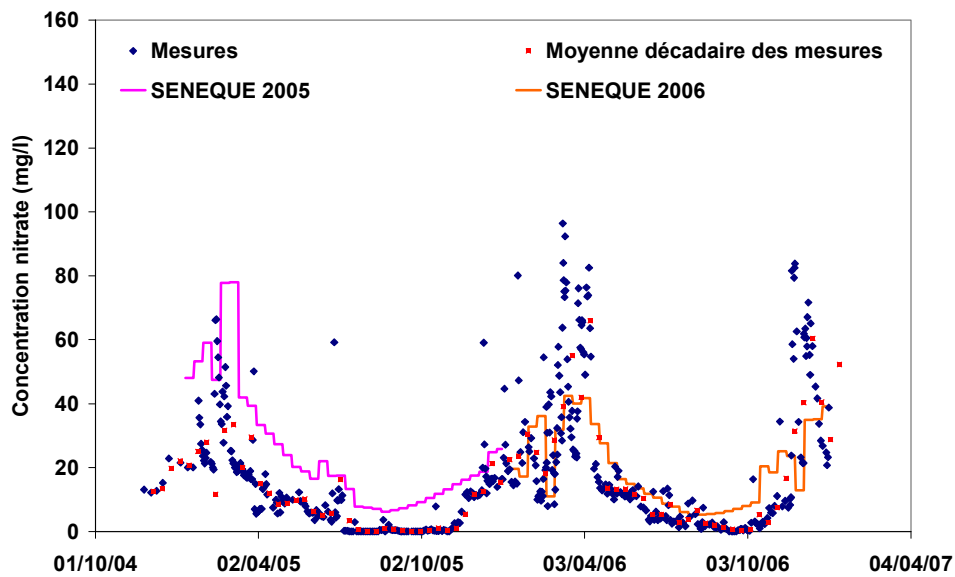


Figure 3-8 : Meilleure simulation obtenue à l'ordre 1

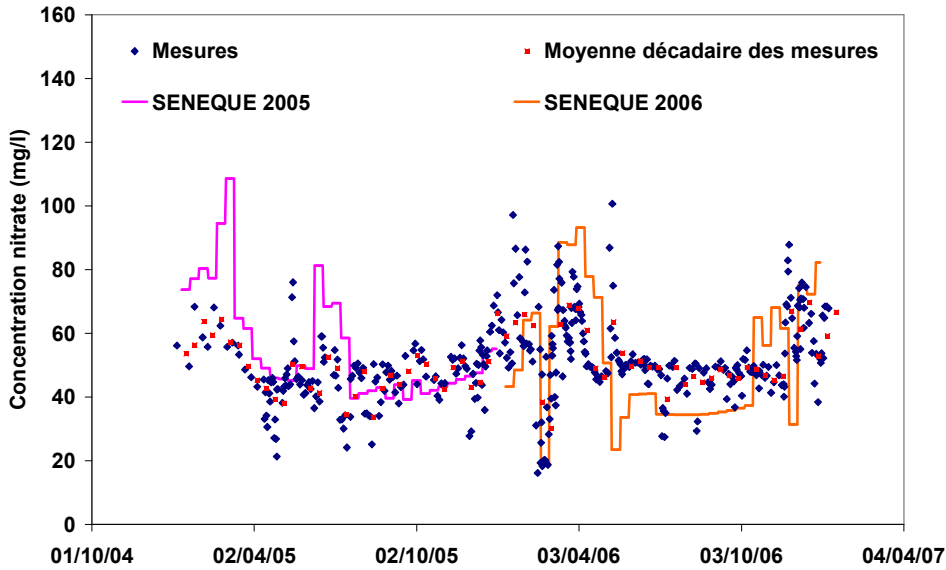


Figure 3-9 : Meilleure simulation obtenue à l'ordre 2

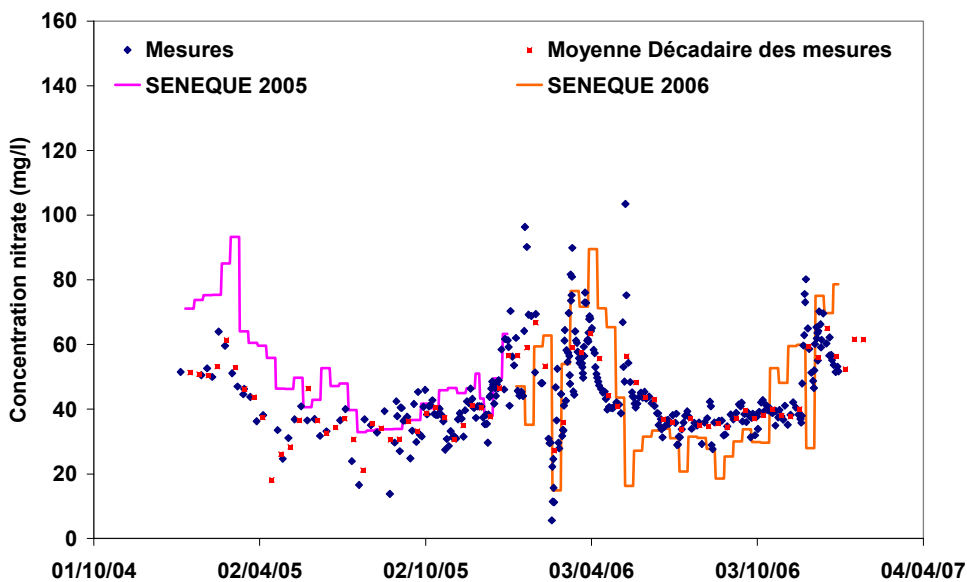


Figure 3-10 : Meilleure simulation obtenue à l'ordre 3

### 3.4.3.3. Concentrations en nitrate mesurées dans l'aquifère de Brie

Comme expliqué au début du paragraphe précédent, une des hypothèses fortes de ce schéma est la concentration des eaux souterraines que l'on estime être un mélange des eaux sous-racinares forestières et agricoles, négligeant ainsi la rétention dans les sols en amont du bassin. Cette rétention est donc prise en compte dans le coefficient de transfert riparien de SENEQUE. Tout comme pour les bilans azotés, les concentrations mesurées dans les nappes souterraines ont donc été considérées dans

un deuxième temps comme représentatives des concentrations de la composante souterraine des écoulements et utilisées en entrée de SENEQUE.

Le Tableau 3-13 rassemble les meilleurs coefficients de rétention 'souterraine' obtenus par calage pour les différentes périodes des années 2005 et 2006 aux ordres 1, 2 et 3 respectivement.

**Tableau 3-13 : Meilleurs coefficients de rétention souterraine obtenus par calage ; concentrations souterraines mesurées**

	Saison de drainage 2005	Saison sèche 2005	Saison de drainage 2006	Saison sèche 2006	Période entière
<b>Ordre 1</b>					
Coeff. rétention souterraine (temp in situ)	0,3	0,6	0,2	0,6	0,5
Rétention souterraine moy (gN/ha/j)	8,9	3,3	24	8,5	4,1
Coef correl.	0,14	0,56	0,65	0,9	0,59
RMSE	26,3	7,2	16,2	8,9	13
<b>Ordre 2</b>					
Coeff. rétention souterraine (temp in situ)	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3
Rétention souterraine moy (gN/ha/j)	55	12,6	28	15,1	17,6
Coef correl.	0,4	0,1	0,5	0,4	0,4
RMSE	16,2	16,9	23,5	24,9	22,2
<b>Ordre 3</b>					
Coeff. rétention souterraine (temp in situ)	0,3	0,5	0,3	0,2	0,3
Rétention souterraine moy (gN/ha/j)	41	11,5	40	2,9	13,2
Coef correl.	0,6	0,1	0,5	0,4	0,5
RMSE	15	15,7	22,4	24,2	22,3

Durant les saisons de drainage, la rétention souterraine diminue de 0 à 20% entre les 2 scénarios de simulation tandis qu'elle diminue de 0 à 40% pendant les saisons d'étiage. Cette diminution de rétention souterraine entre les 2 scénarios de simulation peut être interprétée comme correspondant à la rétention azotée ayant lieu en amont des nappes dans les sols agricoles, dans la zone saturée des sols.

#### 3.4.3.4. Quantification des rétentions benthiques et souterraines

Le modèle SENEQUE calcule explicitement la dénitrification benthique et ses variations saisonnières, par période de dix jours; les résultats peuvent être comparés à ceux obtenus par mesure in-situ (Tableau 3-14).

La rétention benthique est sous-estimée par SENEQUE par rapport aux estimations réalisées dans les bilans azotés surtout pendant les périodes estivales. Durant les saisons de drainage, les résultats sont du même ordre de grandeur. Il faut rappeler que l'estimation de la rétention benthique utilisée dans les bilans s'appuie sur une seule mesure sur le terrain (moyenne de 3 répétitions en un

point), réalisée en été, en un endroit favorable à la rétention benthique (Faible débit), même si les valeurs obtenues restent inférieures à celles de la bibliographie. La rétention benthique simulée par SENEQUE est donc retenue. Elle est au maximum de 0,06; 0,1 et 0,2 kgN/ha/an à l'ordre 1, 2 et 3 respectivement.

**Tableau 3-14 : Rétention benthique en fonction de la méthode utilisée et du scénario considéré**

			Saison de drainage 2005	Saison sèche 2005	Saison de drainage 2006	Saison sèche 2006
Bilans azotés			0,02	0,1	0,04	0,10
Ordre 1 de Strahler	Rétention benthique (kgN/ha)	SENEQUE (Concentration souterraine déduites des sous- bassins références)	0,02	0,04	0,02	0,01
		SENEQUE (Concentration souterraines mesurées)	0,01	0,03	0,01	0,01
Bilans azotés			0,02	0,15	0,04	0,12
Ordre 2 de Strahler	Rétention benthique (kgN/ha)	SENEQUE (Concentration souterraine déduites des sous- bassins références)	0,03	0,07	0,04	0,02
		SENEQUE (Concentration souterraines mesurées)	0,02	0,04	0,04	0,01
Bilans azotés			0,04	0,18	0,08	0,17
Ordre 3 de Strahler	Rétention benthique (kgN/ha)	SENEQUE (Concentration souterraine déduites des sous- bassins références)	0,07	0,13	0,08	0,05
		SENEQUE (Concentration souterraines mesurées)	0,03	0,07	0,05	0,02

Ceci ne fait que renforcer la conclusion selon laquelle la rétention benthique est très minoritaire dans la rétention totale en azote sur le bassin versant. C'est donc la rétention souterraine qui explique la grande majorité de la rétention en azote d'après les bilans azotés et la modélisation. Le Tableau 3-15 récapitule l'ensemble des valeurs de rétention souterraine obtenues.

**Tableau 3-15 : Rétention souterraine en fonction de la méthode utilisée et du scénario considéré**

			Saison de drainage 2005	Saison sèche 2005	Saison de drainage 2006	Saison sèche 2006	
Ordre 1 de Strahler	Rétention souterraine (kgN/ha)	(Concentration souterraine déduites des sous-bassins références)	Bilans azotés	0,4 (0,3 - 0,6)	1,2 (0,94 - 1,5)	1,1 (0,8 - 1,5)	0,6 (0,42 - 0,76)
		SENEQUE	0,34	1,1	1,2	0,74	
	(Concentration souterraines mesurées)	Bilans azotés	0,4	1,0	1,1	0,6	
		SENEQUE	0,3	1,1	0,7	0,6	
Ordre 2 de Strahler	Rétention souterraine (kgN/ha)	(Concentration souterraine déduites des sous-bassins références)	Bilans azotés	2,0 (0,9 - 3,2)	7,6 (4,9 - 10,5)	4,3 (2,4 - 6,3)	4,3 (3,5 - 5)
		SENEQUE	1,6	5,2	2,4	4,3	
	(Concentration souterraines mesurées)	Bilans azotés	–	1,2	0,8	1,5	
		SENEQUE	2,1	4,1	1,9	3,4	
Ordre 3 de Strahler	Rétention souterraine (kgN/ha)	(Concentration souterraine déduites des sous-bassins références)	Bilans azotés	2,3 (1,5 - 2,1)	4,1 (2,7 - 5,4)	3,1 (1,9 - 4,3)	1,9 (1,2 - 2,7)
		SENEQUE	1,6	3,7	3,1	2,4	
	(Concentration souterraines mesurées)	Bilans azotés	0,3	0,9	0,9	0,5	
		SENEQUE	1,6	3,8	2,7	0,7	

Considérant, que le modèle SENEQUE permet de quantifier la rétention benthique, alors on peut affirmer que celle-ci est minoritaire sur le bassin versant. A l'ordre 1, les ordres de grandeur de la rétention souterraine sont les mêmes pour les bilans azotés et pour le modèle SENEQUE. A l'ordre 2 et 3, le modèle sous-estime légèrement la rétention souterraine par rapport aux bilans azotés. De plus, cette rétention souterraine estimée dans ces bilans, elle est dépendante des hypothèses faites sur les concentrations en nitrates de la composante souterraine dans les écoulements de surface. Il est donc nécessaire de préciser cette rétention.

Mais il est tout de même possible d'établir des schémas récapitulatifs de la rétention moyenne à chaque échelle spatiale étudiée (Figure 3-11). A l'ordre 2, le bilan hydrique calculé est bouclé, la totalité de la pluie nette sur une année s'écoule à l'exutoire du sous-bassin. Les flux d'azote amont, calculés en multipliant la concentration estimée du pôle souterrain et les flux d'eau à la sortie des sous-bassins, comprennent donc l'ensemble des flux exportés depuis les sols à l'ordre 2. A l'ordre 1 et à l'ordre 3, le bilan hydrique n'est pas bouclé donc une partie de l'azote n'est pas comptabilisée dans le bilan ce qui est traduit dans la Figure 3-11 par les flèches en pointillés. Malgré tout, sur le pool d'eau considéré, les importances relatives des différentes rétentions dans les sols, dans les zones ripariennes et dans les cours d'eau peuvent être retenues.

La différence entre les deux démarches consistant d'une part à considérer la concentration des écoulements souterrains comme résultant du mélange des eaux infiltrées en provenance des sols agricoles et des forestiers, d'autre part en considérant la concentration effectivement mesurée dans les eaux de nappe, permet de mettre en évidence l'existence d'une rétention significative au cours du parcours de l'eau depuis le niveau des drains jusqu'à la nappe.

### 3.5. CONCLUSION

En s'appuyant sur le suivi des flux d'eau et d'azote à l'exutoire d'une parcelle agricole drainée et d'une parcelle forestière d'une part, en 3 stations du réseaux hydrographique aux ordres 1, 2 et 3 de Strahler d'autre part, un bilan des transferts d'azote dans 3 bassins versants emboîtés a été réalisé. Cette approche a été formalisée par l'application du modèle SENEQUE, qui se base sur les mêmes hypothèses, mais calcule explicitement les processus dans le réseau hydrographique.

Les bilans établis montrent l'existence d'une importante rétention d'azote dans son cheminement depuis la base de la zone racinaire (en dessous du niveau des drains) jusqu'à l'exutoire des bassins versants, que l'on peut estimer à 1,4 – 1,9 kgN/ha/an dans les bassins d'ordre 1, 5,3 – 6,8 kgN/ha/an à l'ordre 2 et 3,2 – 5,4 kgN/ha/an à l'ordre 3. La dénitrification benthique dans le lit des cours d'eau n'explique qu'une fraction minime de cette rétention (0,06; 0,1 et 0,2 kgN/ha/an à l'ordre 1, 2 et 3 respectivement), dont la plus grande partie peut donc être qualifiée de 'souterraine'.

La prise en compte ou non dans les bilans du niveau de concentration nitrique de la nappe de Brie, suivie tout au long de l'étude, et qui montre déjà une concentration inférieure à celle qui serait attendue du simple mélange des eaux forestières et agricoles qui la rechargent, permet de penser que la rétention 'souterraine' ne comporte pas seulement une composante 'riparienne', mais aussi une composante plus 'amont' se déroulant dans les sols agricoles eux-mêmes.

Enfin, les mesures de la composition isotopique naturelle des nitrates ( $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ ) indiquent l'existence de processus de dénitrification à toutes les échelles spatiales étudiées. Les valeurs de  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  mesurées sont compatibles avec l'hypothèse que les processus de rétention mis en évidence résultent de la dénitrification dans les zones ripariennes ou dans les sols.

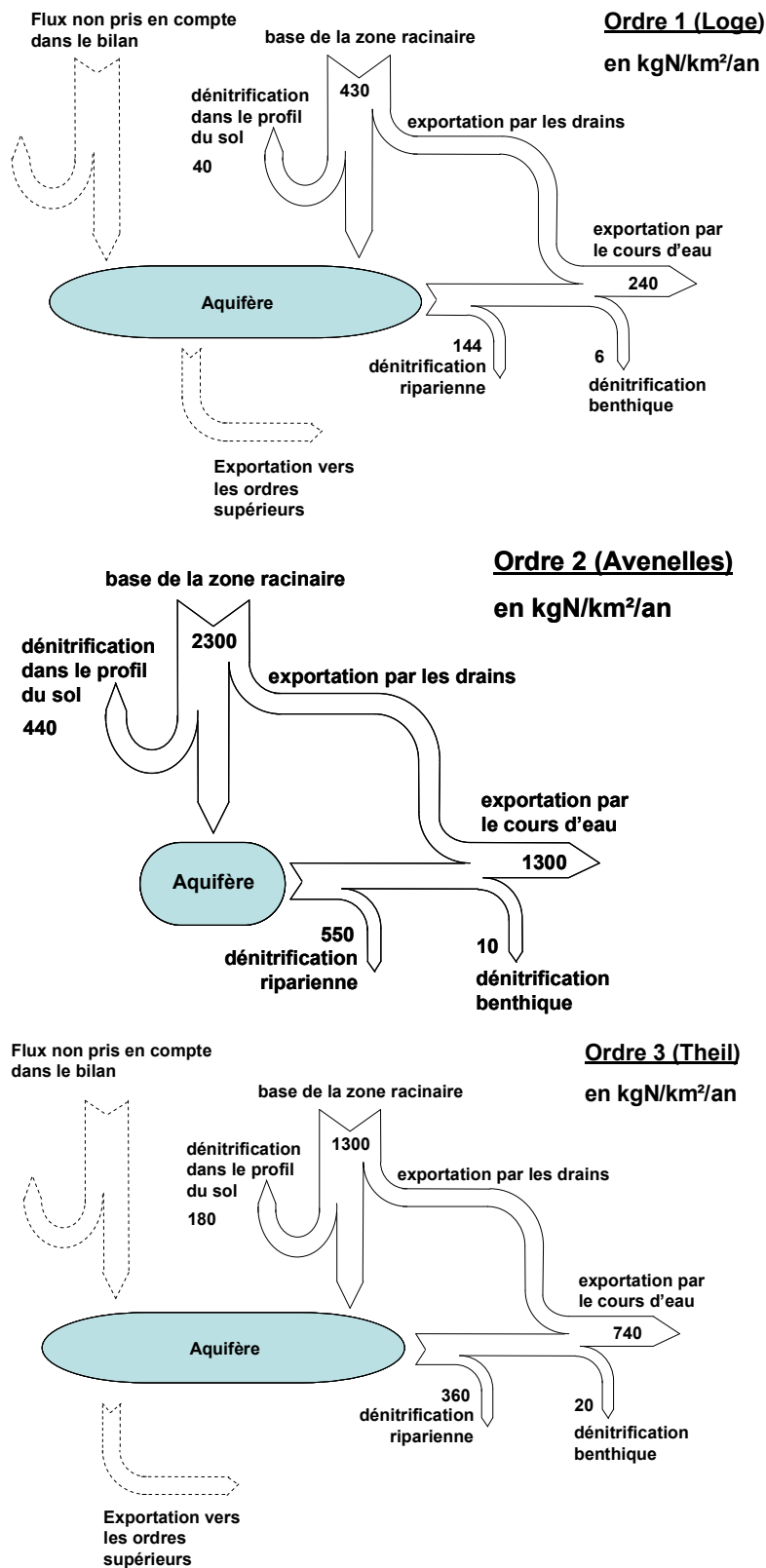


Figure 3-11 : Schéma récapitulatif des bilans estimés





Chapitre 4  
TRANSFERT ET RETENTION DE L'AZOTE  
DANS LES SOLS DRAINES

*Il semble que la rétention souterraine, qui a lieu en amont des rivières, de la base de la zone racinaire jusqu'à la limite du cours d'eau, représente une part significative de la rétention en azote sur l'ensemble du bassin versant. Cette rétention a été mise en évidence grâce à une estimation des flux d'azote en amont de chaque bassin versant et elle dépend donc des hypothèses faites pour réaliser ce calcul des flux amont.*

*L'objectif est de donc maintenant de préciser la localisation et la quantification de ces processus de rétention souterrains. Pour cela, un algorithme reliant le bilan annuel des transformations de l'azote dans les sols du bassin versant à la composition isotopique ( $\delta^{15}\text{N}$ ) de ses différentes formes a été développé. Cette démarche permet d'utiliser le  $\delta^{15}\text{N}$  des nitrates lixiviés et de l'azote organique du sol comme un indicateur de la dénitrification. De plus, des mesures de dénitrification ont été réalisées sur des échantillons de sol.*

*Par ailleurs, pour prendre en compte l'influence de l'hydrologie spécifique du drainage sur la rétention de l'azote dans les sols, le modèle DRAINMOD-N II a été utilisé. Ce modèle a permis de prendre en compte la dynamique interannuelle de l'azote et de considérer l'influence de conditions climatiques particulières de chaque année d'étude sur la rétention de l'azote.*

#### **4.1. LE $\delta^{15}\text{N}$ DE L'AZOTE DES NITRATES ET DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DU SOL : UN INDICATEUR DE LA DENITRIFICATION**

*Cette section reprend le texte d'une publication soumis à la revue « Soil Biology and Biochemistry ».*

##### **Nitrogen isotopic composition of leached nitrate and soil organic matter as an indicator of denitrification in a sloping drained agricultural plot and adjacent uncultivated riparian buffer strips**

C. Billy; G. Billen; M. Sebilo; F. Birgand; J. Tournebize

##### **Abstract**

In the small agricultural, artificially-drained Orgeval watershed the  $\delta^{15}\text{N}$  of leached nitrates and soil organic nitrogen were significantly higher than the primary nitrogen (N) sources from which they are derived, namely synthetic fertilisers, atmospheric deposition and symbiotic or non-symbiotic  $\text{N}_2$  fixation (all with  $\delta^{15}\text{N}$  close to zero). In vertical soil profiles, the  $\delta^{15}\text{N}$  of organic N increased with depth, reaching higher values (up to 8‰) particularly in positions that were frequently waterlogged as judged from ochre iron traces, such as downhill field sites or in riparian buffer strips. Nitrification, volatilisation and denitrification are the main fractionating processes able to affect the isotopic composition of soil N. Using this assumption and an originally designed algorithm for calculating the

equilibrium isotopic composition of all soil N species, given the average annual balance of their transformations, we show that the observed trends can only be explained by the action of denitrification. We suggest that the isotopic composition of soil organic N can be used as a semi-quantitative indicator of the intensity of denitrification integrated over century periods.

**Keywords:** Nitrogen, Agricultural plot, Riparian zones, Isotopic composition, Denitrification

#### 4.1.1. Introduction

In most agricultural areas, a gradual degradation of quality of ground and surface waters has been observed during the second half of the past century. This degradation has been mainly attributed to agriculture intensification, characterised by increased use of manufactured N fertilisers, often combined with the implementation of subsurface drainage of agricultural fields.

In the particular case of the drained agricultural areas (13% of arable land in France, mostly on plateau areas), it is commonly admitted that tile-drainage increases nitrate-N ( $\text{NO}_3^-$ -N) losses from agricultural areas compared to the former non-drained situations (Skaggs et al., 1994). Indeed, drain pipes aim at directly connecting the soil profile to streams and rivers, lead to bypassing riparian corridors (Magner et al., 2004) that have been shown to be very efficient at reducing  $\text{NO}_3^-$  concentrations and load coming from agricultural areas (e.g., Lowrance et al., 1984; Peterjohn and Correll, 1984; Jacob and Gilliam, 1985; Haycock and Pinay, 1993; Burt et al., 1999; Cey et al., 1999; Hill et al., 2000; Clément et al., 2003; Sebilo et al., 2003). Moreover, it is generally admitted that the artificial drainage reduces denitrification which is generally under  $10 \text{ kgN}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{y}^{-1}$  (Colbourn and Harper, 1983; Thorp et al., 2008). However, Billy et al., (in press) have showed significant N retention in an artificially drained watershed, which could not be explained by in-stream denitrification and was therefore assumed to occur between the lower limit of the root-zone of cultivated plateau areas and the river edges, even in presence of subsurface drainage.

In the present study we measured natural N- $\text{NO}_3^-$  isotopic composition and soil organic N to characterise and quantify N retention processes in cultivated soils of this artificially drained area. N isotopic composition has frequently been used to characterise N sources (Hübner, 1986; Mayer et al., 2002; Kellman, 2005). Isotopic fractionation by processes of the N cycle in soils has been much studied and allows for the tracing of N transformation processes (Kellman and Hillaire-Marcel, 1998; Mayer et al., 2002; Sebilo et al., 2003, 2006; Kellman, 2004). Denitrification (Mariotti et al., 1981; Mariotti, 1986; Kellman and Hillaire-Marcel, 1998; Kendall, 1998; Kellman and Hillaire-Marcel, 2003; Sebilo et al., 2006) and ammonia volatilisation (Letolle, 1980; Mariotti, 1982; Cravotta, 1997) induce  $^{15}\text{N}$ -enrichment of the residual mineral N substrate. Laboratory measurements indicate that denitrification is characterised by an isotopic enrichment factor ( $\epsilon$ ) ranging from  $-15$  to  $-30\%$

(Hübner, 1986; Kendall, 1998), and generally close to  $-18\text{‰}$  under environmental conditions where  $\text{NO}_3^-$  diffusion to the reaction site is not limiting (Sebilo et al., 2003). Volatilisation can also cause large isotopic enrichments (Hübner, 1986), depending on such factors as soil pH, wind speed, moisture and temperature. The volatilisation enrichment factor has been estimated at  $-20\text{‰}$  (Letolle, 1980; Mariotti, 1982; Cravotta, 1997). During nitrification, the enrichment factor has been estimated to range between  $-15$  to  $-30\text{‰}$  (Mariotti, 1983; Shearer and Khol, 1986; Sebilo et al., 2006). But, if nitrification converts all ammonium pool into nitrate, no fractionation is generated.

Other processes of the soil N cycle have been reported to induce little or no isotopic fractionation, depending on environmental conditions. It is generally thought that plant uptake induces negligible fractionation in most natural N-limited systems (Hübner, 1986; Fogel and Cifuentes, 1993; Nadelhoffer and Fry, 1994; Högberg, 1997). The fractionation depends on external  $\text{NO}_3^-$  and ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) concentrations. When the external nutrient concentration is low, absorption is the limiting step and no isotopic fractionation occurs (Mariotti et al., 1982). Under higher nutrient concentrations, a small fractionation between  $-3$  and  $1\text{‰}$  occurs between plants and dissolved inorganic N (Mariotti, 1982; Yoneyama et al., 2001). Mineralisation usually causes only a small fractionation ( $1\text{‰}$ ) between soil organic matter and soil  $\text{NH}_4^+$  (Mariotti, 1982; Kendall, 1998). At last, diffusion is considered as a non-fractionating process (Sebilo et al., 2003; Lehmann et al., 2004).

This brief review of the literature indicates that the measurement of N isotopic composition of leached  $\text{NO}_3^-$  and soil organic matter can be useful to characterise and quantify retention processes such as denitrification and volatilisation in soils. These processes are the main ones inducing isotopic fractionation in the primary sources of N to the soil.

In this paper, we first present the measurements of the N- $\text{NO}_3^-$  isotopic composition in drained-water and in soil organic N, from a representative field plot and in a number of other artificially drained sites. We developed a simple algorithm to calculate the isotopic composition of  $\text{NO}_3^-$  and organic matter in a soil profile, to interpret our results in a semi-quantitative way, given the annual budget of N transformations in this drained soil. Results of these calculations were then compared to our measurements from the study site.

#### 4.1.2. Materials and methods

##### *Study Site*

The Orgeval catchment,  $104 \text{ km}^2$  in size, is located 70 km east of Paris, France (Figure 4-1a). It is drained by the third-order Orgeval stream. The climate is oceanic temperate, with an average annual rainfall and potential evapotranspiration of 706 and 592 mm, respectively. The annual average temperature is  $12^\circ\text{C}$ .

The Orgeval watershed is located in a sedimentary basin, where several aquifers associated with the Brie (Eocene) and Champigny (Oligocene) limestone formations interact with the Orgeval stream.

The tertiary substratum is covered by a quaternary loess deposit (up to 10 m thick) (Figure 4-1b) which has evolved into a silty glossic leached brown soil (Typic Haplustalf; Bartoli et al., 1995). The upper layer of 2 m deep is loess silt. The lower one is enriched with clay and sand, which reduce the hydraulic conductivities conducing to the presence of a shallow water table and temporarily waterlogged soils during winter. Thus, tile drains were installed in the 1960's to enable soil cultivation at the end of winter. Agriculture has changed into intensive agricultural practices as a result. Over 80% of the agricultural land has been subsurface drained, with porous pipes spaced 10 m apart and buried at 0.8–1.0 m depth.

Grain crop agriculture dominates, with maize–winter wheat–spring barley (or wheat) as the main rotation. The mean crop yield is about 5500 kg cereal equivalent ha<sup>-1</sup>, corresponding to about 100 kg N.ha<sup>-1</sup>.y<sup>-1</sup>. The fertiliser application rate is close to 120 kg N.ha<sup>-1</sup>.y<sup>-1</sup>; atmospheric deposition of N adds around 15 kg N.ha<sup>-1</sup>.y<sup>-1</sup> and N<sub>2</sub> fixation (non-symbiotic and by legume crops in rotations) about 10 kg N.ha<sup>-1</sup>.y<sup>-1</sup>. The N excess of agricultural soils during wet and dry years reaches 20 and 60 kg N.ha<sup>-1</sup>, respectively, roughly corresponding to the amount of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> leached out of the cultivated fields of the plateau area (Billy et al., in press). In addition to the agricultural land, 17% of the watershed area is forest.

### *Methods*

Rainfall was recorded near the field plot; 10 water samplings were collected in the rain gauge, during drainage seasons of 2005, 2006 and 2007 for δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> measurements.

Water table depth was monitored in a sloped (1% slope) and drained reference field-plot during winter 2007–2008 using transects of three piezometers spaced 2.5 m apart and perpendicular to the drain direction. Two transects of three piezometers, monitored continuously (every 15 min), were located downhill and in mid-slope, respectively. Another transect was located uphill, and monitored only five times during the period (Figure 4-1). Two pedologic pits were dug at different locations along the slope, to study soil composition and traces of oxidized iron, which are characteristic of temporary water saturation. For the pit at the top of the slope, each layer of soil was analysed for composition and visually described. For isotopic measurements, the soil profile was sampled at four main locations (Figure 4-1). In the field plot, the soil profile was sampled along two transects at six different locations, three uphill and three downhill (Figure 4-1). In each transect, soil sampling were spaced 2 m apart. Soils profiles were also sampled in two types of riparian zones. For the first one, three soil profiles were sampled in an herbaceous zone bordering a recalibrated ditch and downstream of the field plot, near the first-order stream. For the second, three soil profiles were sampled in a mixed riparian zone (grass and trees) at the second-order of Strahler near the natural (not recalibrated)

stream. In the last and fourth locations, soil profile was sampled in a forested zone. For each soil profile, we sampled soil on 10 cm increments from the surface to 90 cm deep from which the isotopic composition of total N was measured.

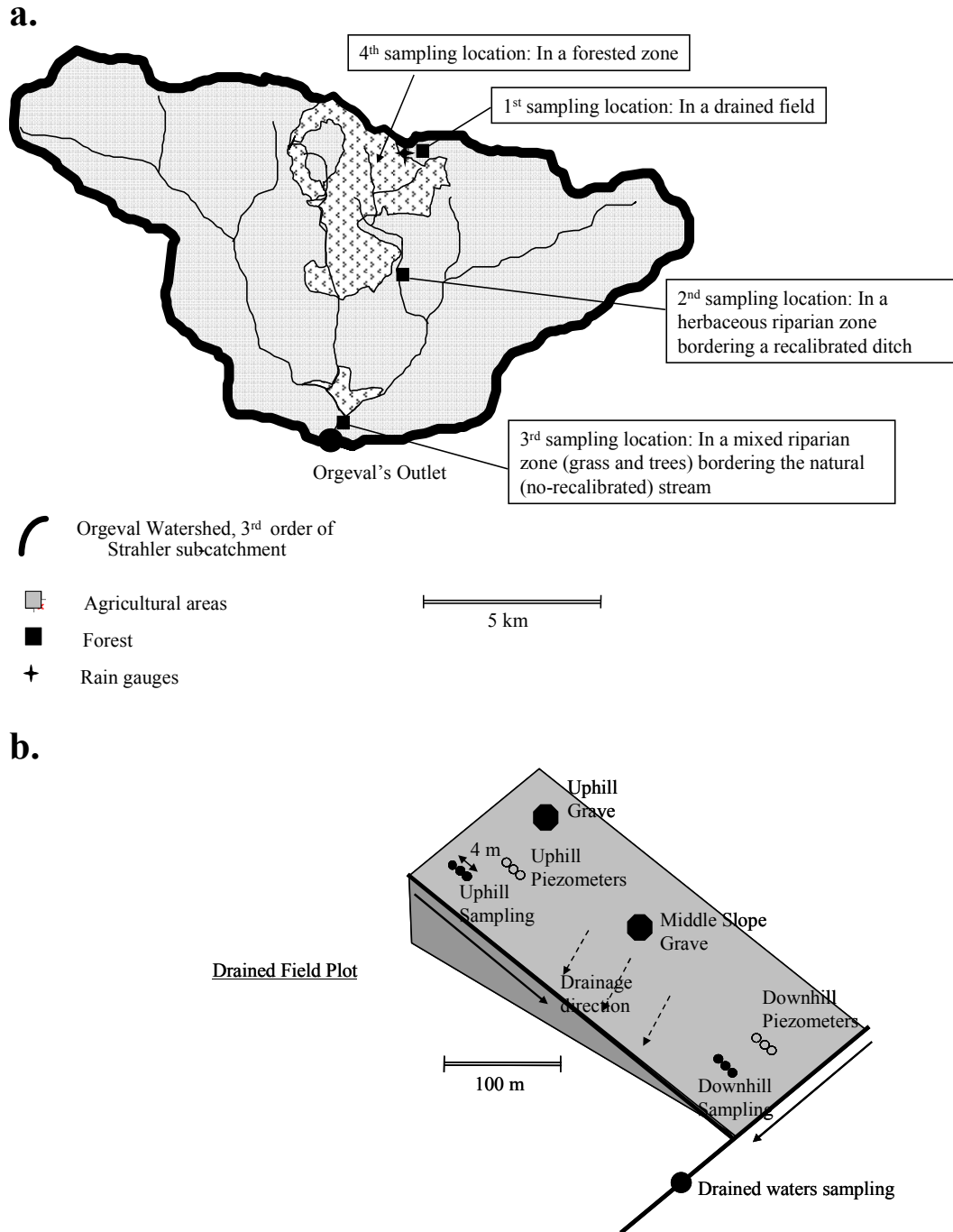


Figure 4-1: Map of the Orgeval watershed and location of the sampling stations

Upstream on the plateau, most ditches and first-order streams (10 km of cumulative length; sensu Strahler, 1957) within cultivated fields are bordered by herbaceous “uncultivated zones” around

5 m wide, intended to limit erosion and preserve surface water from agricultural pollution. Among the other 27 kms of stream length in the Orgeval watershed, 14 kms flows through forested zones and the last 13 kms are bordered by vegetated strips of trees of variable density and around 10 m wide.

$\text{NO}_3^-$  fluxes at the plot outlet were monitored during drainage seasons 2006–2007 and 2007–2008 using continuous measurement of discharge rates and weekly measurement of  $\text{NO}_3^-$  concentrations in drainpipe water. An electromagnetic flowmeter in the drainpipe was used for discharge measurement and an automatic sampler collecting a composite sample was used for water quality monitoring. Ten water samplings were manually collected in one drainpipe at the field plot outlet, during drainage seasons 2006–2007 and 2007–2008 to measure  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ .

$\text{NO}_3^-$  concentrations in drainage water and in precipitation were determined using standard colorimetry method after reduction to nitrite on a copper cadmium column (Greenberg et al., 1992). Every sample has been frozen before analysis. Soil samples were air dried, sieved (2 mm) and homogenised prior to organic-N isotopic composition analysis. Bulk soil materials were thermally decomposed to  $\text{N}_2$  in an elemental analyser and isotope ratios of total N determined by analysis on a stable isotope mass spectrometer (EA-CF-IRMS; Eurovecta-IsoprimeGV). Since over 98% of total N in soil is organic N, we consider that ratios obtained in this study correspond to organic N isotopic composition. Determination of the  $\text{NO}_3^-$ -N isotope ratios was done by the  $\text{NH}_4^+$  diffusion method (Sebilo et al., 2004).

$\text{NO}_3^-$ -N isotope ratios are expressed with the delta notation,  $\delta^{15}\text{N}$ , defined as:

$$\delta_{\text{sample}} (\text{‰}) = [(R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}})/R_{\text{standard}}] \times 1000 \quad (30)$$

where  $R$  is the isotopic ratio  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ . Atmospheric  $\text{N}_2$  serves as the international standard with a  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  ratio of 0.003676 (Mariotti, 1983; 1984). Analytical precision for isotopic determination was about  $\pm 0.2\text{‰}$ .

### 4.1.3. Results

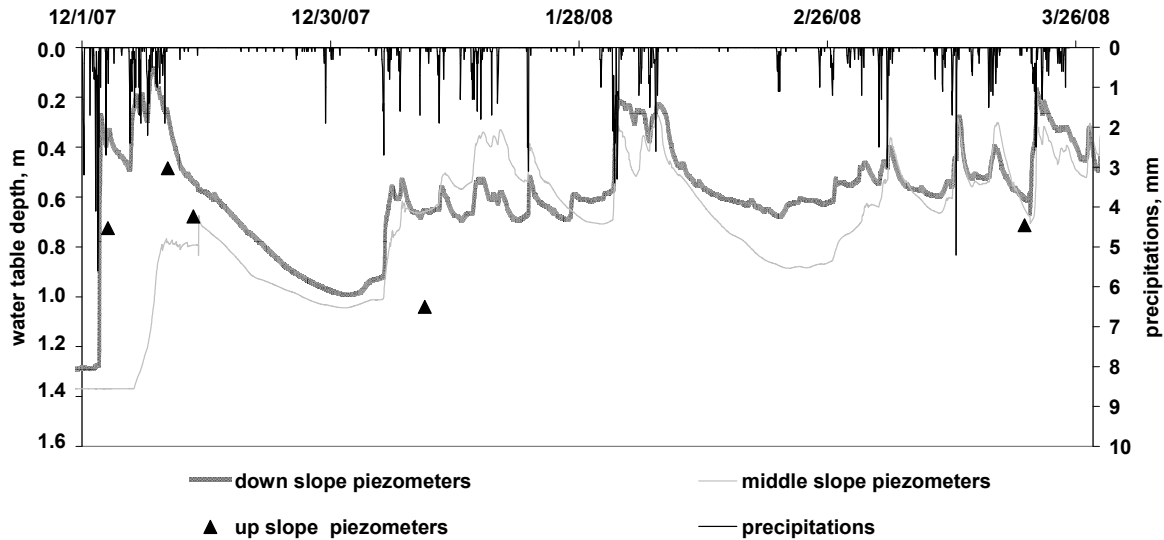
#### 4.1.3.1. Climatic data and water table level

The northern French temperate climate cycle is characterised by a wet period, starting in the middle of autumn, when water balance (Precipitation-Potential EvapoTranspiration (PET)) becomes positive. Outflows at the outlet of the agricultural sub-catchments occur only during this wet winter season when a shallow water table is established (Billy et al., in press).



During the 2006–2007 and 2007–2008 drainage seasons, total precipitation was 229 and 260 mm, respectively, corresponding to average climatic conditions (average precipitation during winter drainage seasons for the last 10 years was 298 mm).

The depth of the water table varied seasonally according to precipitation, but also spatially according to its position on the topographic gradient (from the top to the bottom of the slope; (Figure 4-2).



**Figure 4-2: Precipitation and average water table piezometric levels in the agricultural drained field**

The average water saturation time at a given depth in the profile of the reference field plot was calculated from these piezometric data (Figure 4-3). Downhill, the water table depth was above 0.9 m 80% of the time, and above 0.5 m 19% of the time. In the mid-slope, water table was above 0.9 m 60% of the time, and above 0.5 m only 7% of the time. Clearly, water saturated soil conditions occurred more often downhill than uphill.

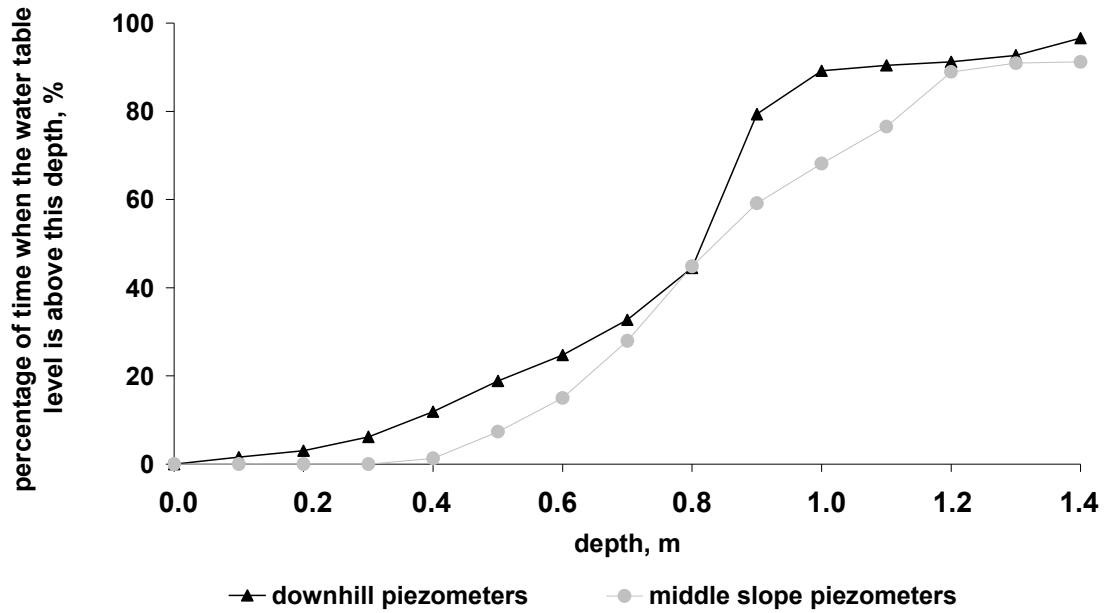


Figure 4-3: Percentage of time that soil was saturated as a function of depth in the agricultural drained field in the downhill and mid-slope sites

#### 4.1.3.2. Soils characteristics

##### *Organic carbon content and traces of saturation*

The reference plot was characterised by silty soil with numerous ochre traces of water saturation. The organic carbon content decreased rapidly with depth, from 15 g.kg<sup>-1</sup> of soil at the surface to 1 g.kg<sup>-1</sup> at 2 m depth (Figure 4-4).

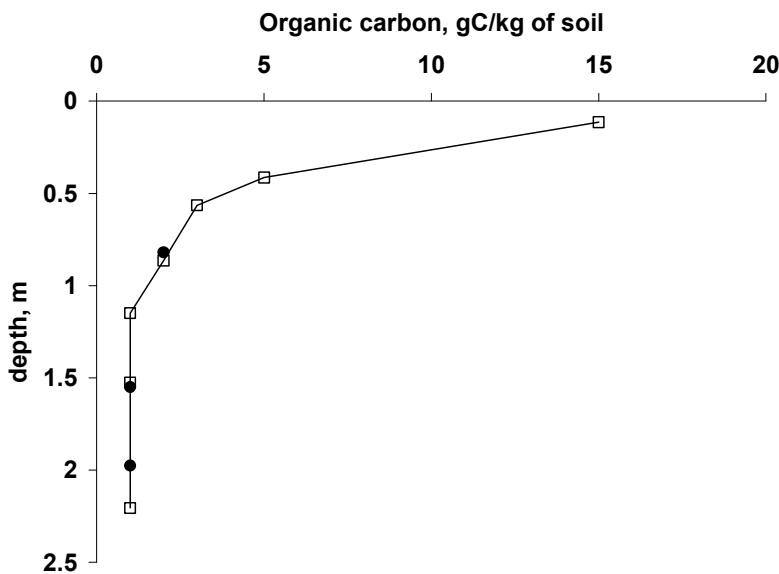


Figure 4-4: Soil organic carbon content in the agricultural field plot (● Uphill station; □ Middle slope station)

Few traces of saturation were visible in the uphill pit, and then only below 0.8 m depth. In the soil profile of the mid-slope, there were more frequent ochre traces from 0.45 m depth and downward; in the downhill soil profile and in the riparian zones, the ochre traces appeared from 0.35 cm depth and downward (Tableau 4-1).

**Tableau 4-1: Traces of oxidized iron (indicator of water saturation) in the soil profiles of uphill, mid-slope and downhill of the cultivated field plot and in riparian buffer strips**

Depth (m)	Uphill	Mid-Slope	Downhill	Riparian zones
0.1	–	–	–	–
0.4	–	–	+	+
0.6	–	+	+	+
0.9	–	+	+	+
1.1	+	+	ND	ND
1.5	+	+	ND	ND
2.2	–	–	ND	ND

–: No ochre traces of oxidized iron; +: Presence of ochre traces of oxidized iron; ND: No determination

*Isotopic composition of organic N in soils*

The  $\delta^{15}\text{N-}\text{orgN}$  in the agricultural plot distinctly increased with depth. Moreover,  $\delta^{15}\text{N-}\text{orgN}$  values are different for uphill and downhill profiles:  $\delta^{15}\text{N-}\text{orgN}$  was 5.5–6‰ in top soil, and increased to 6.4‰ in the uphill site and to 7.7‰ in the downhill site (Figure 4-5a). Similar measurements in riparian strips show similar profiles, with  $\delta^{15}\text{N}$  increasing up to 8.3‰ at 80 cm depth at the first-order stream and to 9.4‰ at 80 cm depth at the second-order stream (Figure 4-5b). In the forested zone,  $\delta^{15}\text{N-}\text{orgN}$  was much lower than the agricultural or riparian sites ranging from –1.24 to 4.51‰ (Figure 4-5c).

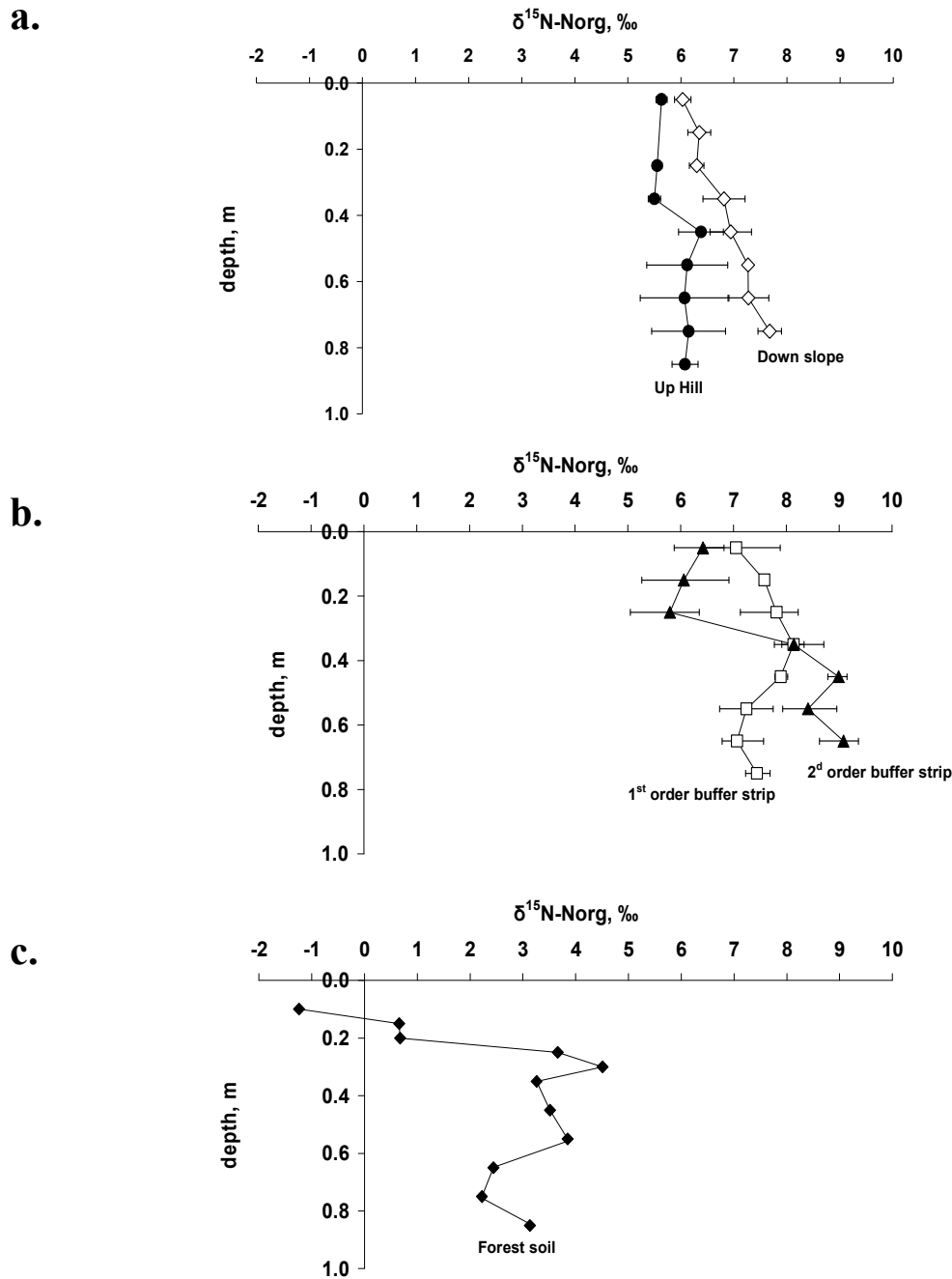


Figure 4-5: Vertical distribution of isotopic composition of soil organic N: (a) uphill and downhill in a cultivated field plot; (b) in two riparian buffer strips; and (c) in an uphill forested site

#### 4.1.3.3. Isotopic composition of N sources and of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in drainage waters

Primary N sources for the cultivated field are atmospheric deposition, inorganic fertilisers (little or no manure was applied) and atmospheric N<sub>2</sub> fixation.

N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> isotopic composition in precipitation varied from -2.1 to -7‰, with a mean of -4.1‰ (Tableau 4-2), at the lower range of published values of -4 to +4‰ (Mariotti et al., 1981; Hübner,

1986; Kendall, 1998). Measurements made in the Brie region show that synthetic mineral fertilisers have an average isotopic composition of 0.8‰ (Tableau 4-2). Atmospheric N<sub>2</sub> fixation, either symbiotic or for synthetic mineral fertilisers, produces organic N with an isotopic composition close to the atmospheric N<sub>2</sub> pool, i.e.  $\delta^{15}\text{N}$  value near 0‰ (Mariotti et al., 1981).

The  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  in water collected at the outlet of tile-drains varied from 2.5 to 5.2‰, averaging 3.5‰ (Table 1). In first- and second-order streams the  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  was a little higher, averaging 5.4‰ (Table 1). The  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  in surface water of forested zones had the lowest isotopic composition of surface water in the watershed, with an average composition of 1.7‰ (Tableau 4-2).

**Tableau 4-2: Isotopic composition of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in fertilisers, in precipitation and in drainpipe water**

	mean $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ , ‰	Std dev	No. of samples
Precipitation	-4.1	1.7	10
Fertilisers	0.8	-	1 + 12 (Mariotti and Létolle, 1977)
Drain pipe water	3.5	0.9	10
Forest water	1.7	0.1	3
Stream water	5.4	1.2	26 (Billy et al., in press)

#### 4.1.4. Discussion

##### *$\delta^{15}\text{N}$ of N sources, of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> leached from agricultural soil and of soil organic matter*

Comparing the isotopic composition of N in soil from fertilisers and rain, of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> leached by drainage (Tableau 4-2) and of organic matter in soil (Figure 4-5), showed that  $\delta^{15}\text{N}$  values of leached NO<sub>3</sub><sup>-</sup> were clearly higher than those of fertilisers and atmospheric deposition, and lower than  $\delta^{15}\text{N}$  values of the organic matter pool in agricultural soil. These results suggest that NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in drainpipes is only partly derived from direct leaching of synthetic fertilisers (and/or atmospheric deposition) but could result for a significant part from mineralisation of soil organic matter. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in streams had higher  $\delta^{15}\text{N}$  than the outlet drains, as measured by Billy et al. (in press).

##### *Variation of $\delta^{15}\text{N}$ of the soil organic matter pool*

The fact that soil organic N in agricultural plots and riparian zones was enriched with respect to the primary N sources requires explanation. It is likely the result of processes generating a large isotopic fractionation. As discussed above, plant N-uptake, assimilation of inorganic N by micro-organisms, and mineralisation generate little or no isotopic fractionation compared to nitrification, volatilisation and denitrification processes. These latter processes enrich residual inorganic compounds and their incorporation into soil organic matter could be responsible for the increased  $\delta^{15}\text{N-ORG}$ . In forested soil, the  $\delta^{15}\text{N-ORG}$  was lower than cultivated fields suggesting a lower intensity of these processes. In non-cultivated, natural soils,  $\delta^{15}\text{N}$  of total soil is close to fresh organic matter  $\delta^{15}\text{N}$  near soil surface and these values increase with depth (Shearer and Khol, 1978; Mariotti et

al., 1980; Shearer and Khol, 1986; Nadelhoffer and Fry, 1994). The recycling of fresh organic matter could also explain low  $\delta^{15}\text{N}$ -orgN in forested soil.

In cultivated fields,  $\delta^{15}\text{N}$ -orgN values increased also with depth but reached higher values especially downhill in the drained field and in riparian zones.  $\delta^{15}\text{N}$ -orgN seemed to follow the degree of soil water saturation. Denitrification only occurs in saturated conditions, strongly suggesting that denitrification is the process responsible for the variations in isotopic composition of soil organic N.

#### *A conceptual algorithm calculating soil organic N and $\text{NO}_3$ -N isotopic composition*

A simple algorithm was developed to calculate the isotopic composition of N that would theoretically result, over the long term, from the various N sources and transformation processes in a soil profile. It was designed specifically for agricultural soils that mainly receive inorganic fertilisers. Two layers of soil were considered to account for different N dynamics in shallow and deeper zones, the latter possibly experiencing more frequent anaerobic conditions due to water saturation.

The N pools considered and the processes that link them (Figure 4-6) are represented according to the usually accepted vision of N dynamics in agricultural soil and following the model of Nicolardot et al. (2001) for relationships between plant residue, microbial biomass and soil organic matter. In short, plant growth takes up  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{NH}_4^+$ ; plant residues are the main energy source for microbial growth, which requires additional  $\text{NH}_4^+$  or  $\text{NO}_3^-$  uptake to complement the lower N content of plant residues ( $\text{C/N} > 20$ ) with respect to the biomass of soil microorganisms ( $\text{C/N} < 10$ ) formed. This microbial biomass is the main source of the soil organic matter pool ( $\text{C/N} < 10$ ), the slow decomposition of which liberates  $\text{NH}_4^+$ . Nitrification converts  $\text{NH}_4^+$  into  $\text{NO}_3^-$ . Denitrification converts  $\text{NO}_3^-$  into atmospheric  $\text{N}_2$ . Volatilisation converts  $\text{NH}_4^+$  into  $\text{NH}_3$  and occurs only from the upper soil layer. The process of leaching conveys  $\text{NO}_3^-$  from the upper to the lower layer, as well as below the lower layer. No seasonal variation of either forcing functions (fertiliser applications, atmospheric deposition and crop exportation) or soil processes were considered in this representation. This by no means represents a deterministic model of soil N dynamics, but is intended to establish a mean annual balance of the main N fluxes involved.

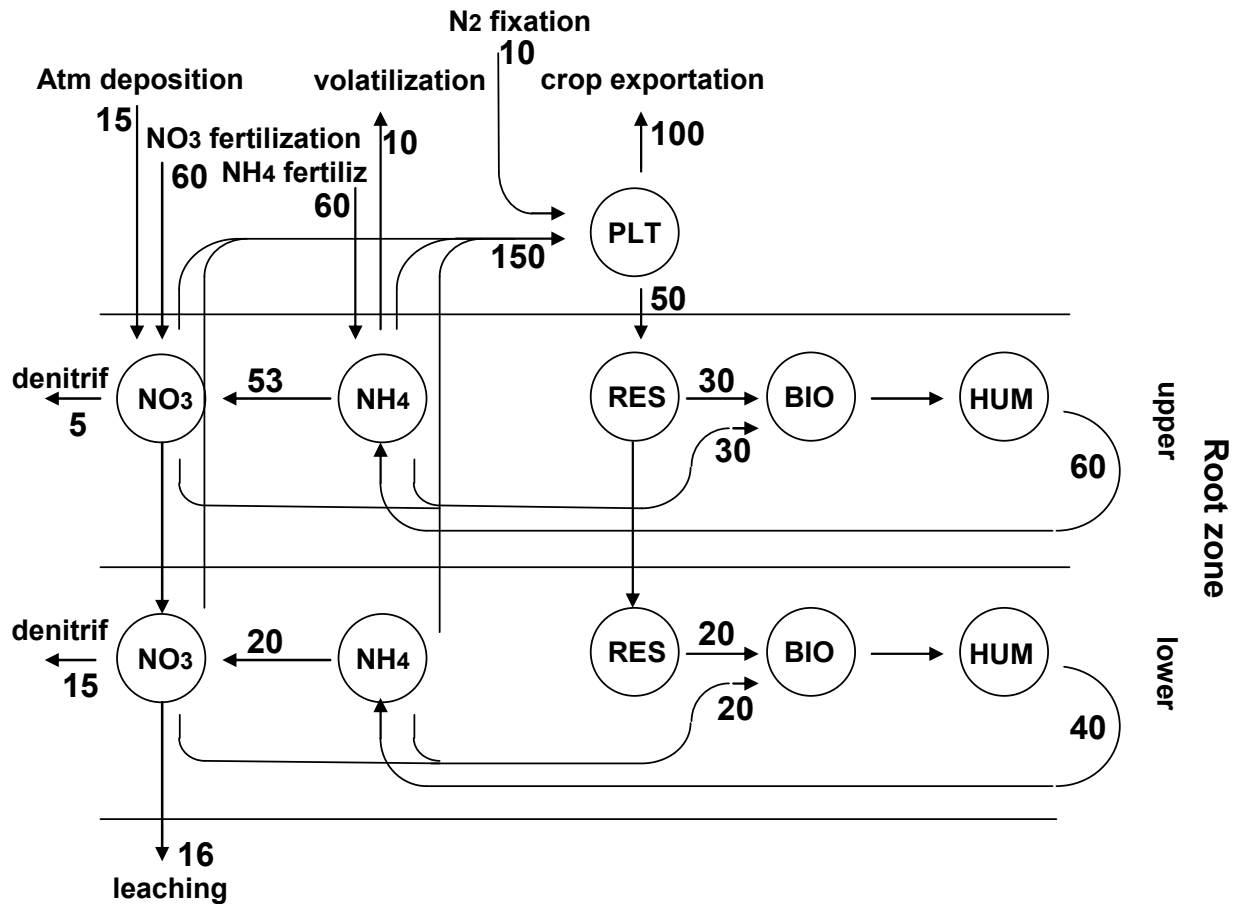


Figure 4-6: Schematic representation of N transformations in soils, as used for the calculation of the equilibrium N isotopic composition. (PLT: plants; RES: plant residues; BIO: microbial biomass; HUM: humus). The figures correspond to one example of a typical agricultural soil N budget

As stated above, representative values of fertilisers input (as  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), atmospheric deposition (as  $\text{NO}_3^-$ ) and  $\text{N}_2$  fixation were estimated as 120, 15 and 10  $\text{kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{y}^{-1}$ , respectively, for the studied agricultural area. A mean crop exportation is a mean of 100  $\text{kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{y}^{-1}$  was chosen as a mean. We estimated the input of plant residues (stubble and roots), the main source of energy for microbial growth, at about 50  $\text{kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{y}^{-1}$ , arbitrarily distributed as 60% in the upper soil layer and 40% in the lower. The C/N ratio of these residues was 30–50  $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (Wu and McGechan, 1998; Nicolardot et al., 2001), and 40  $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  was used. This allowed calculation of the corresponding synthesis of microbial biomass, assuming a C growth yield of 40%, and a C/N ratio of microbial biomass of 8 (range 3–10; according to Svendsen et al., 1995; Wu and McGechan, 1998; Youssef et al., 2005). The corresponding uptake of inorganic N was calculated in the two soil layers and distributed between  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{NO}_3^-$ , according to  $\text{NH}_4^+$  availability. We assumed that humus formation was equal to microbial biomass production, and we considered a humus decomposition rate of 0.01–0.05  $\text{y}^{-1}$  (range 0.001–0.05  $\text{y}^{-1}$ ; according to Svendsen et al., 1995; Garnier et al., 2003; Youssef et al., 2005). Nitrification was calculated in each layer assuming a potential rate of 100–1000  $\text{kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{y}^{-1}$  (Macduff and White, 1984; Haque et al., 1999; Shi and Norton, 2000) taking into account the

availability of  $\text{NH}_4^+$ , using a half saturation constant of about  $160 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$  (Youssef et al., 2005; 2006; Rolland et al., 2008). We then varied the rate of ammonia volatilisation and denitrification, respectively, in the range  $0\text{--}60 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{y}^{-1}$  (Barry et al., 1993; Barton et al., 1999; Chen et al., 2008), with a ratio between the upper and lower layers of 1:0 for the former and 1:3 for the latter process. Leaching below the lower layer was used as an equilibrating term, and can be compared with the observed values of 12 and  $16 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{y}^{-1}$  measured in the experimental plot during hydrological years 2006–2007 and 2007–2008, respectively.

Once a coherent average budget of soil N dynamics was set, the corresponding isotopic composition of the different N pools was calculated, using the following expression to relate the reaction rates of  $^{15}\text{N}$  forms to that of  $^{14}\text{N}$  forms:

$$\frac{d^{15}N_p}{dt} = (10^{-3} g + 1) \cdot \left( \frac{^{15}N_S}{^{14}N_S} \right) \cdot \left( \frac{d^{14}N_P}{dt} \right) \quad (31)$$

where subscripts S and P refer to substrate and product, respectively (Sebilo et al., 2003).

Only nitrification ( $\epsilon = -15$  to  $-30\text{‰}$ ), denitrification ( $\epsilon = -15$  to  $-25\text{‰}$ ) and volatilisation ( $\epsilon = -20\text{‰}$ ) were considered as isotopically discriminating processes.

The calculation was conducted stepwise, from an initial state where all pools were set at a  $\delta^{15}\text{N} = 0\text{‰}$ , close to the value of the primary N sources. Calculation over a long period was required before reaching stable calculated isotopic compositions, depending on the chosen initial state, as well as on the value adopted for the turnover rate of the humus pool, the largest soil N pool (Figure 4-7). For humus decomposition rate of  $0.02 \text{ y}^{-1}$ , stability was reached after an algorithm run of 150 years, a period consistent with the period that this field has been cultivated. If the initial state of humus is  $\delta^{15}\text{N}\text{-orgN}$  measured in forested soils (around 1 ‰ in the upper layer and 3 ‰ in the lower layer), stability was reached earlier, after an algorithm run of 100 years. In both cases, stabilities correspond to the same  $\delta^{15}\text{N}\text{-orgN}$  values.



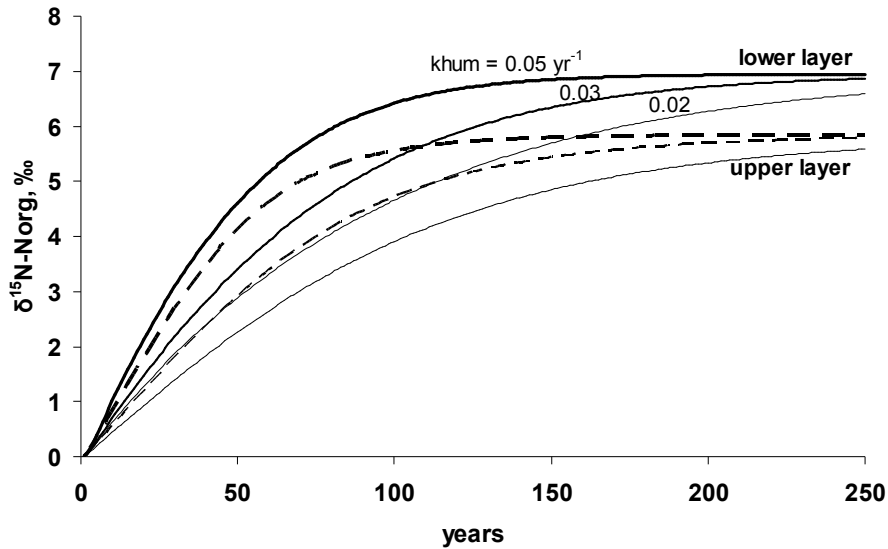


Figure 4-7: Calculated long term variations of the isotopic composition of soil organic N in upper and lower soil layers of an agricultural field plot undergoing denitrification of  $28 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{y}^{-1}$ , and ammonia volatilisation of  $10 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{y}^{-1}$ . The calculations are carried out for values of the humus decomposition rate ( $k_{\text{hum}}$ ) of  $0.02\text{--}0.05 \text{ y}^{-1}$ , C/N ratio of plant residues of  $40 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ , potential nitrification rate of  $500 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{y}^{-1}$ , and half saturation constant for ammonia of  $200 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$ .

The effect of varying the denitrification rate in the soil profile on the isotopic composition of soil organic N and leached  $\text{NO}_3^-$  is shown in Figure 4-8a, for a fixed rate of ammonia volatilisation of  $10 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{y}^{-1}$ . The results were slightly dependent on the value of some parameters like denitrification  $\epsilon$  and plant residue C/N ratio. The trend however was increased value of soil organic matter and leached  $\text{NO}_3^-$  with increased denitrification. The lower layer was characterised by higher  $\delta^{15}\text{N}\text{-orgN}$  than the upper layer, only above a threshold denitrification rate of about  $20 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{y}^{-1}$ . Above the same threshold, the  $\delta^{15}\text{N}$  of leached  $\text{NO}_3^-$  increased above zero. Denitrification in the studied field plot and riparian zones is above this denitrification rate of about  $20 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{y}^{-1}$ . In the literature, denitrification rate in riparian zones could be higher than  $100 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{y}^{-1}$  (Cooper et al. 1990; Haycock and Pinay, 1993; Pinay et al., 1993; Hefting et al., 2006). On the contrary, for cultivated clay loam soils,  $20 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{y}^{-1}$ , corresponds to highest values found in the literature generally ranging from 5 to  $29 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{y}^{-1}$  (Barton et al., 1999). Despite of drainage network, waterlogging situations, temporarily occurring in mid-slope or downhill soils, should increase the average denitrification rate in these soils.

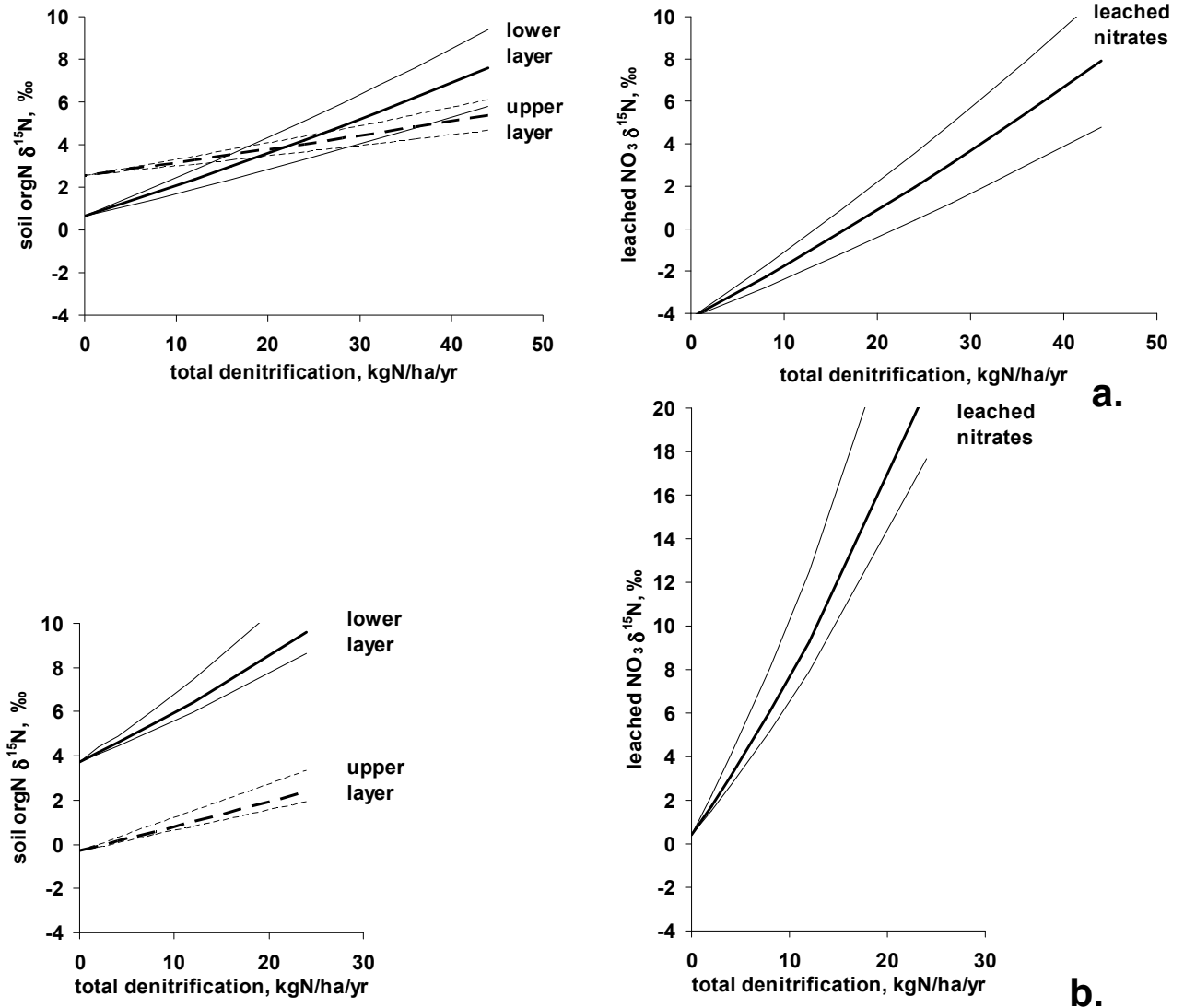


Figure 4-8: a. Calculated effect of denitrification rate on the equilibrium isotopic composition of leached  $\text{NO}_3^-$  (right panel) of soil organic N in the upper and lower soil layer (left panel) of an agricultural plot undergoing ammonia volatilisation at  $10 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{y}^{-1}$ . The C/N ratio of plant residues was set to  $40 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ . The bold curve corresponds to a value of denitrification  $\epsilon = -20\text{‰}$ , while the two thin curves were calculated for  $\epsilon = -15\text{‰}$  (lower thin curve) and  $\epsilon = -25\text{‰}$  (upper thin curve). b. The same condition as for a) but applied to conditions of forest soil, with complete return of plant production to the soil

The ammonia volatilisation rate shows that this process alone cannot explain the high  $\delta^{15}\text{N}$ -orgN of the lower soil layer (Figure 4-9): at low denitrification rate,  $\delta^{15}\text{N}$ -orgN was less in the lower layer than the upper, and leached  $\text{NO}_3^-$  had negative  $\delta^{15}\text{N}$ , regardless of ammonia volatilisation rates. Only at high denitrification rates did the algorithm provide higher  $\delta^{15}\text{N}$ -orgN values in the lower than the upper layer and positive  $\delta^{15}\text{N}$ - $\text{NO}_3^-$ .

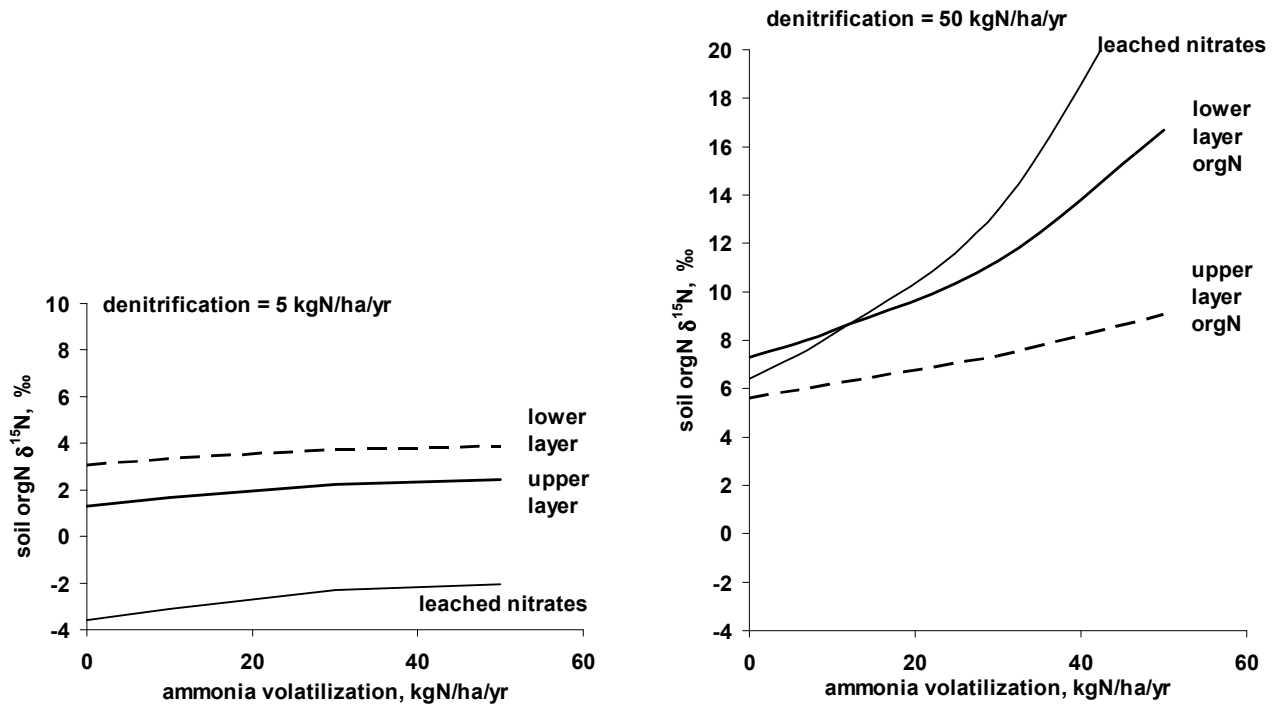


Figure 4-9: Calculated effect of the rate of ammonia volatilisation on the equilibrium isotopic composition of leached  $\text{NO}_3^-$  and soil organic N in the upper and lower soil layers of an agricultural plot undergoing denitrification at  $5 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{y}^{-1}$  (left panel) and  $50 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{y}^{-1}$  (right panel). The C/N ratio of plant residues was set to  $40 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ . For denitrification and volatilisation,  $\epsilon = -20\text{‰}$  was set

Varying the potential nitrification rate within reasonable limits had little effect on these trends, although the  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$  was sensitive to the value of the  $\epsilon$  associated to nitrification process ( Figure 4-10).

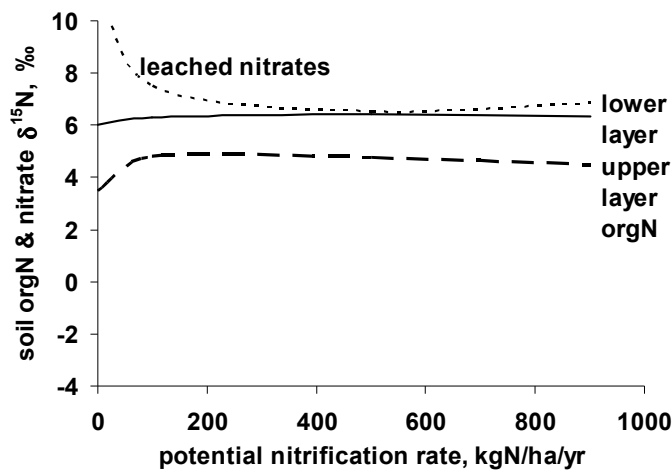


Figure 4-10: Calculated effect of the potential rate of nitrification on the equilibrium isotopic composition of leached  $\text{NO}_3^-$  and soil organic N in the upper and lower soil layers of an agricultural plot undergoing denitrification at  $40 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{y}^{-1}$  and ammonia volatilisation of  $10 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{y}^{-1}$

We ran the algorithm for conditions representative of forested soils (no fertiliser application, plant uptake of  $100 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{y}^{-1}$  entirely returned to soil as plant residue, and the same N fixation and atmospheric deposition as the cultivated plot). Under these conditions, lower  $\delta^{15}\text{N}\text{-orgN}$  were predicted at low denitrification rate, but increased much more rapidly with increased denitrification (Figure 4-8b). This is likely related to the much more active organic matter pool in forested soil, triggered by higher input of plant residues than in cultivated soils.

#### 4.1.5. Conclusion

The organic N pool of cultivated soils was characterised by higher  $\delta^{15}\text{N}$  compared to the primary N sources from which it originated, such as synthetic fertilisers and atmospheric deposition. This enrichment can only be due to transformation processes which generate isotopic fractionation, such as ammonia volatilisation and denitrification. Moreover,  $\delta^{15}\text{N}$  of organic matter increased from uphill to downhill sites and from the surface to the deeper soil layers.  $^{15}\text{N}$  enrichment seemed linked to the frequency of water saturation conditions. We developed a simple algorithm to calculate the isotopic composition of organic N and leached  $\text{NO}_3^-$  resulting, in the long term, from the interrelated N-processes characterising an agricultural soil that receives inorganic fertilisers. The calculations indicated that denitrification rates greater than  $20 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{y}^{-1}$  were required to explain increased  $\delta^{15}\text{N}\text{-orgN}$  with depth and a positive value of  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ . Irrespective of their intensity, neither ammonia volatilisation nor nitrification could produce these trends. Increasing rates of denitrification resulted in higher  $\delta^{15}\text{N}\text{-orgN}$  in the soil profile. This suggests that  $\delta^{15}\text{N}\text{-orgN}$  should be used as a semi-quantitative, integrating indicator of denitrification in soils. An increase of 1‰  $\delta^{15}\text{N}$  in the soil organic matter above the level of the primary N sources approximately corresponds to additional denitrification of  $10 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{y}^{-1}$ .

In the drained Orgeval watershed, the values of  $\delta^{15}\text{N}\text{-orgN}$  in plateau, downhill and riparian sites confirmed the previous conclusion (Billy et al., in press) that, even in the presence of drain pipes, significant denitrification occurs in soils throughout the downward underground travel of leached  $\text{NO}_3^-$  from the root-zone of uphill plots before reaching surface water. The observed  $\delta^{15}\text{N}\text{-orgN}$  values indicated much higher long-term integrated denitrification rates in riparian and downhill sites, than in uphill sites.

In forested soils,  $\delta^{15}\text{N}\text{-orgN}$  was very low in the upper layer, and increased moderately in the lower layer, remaining lower than in cultivated soils. Although our algorithm was intended to describe forested soils, its application to forest conditions on plateau areas suggests that denitrification should be much lower there than in nearby cultivated soils.

## 4.2. MESURE DE LA DENITRIFICATION EN PARCELLE DRAINEE

*Cette partie présente un travail réalisé dans le cadre du stage ingénieur de l'ENGEES de Vanessa Faure en 2007.*

*Des mesures ponctuelles de la dénitrification réelle ont été effectuées afin de préciser les ordres de grandeur de dénitrification estimée grâce à la composition isotopique de l'azote organique du sol. De plus, des mesures de dénitrification potentielle sur ces mêmes sols ont été réalisées dans le but de calculer un taux maximal de dénitrification dans les sols afin de renseigner un paramètre nécessaire à la modélisation du cycle de l'azote dans les sols drainés par le modèle DRAINMOD-N (voir plus loin).*

### 4.2.1. Mesures réalisées

4 sites et 2 horizons par site ont été échantillonnés lors de 3 campagnes d'échantillonnage, ce qui représente 24 mesures de dénitrification réelle et 24 mesures de dénitrification potentielle (Tableau 4-3). Les 3 premiers sites d'échantillonnage sont dans la parcelle drainée de référence. Le dernier site est un site forestier à proximité de la parcelle.

**Tableau 4-3 : Dénitrification moyenne mesurée**

	Dénitrification moyenne gN-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /ha/j/cm de profondeur	Ecart type	Nombre de mesures
Dénitrification réelle	2,3	1,6	24
Dénitrification potentielle	758	563	24

En sommant les vitesses de dénitrification réelle obtenues sur les deux horizons et en moyennant ces sommes, on peut dire que les sols agricoles dénitrifient environ 65 g de N-NO<sub>3</sub>/ha/j, dans les conditions du site, ce qui représente environ 23 kgN/ha/an. Ces valeurs sont fortes par rapport aux valeurs estimées dans la littérature, surtout en sol drainé où les valeurs recensées sont souvent inférieures à 10 kgN/ha/an (Colbourn et Harper, 1983; Thorp et al., 2008) mais sont en accord avec les estimations faites à partir de la mesure de la composition isotopique de l'azote organique des sols comme exposé dans le paragraphe précédent.

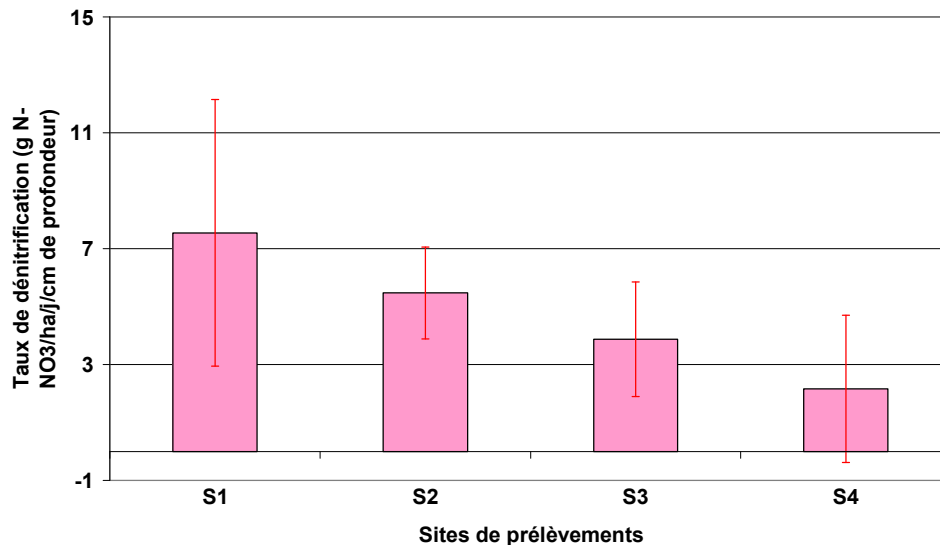
Les sols forestiers du bassin de l'Orgeval montrent des taux des taux de dénitrification beaucoup plus faibles, de 20 g de N-NO<sub>3</sub>/ha/j, ce qui est en accord avec la bibliographie.

Ces mesures ponctuelles réalisées sur notre site, confirment donc les résultats obtenus grâce à la composition isotopique de l'azote organique dans le sol, et expliquent la forte rétention calculée par

bilan sur le bassin. Il est tout de même important de rappeler que la dénitrification n'est ici mesurée que trois fois dans l'année; il faudrait des mesures plus complètes sur une année entière pour pouvoir estimer plus précisément la dénitrification.

#### 4.2.2. Variation selon les sites

La dénitrification varie selon les sites (Figure 4-11), avec notamment le site forestier (site 4) qui présente les taux de dénitrification les plus faibles.



**Figure 4-11 : Dénitrification mesurée en fonction des sites de prélèvements. 1 : Site en amont de la parcelle; 2 : Site au milieu de la parcelle; 3 : Site en aval de la parcelle ; 4 : Site dans la forêt**

Pour les sols agricoles, le site 1, se situant en amont de la parcelle, est paradoxalement le plus dénitrifiant, et contrairement à nos attentes, surpasse les sites en aval, plus humides compte tenu de la topographie. Mais la dénitrification n'est mesurée que trois fois et il faudrait des mesures plus complètes pour pouvoir évaluer les différences de dénitrification entre les différents sites.

#### 4.2.3. Variation avec la profondeur

Les taux de dénitrification mesurés ne varient pas de façon significative avec la profondeur même s'ils sont ici plus forts pour les horizons superficiels (Figure 4-12).

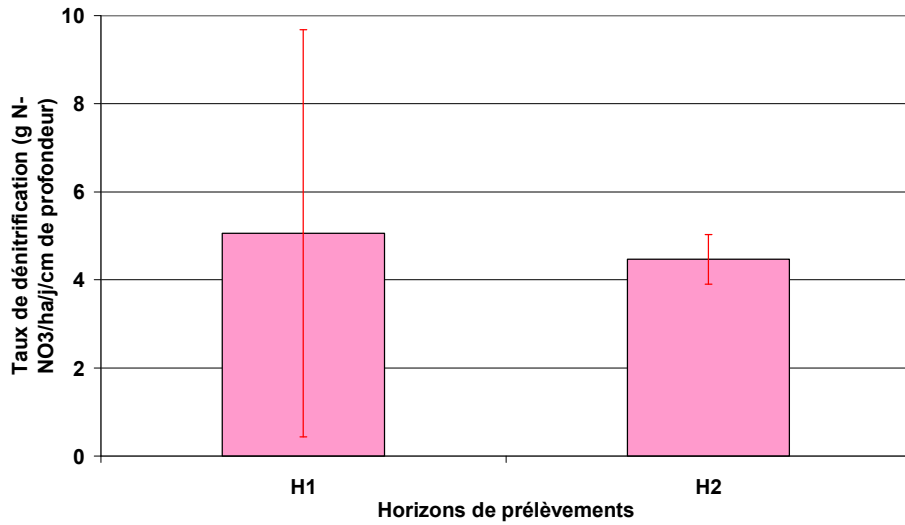


Figure 4-12 : Dénitrification réelle ; comparaison horizon 1 et 2 (moyennes sur les 3 campagnes)

La teneur en carbone diminue avec la profondeur (Figure 4-4) ce qui expliquerait une dénitrification plus forte en surface. Par contre, l'hydromorphie, comme vu au chapitre 4.1., favorise la dénitrification dans les horizons de sol plus profonds. Mais la concentration en nitrate et sa distribution dans le profil de sol doivent aussi avoir une influence sur le taux de dénitrification dans chaque horizon.

#### 4.2.4. Variations au cours du temps

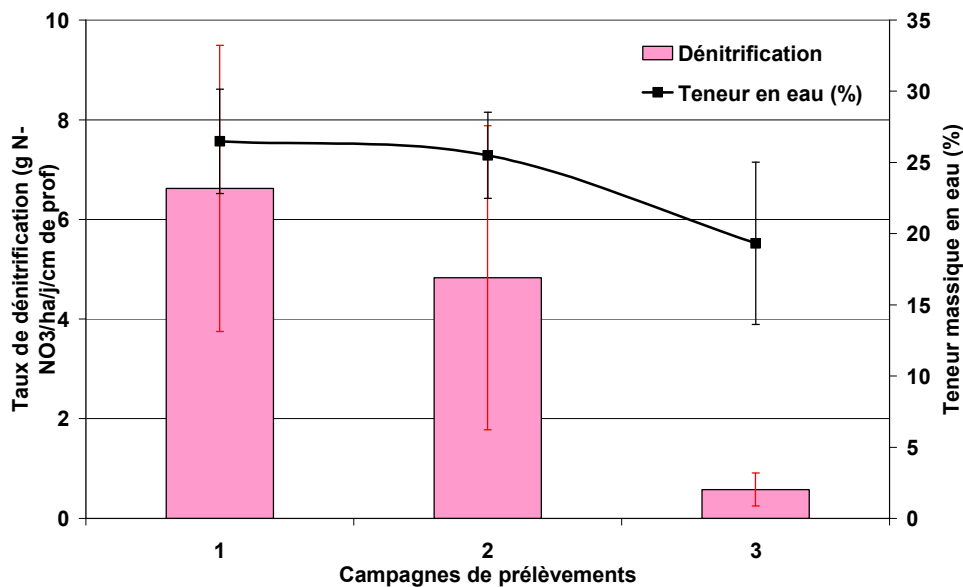


Figure 4-13 : Evolution des taux moyens de dénitrification réelle et de la teneur moyenne en eau en fonction du temps. C1 : Campagne du 28/02/2007 ; C2 : Campagne du 27/03/2007 ; C3 : Campagne du 03/05/2007. Les barres représentent l'écart-type.

Les vitesses de dénitrification mesurées en parcelle agricole diminuent fortement de février à mai (Figure 4-13). L'une des premières causes supposées de ces variations est la teneur en eau. La teneur en eau moyenne diminue effectivement au cours des campagnes. Cependant, il est probable que d'autres facteurs interviennent probablement comme la température ou la disponibilité en carbone organique.

#### 4.2.5. Conclusion

Ces expériences ont permis de quantifier ponctuellement la dénitrification sur la parcelle étudiée. Les résultats obtenus confirment les ordres de grandeur estimés grâce à la démarche isotopique dans la partie 4.1. Ces mesures ont, de plus, mis en évidence, l'influence de la teneur en eau sur la dénitrification dans les sols. Malgré tout, ces résultats de dénitrification réelle sont à prendre avec précaution, parce qu'ils résultent de la comparaison de moyennes établies sur un nombre limité d'échantillons et de campagnes et que la variabilité du processus est très grande.

### 4.3. MODELISATION DES FLUX D'AZOTE A L'EXUTOIRE DES PARCELLES DRAINEES AVEC DRAINMOD-N

*Une dénitrification significative semble avoir lieu dans les sols agricoles drainés en amont du bassin versant. L'interprétation des mesures de  $\delta^{15}N$  de l'azote organique des sols a permis d'estimer une valeur de dénitrification dans les sols d'au moins de 20 kg N/ha/an.*

*L'algorithme développé dans le paragraphe 4.1. établit un comportement moyen et constant du système et aucune variation interannuelle des processus n'est prise en compte. Or la quantité et la répartition des apports azotés au cours de l'année, les conditions climatiques sont des facteurs qui ont une influence sur les processus de transformation de l'azote dans le sol et qui varient de façon interannuelle. De plus, l'hydraulique spécifique du drainage n'est pas prise en compte. Pourtant, le drainage modifie le fonctionnement hydraulique des parcelles en diminuant le temps de résidence de l'eau dans le sol, ce qui semble avoir une influence sur la rétention de l'azote.*

*Les mesures de dénitrification réelle réalisées dans le paragraphe 4.2. ont permis d'avoir une estimation qui prend en compte les conditions environnementales mais elle se limitent à trois mesures.*

*C'est pourquoi, le modèle mécaniste DRAINMOD-N II (Youssef et al., 2005) a été utilisé pour préciser les résultats obtenus. DRAINMOD-N II est aujourd'hui le seul modèle qui simule le fonctionnement hydrologique du drainage ainsi que les processus de transfert et de transformation de l'azote dans les sols drainés de façon interannuelle. La prise en compte des conditions climatiques, des propriétés du sol et des caractéristiques du réseau de drainage a pour but de quantifier de façon précise à une échelle temporelle plus fine, le fonctionnement hydrologique du système et donc dans un deuxième temps, de préciser la quantité d'azote dénitrifiée dans les sols drainés.*



### 4.3.1. Modélisation du fonctionnement hydrologique des parcelles drainées

DRAINMOD-N est un modèle hydrologique spécifique des systèmes drainés couplé à un module biogéochimique calculant les processus du cycle de l'azote dans les sols. Le module hydrologique calcule un bilan d'eau de l'espace poral du sol à chaque pas de temps tandis que le module décrivant les transformations de l'azote, prend en compte les nitrates mais aussi les formes ammoniacales et les formes organiques de l'azote. Le modèle intègre également une représentation simplifiée du cycle du carbone (Voir Partie 2.5.1.).

Tout d'abord, le module hydrologique a été utilisé de façon à modéliser les débits drainés à l'exutoire du groupement de parcelle de Goins (sous-bassin agricole). Les débits y sont mesurés depuis 1998 et ces données ont permis d'estimer des paramètres, de caler le modèle sur une longue période comprenant des années aux conditions climatiques variées (années humides : 2000-2001 et années sèches : 2004-2005; 2005-2006).

DRAINMOD simule des transferts d'eau et d'azote à l'interdrain et, moyennant une hypothèse d'homogénéité du fonctionnement hydrologique du bassin versant, les résultats obtenus sont extrapolés à l'échelle du groupement de parcelles. On considère que quelle que soit la position du drain sur le groupement de parcelles, il contribue de façon identique aux écoulements que tous les autres drains. On considère également que les caractéristiques du sol et de la couche imperméable et que l'infiltration profonde sont les mêmes sur l'ensemble du bassin.

Afin de préciser les valeurs obtenues pour l'ensemble des paramètres de calage, les mesures piézométriques réalisées dans une des parcelles du groupement de parcelles de 2006 à 2008 (voir paragraphe 2.2.3.) ont pu être utilisées en plus des débits pour le calage du modèle durant cette période. Comme vu dans le chapitre 4.1, la saturation est un facteur essentiel pour qu'il y ait dénitrification. L'objectif de la modélisation étant de quantifier cette dénitrification dans les sols drainés, il est donc nécessaire de s'assurer de la qualité des simulations des hauteurs d'eau.

#### 4.3.1.1. Méthodes d'évaluation du modèle

Deux 2 critères statistiques ont été utilisés pour le calage :

- (1) Le critère de Nash (Nash et Sutcliffe, 1970) défini par la relation suivante :

$$NASH = 1 - \left[ \frac{\sum_t (Q_0 - Q_c)^2}{\sum_t (Q_0 - Q_m)^2} \right] \quad (32)$$

où  $Q_o$  correspond aux débits observés,  $Q_c$  aux débits calculés et enfin  $Q_m$  à la moyenne des débits observés. Si le critère de Nash tend vers 1 alors les tendances sont bien reproduites par le modèle. Ce critère est particulièrement sensible aux variations d'amplitude. Il est très fréquemment utilisé en modélisation hydrologique pour estimer la qualité de simulation des débits. Il permet de comparer l'écart quadratique moyen des valeurs par rapport à la variance.

(2) le coefficient de corrélation est utilisé pour estimer si le modèle reproduit les bonnes tendances (Voir paragraphe 3.4.3.1.).

Enfin, en complément des critères statistiques, les flux cumulés mesurés et calculés sont comparés afin de mettre en évidence les périodes bien simulées et celles qui le sont moins.

Il est important de noter que les eaux à l'exutoire comprennent les eaux de drainage et de ruissellement. En conséquence, les comparaisons réalisées entre simulations et mesures seront effectuées en considérant la somme des débits drainés et ruisselés.

#### 4.3.1.2. Paramètres du module hydrologique

Le modèle DRAINMOD-N II nécessite de renseigner un grand nombre de données d'entrées et de paramètres (Figure 4-14). En fonction des données disponibles, des paramètres auxquels le modèle est sensible et des moyens matériels disponibles, certains ont été mesurés directement sur le terrain ou en laboratoire, d'autres sont issus de la littérature et enfin, les derniers correspondent à ceux utilisés pour caler le modèle.

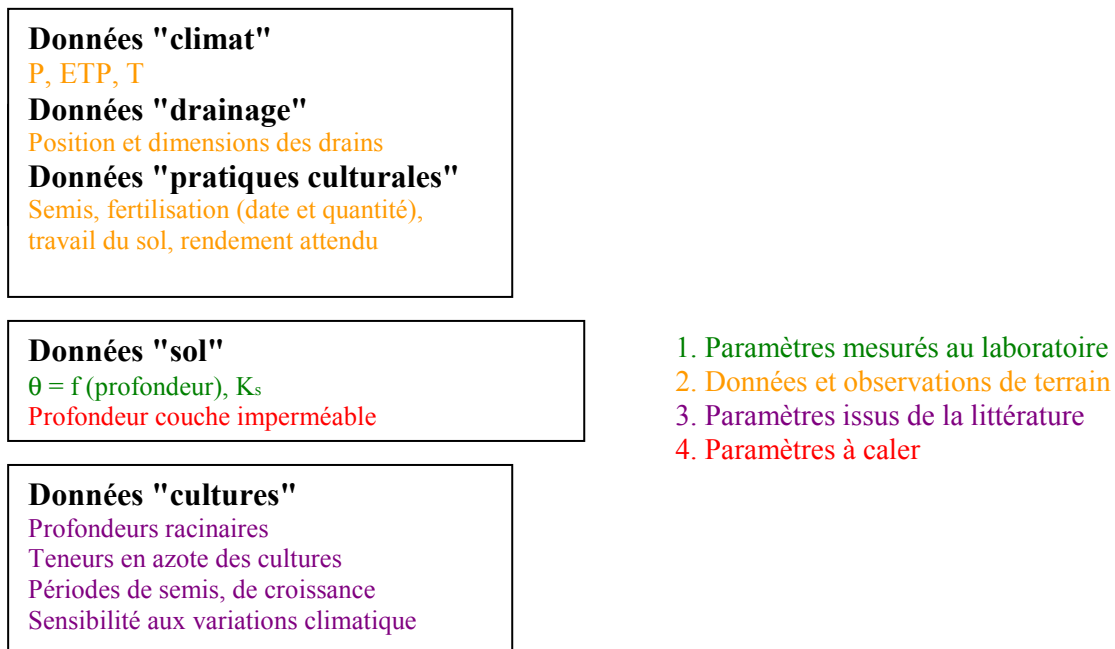


Figure 4-14 : Paramètres du module hydrologique du modèle DRAINMOD-N

- **Données drainage**

Les paramètres caractéristiques du réseau de drainage sont issus des plans fournis par les agriculteurs des parcelles étudiées lors de la construction du réseau. Ils sont connus et maintenus constants sur l'ensemble des simulations : position des drains par rapport à la surface = 1 m et espacement = 10 m.

- **Données climatiques**

L'ensemble des données climatiques (pluie, températures minimales et maximales journalières, ETP) sont issues des données mesurées sur le bassin de l'Orgeval acquises entre 1999 et 2008, et grâce à la station météorologique de Boissy-le-Châtel (qui est intégrée au réseau de suivi météo-France et est située à quelques km du sous-bassin de Goins).

- **Données sol**

Dans ce projet, la mise en œuvre du modèle de drainage a conduit à formuler les hypothèses de travail suivantes : (a) hétérogénéité verticale du sol, (b) conductivité hydraulique à saturation homogène par couche et (c) présence d'un imperméable profond.

Les simulations ont été faites avec un modèle simple à 2 couches :

- une 1<sup>ère</sup> couche, correspondant à la partie sus-jacente aux drains, de profondeur fixe à 105 cm de la surface et de conductivité hydraulique égale à 0,96 cm/h. Cette conductivité est estimée sur le même type de sol (sol agricole du bassin versant de l'Orgeval à quelques km du groupement de parcelles) à partir de mesures de hauteur et pression de nappe entre deux drains par Augéard (2006).

- une 2<sup>ème</sup> couche pour la partie sous-jacente aux drains, de conductivité hydraulique à déterminer délimitée à sa base par une couche imperméable de profondeur à déterminer.

Le modèle nécessite également une courbe de rétention de l'eau qui a été déterminée expérimentalement (Gardner, 1956). La méthode utilisée est présentée en Annexe 2. La Figure 4-15 présente les valeurs moyennes utilisées comme données d'entrée du modèle.

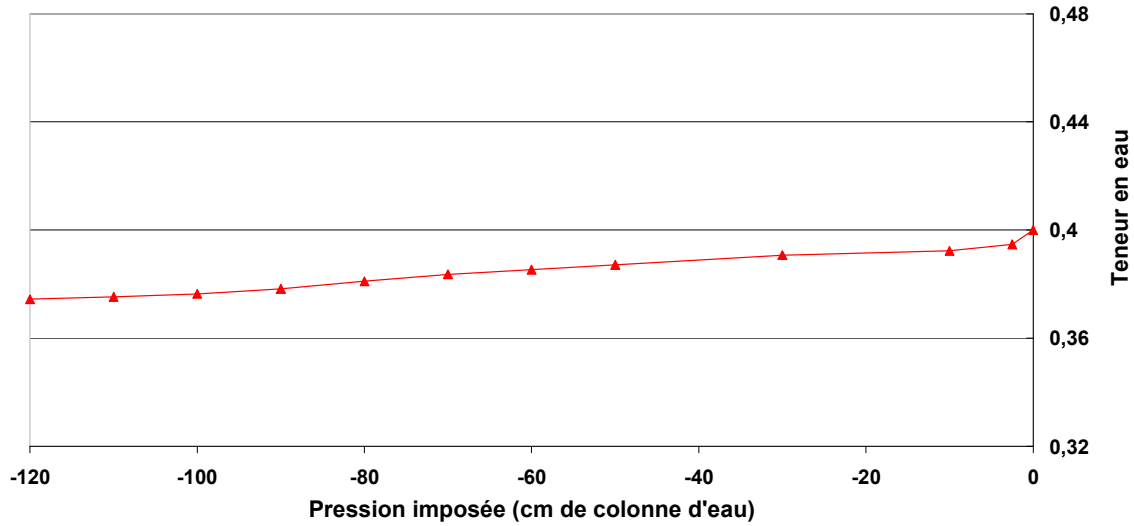


Figure 4-15 : Teneur en eau du sol de Goins en fonction de la pression exercée par l'eau

- **Profondeurs racinaires**

Les profondeurs racinaires de chaque culture sont déterminées à l'aide du logiciel STICS de l'INRA (Brisson et al., 2002) en considérant les conditions climatiques des années 2001-2002 et les caractéristiques du sol de Goins. Les données relatives aux techniques culturales (semis, fertilisation et récolte) sont issues de l'enquête réalisée auprès des agriculteurs de Goins ainsi que des références bibliographiques (Doré et al., 1998). Ce modèle simule le développement et la croissance de la plante ainsi que les bilans hydrique et d'azote. A titre d'exemple, le résultat obtenu pour le maïs est présenté sur la Figure 4-16. Les profondeurs racinaires des féveroles, du blé et de l'orge ont été également validées.

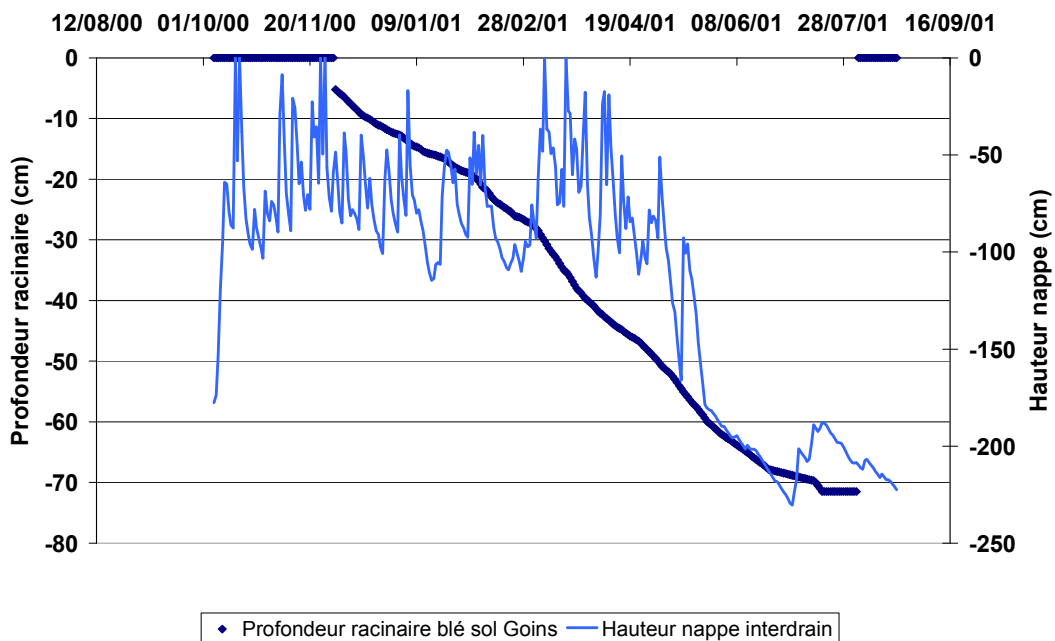


Figure 4-16 : Profondeur racinaire du blé simulée par STICS et hauteur de nappe

Ceci a permis de déterminer des profondeurs racinaires au cours de l'année pour les 4 cultures principales sur le groupement de parcelles : Blé, Maïs, Féveroles, Orge. Les profondeurs racinaires prises en compte dans les simulations pour chaque culture sont présentées en Annexe 3.

#### 4.3.1.3. Calage du modèle à partir des débits à l'exutoire : Période 1999-2006

La période de calage choisie s'étend du 1<sup>er</sup> septembre 1999 au 1<sup>er</sup> septembre 2006 et présente l'avantage de couvrir plusieurs années hydrologiques complètes comprenant une année particulièrement humide en 2000-2001, et une année particulièrement sèche, l'année 2004-2005.

La première simulation est réalisée avec les données climatiques (pluie, température et évapotranspiration), les propriétés du sol et les dimensions et paramètres du système de drainage du groupement de parcelles de Goins (Tableau 4-4).

**Tableau 4-4 : Paramètres utilisés lors de la simulation initiale**

<b>Système de drainage</b>	
<b>Subsurface</b>	
Distance surface –drains B (cm)	100
Espacement drains L (cm)	1000
Rayon effectif drains Re (cm)	2
Distance surface-couche imperméable H (cm)	105
Distance drains-couche imperméable De (cm)	5
Coefficient de drainage (cm/j)	10
Profondeur initiale de la nappe d'eau W (cm)	105
<b>Surface</b>	
Stock d'eau maximal Sm (cm)	0.5
Stock d'eau initial Si (cm)	0.5
<b>Propriétés du sol</b>	
Profondeur de la couche (cm)	105
Conductivité hydraulique (cm/h)	K1 = 0.96

Les graphes suivants comparent les valeurs mesurées et calculées des volumes drainés en fonction du temps sur des périodes représentatives : le choix des chroniques a été effectué afin de montrer l'évolution des débits lors de deux phases d'une année hydrologique : amorce et saison de drainage intense (Figure 4-17 et Figure 4-18).

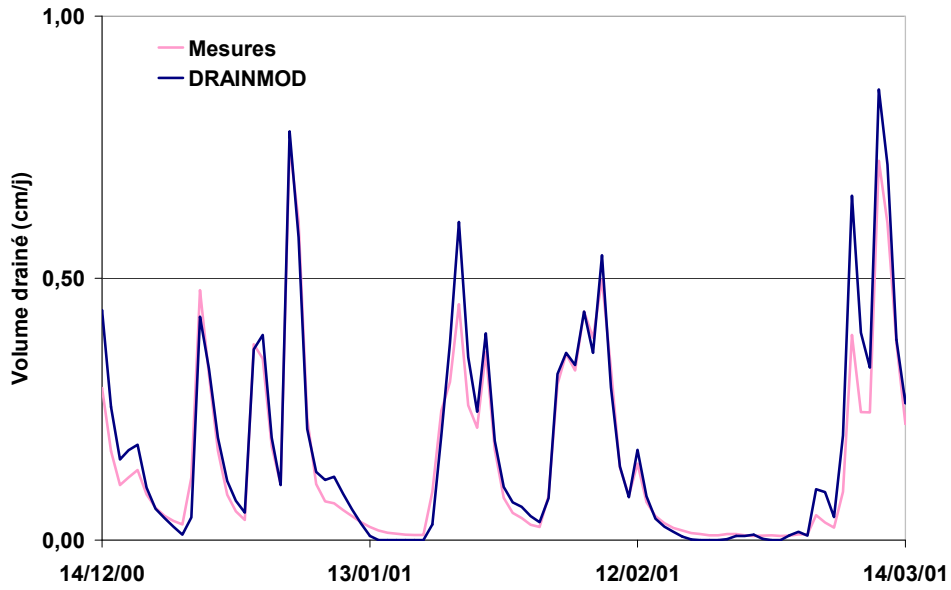


Figure 4-17 : Saison de drainage intense 2000 (simulation initiale)

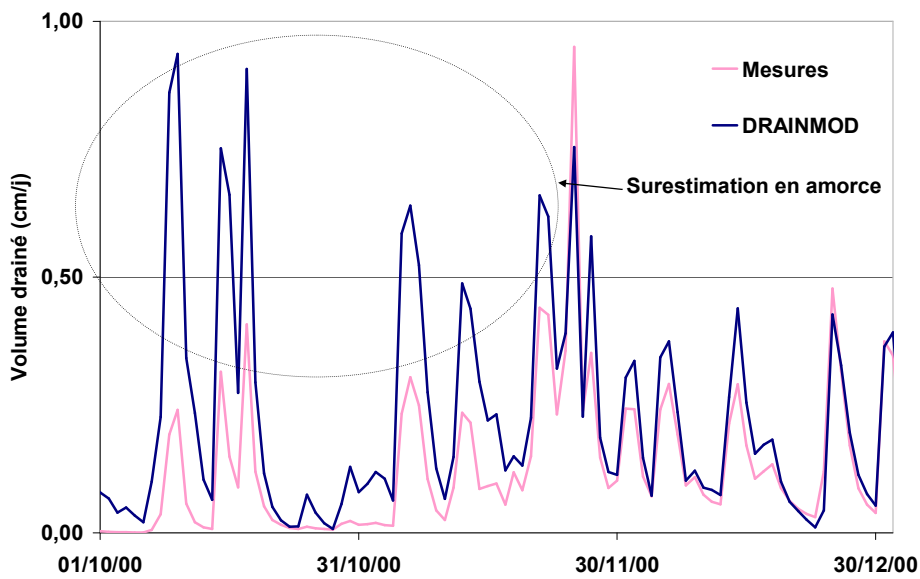


Figure 4-18 : Amorce 2000 (simulation initiale)

Dans l'ensemble, les tendances sont bien reproduites par le modèle sans calage particulier. Les saisons de drainage intense sont particulièrement bien simulées avec des critères de Nash de 0,87 et de 0,85 (Tableau 4-5). Mais les amorces de drainage sont moins bien simulées, il apparaît nettement que les valeurs sont surestimées par le modèle. La mise en place de la nappe perchée dans le sol n'est donc pas bien reproduit par le modèle.

**Tableau 4-5 : Critères statistiques de la simulation initiale**

<b>Coefficient de corrélation</b>					
Période Entière	total	A* 2000	SDI* 2000	A 2001	SDI 2001
0,72	0,62	0,78	1,00	0,85	0,94
<b>NASH</b>					
Période Entière	total	A 2000	SDI 2000	A 2001	SDI 2001
-0,02	-1,36	-0,60	0,87	-2,71	0,85

\*A : Amorce de saison de drainage ; SDI : Saison de Drainage Intense

D'un point de vue hydrologique, la représentation correcte des amorces, en période où la nappe n'est pas encore formée est particulièrement difficile (Lesaffre, 1988). Cette période est cependant cruciale dans le cadre de notre problématique de transferts de polluants, parce que les flux d'azote y sont particulièrement élevés, le stock d'azote dans le sol étant maximum à cette période.

Ces écarts au début de la saison de drainage peuvent être dûs aux causes suivantes :

- La profondeur de la couche imperméable considérée dans le modèle n'étant pas suffisante, la nappe s'élève rapidement et produit un débit drainé élevé par rapport à la réalité. Dans cette simulation initiale, l'imperméable est considéré comme étant à 105 cm de profondeur, juste en dessous des drains qui sont à 90 cm de profondeur. D'après les observations faites sur les fosses géologiques dans une parcelle du groupement (voir paragraphe 2.1.4), l'imperméable semble plus profond. Le temps de recharge de la réserve utile du sol entre l'imperméable et les drains devrait donc être plus grand dans la réalité que ce que simule le modèle au cours de cette simulation initiale.
- La conductivité hydraulique de la couche sous-jacente aux drains est élevée, elle est considérée égale à la conductivité hydraulique de la couche sus-jacente aux drains. Cela peut accentuer l'écoulement rapide de l'eau au niveau des drains.

Le modèle a donc été calé en faisant varier ces 2 paramètres. Le détail de la démarche de calage est présenté en Annexe 4. On peut conclure de ce calage que le modèle est très peu sensible à la variation de ces deux paramètres, avec des critères de Nash qui ne varient que de 0,6 à 0,7. C'est pourquoi considérant que 300 cm est plus cohérent avec la position réelle de la couche imperméable qui serait présente entre 2 et 4 m de profondeur (voir paragraphe 2.1.4.), dans les simulations suivantes, les valeurs de calage adoptées sont les suivantes :  $H = 300$  cm et  $K_2$  (conductivité hydraulique de la couche sous-jacente aux drains) = 0,12 cm/h.

Même si les amorces de drainage sont légèrement améliorées par rapport à la simulation initiale, le critère de Nash reste mauvais durant ces périodes. Ces périodes sont toujours globalement

surestimées entraînant un écart de plus en plus grand au cours du temps entre les cumuls de flux mesurés et simulés en fonction du temps (Figure 4-19). Cet écart pourrait peut-être être expliqué par l'existence d'une infiltration profonde, que nos bilans hydriques ont d'ailleurs mis en évidence (voir plus haut).

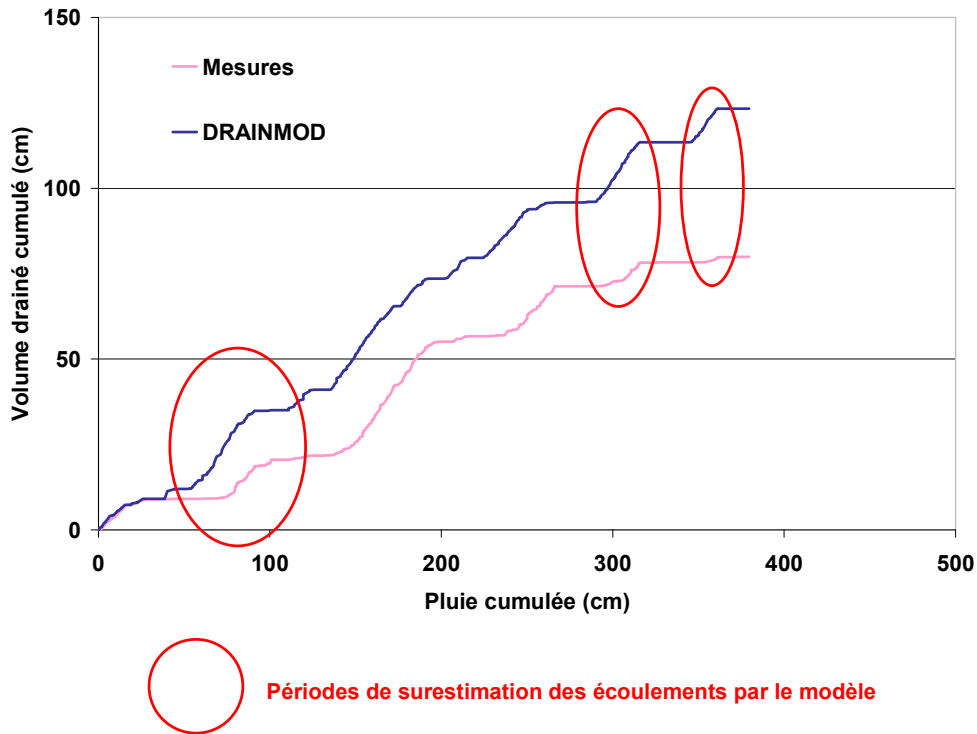


Figure 4-19 : Courbe de double-cumul du 01/01/99 au 30/06/04

#### 4.3.1.4. Prise en compte d'une infiltration profonde

La méthode utilisée pour estimer une infiltration profonde est présentée en Annexe 5. La Figure 4-20 met en évidence un ajustement correct des valeurs simulées avec une infiltration profonde. Malgré tout, comme constaté dans la Figure 4-20, DRAINMOD surestime les lames d'eau drainées durant certaines périodes tandis qu'il les sous-estime durant d'autres périodes.



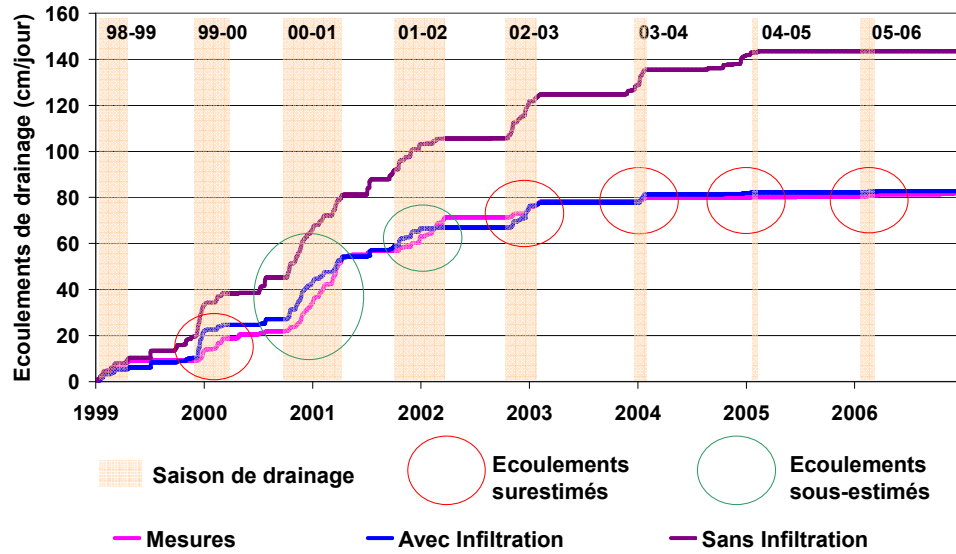


Figure 4-20 : Comparaison des courbes de double-cumuls avec pertes d'eau en profondeur

Les périodes d'amorce de drainage sont des périodes où le modèle surestime les écoulements. Les saisons de drainage ne sont pas non plus toujours bien reproduites. Le cumul de pluie durant la saison de drainage peut être relié à la sur-estimation ou sous-estimation des écoulements de drainage. Plus les précipitations ont été importantes, plus les écoulements durant la saison de drainage intense sont sous-estimés par le modèle. Au contraire, pour les années sèches, le modèle a tendance à surestimer les écoulements durant la saison de drainage intense.

Le fonctionnement hydrologique du groupement de parcelles est donc plus complexe que le schéma qui en est fait par le modèle. Il semble que l'infiltration profonde que le modèle considère constante tout au long de la saison de drainage est insuffisante en début de drainage intense et trop forte au cours de certaines saisons humides. Il est possible que l'infiltration profonde ne soit pas constante au cours de la saison de drainage. Cette variation du niveau piézométrique de la nappe sous-jacente peut engendrer une variation de l'infiltration profonde au cours de la saison de drainage. Des niveaux hauts de la nappe de Brie, pourraient diminuer l'infiltration profonde issue de la nappe perchée, expliquant la sous-estimation du modèle durant certaines périodes de drainage intense et au contraire la surestimation du modèle durant les périodes d'amorce de drainage au cours desquelles le niveau de la nappe de Brie est bas.

Malgré tout, cette dernière simulation restitue de façon correcte les débits et le schéma conceptuel suivant est établi (Figure 4-21) :

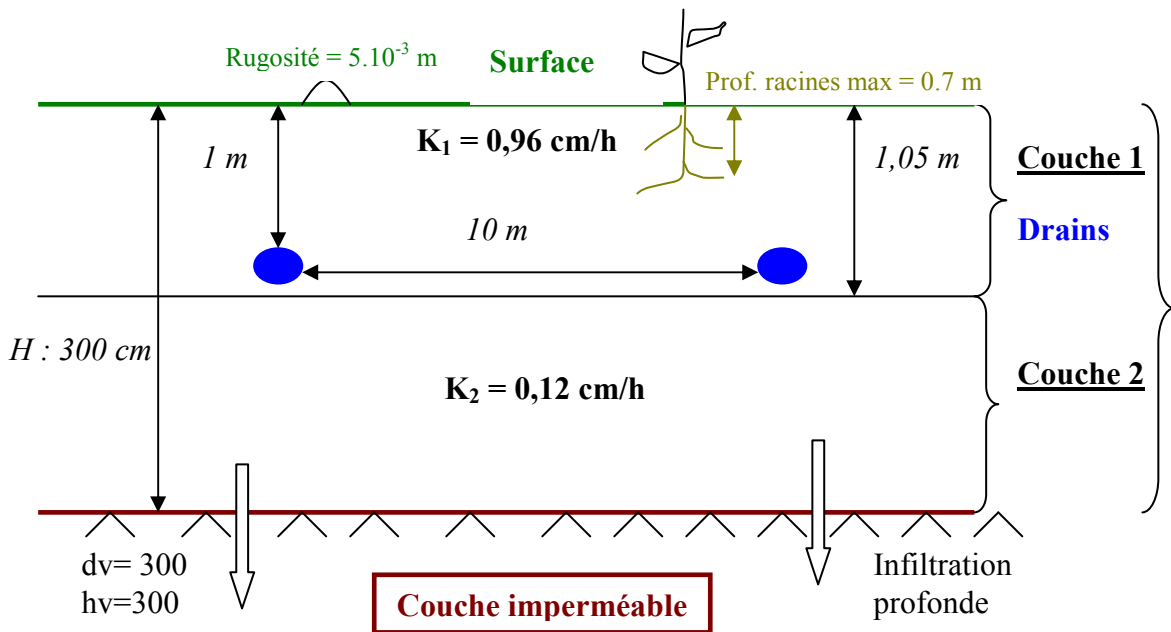


Figure 4-21 : Proposition d'un schéma d'organisation du système après calage du modèle sur les débits à l'exutoire du groupement de parcelle

#### 4.3.1.5. Suivi des hauteurs de nappe

D'après la bibliographie, il apparaît que la validation du fonctionnement hydrologique d'une zone drainée nécessite non seulement le calage du modèle avec les débits à l'exutoire de la zone drainée mais aussi avec les hauteurs de nappe dans le sol (Brevé et al., 1997; Skaggs et Chescheir, 2003). Les débits peuvent être bien représentés sans que les hauteurs de nappe le soient. De plus, les hauteurs de nappe apparaissent en effet comme un facteur déterminant sur les processus de dénitrification dans le sol (Paragraphe 4.1. et 4.2.). Il est donc important de simuler de façon correcte cette variable interne du modèle.

C'est pourquoi, au cours de la thèse, pour mieux comprendre l'hydrologie de ce groupement de parcelles, un suivi des hauteurs de nappe dans les sols a été mis en place sur une parcelle du groupement de parcelles durant les années hydrologiques 2006-2007 et 2007-2008 (Figure 4-2).

Tout d'abord les hauteurs d'eau mesurées ont été comparées aux hauteurs simulées grâce au schéma de la Figure 4-21. Les paramètres d'infiltration profonde des années 2006-2007 et 2007-2008 sont calculés de la même façon que pour les années précédentes. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 4-22.

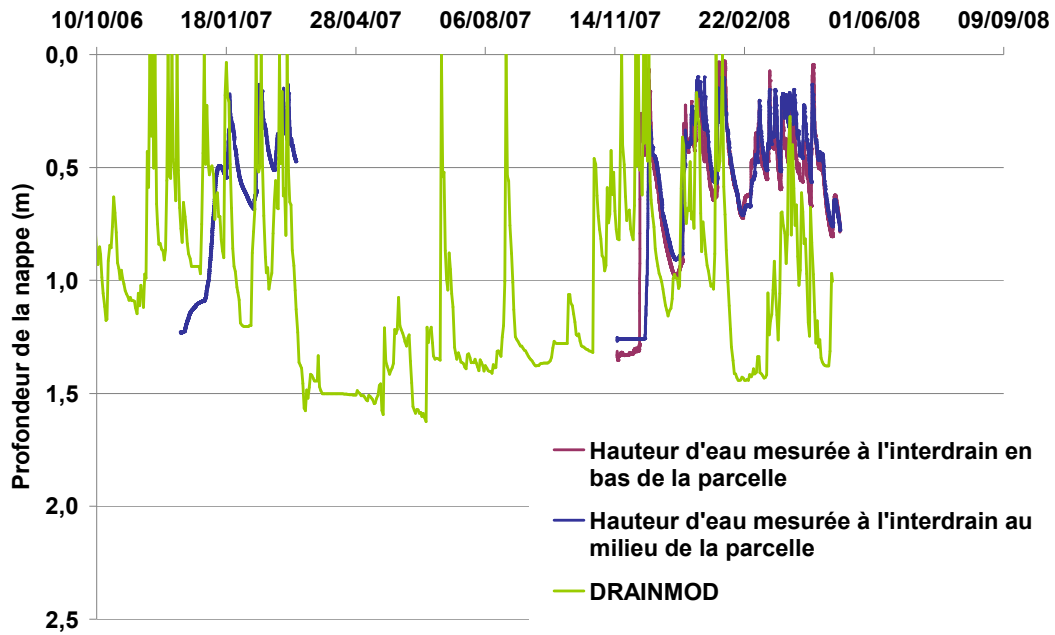


Figure 4-22 : Hauteur de nappe simulée par DRAINMOD

On constate que la dynamique de variation des hauteurs de nappe dans le sol n'est pas bien restituée par le modèle et que les valeurs sont globalement sous-estimées. Les coefficients de corrélation sont faibles de 0,16 et de 0 pour les années 06-07 et 07-08 respectivement. Les paramètres établis par le calage des débits à l'exutoire des parcelles ne sont donc pas représentatifs du fonctionnement de la parcelle drainée où sont mesurées les hauteurs d'eau et peut être pas non plus du fonctionnement hydrologique de l'ensemble du groupement de parcelles.

La porosité de drainage peut être à l'origine de cette différence de dynamique de variation des hauteurs de nappe. La porosité de drainage correspond au volume d'eau gravitaire que le sol peut contenir en état de saturation puis libérer sous l'effet d'un drainage complet. Plus la porosité de drainage est faible, plus les fluctuations de la nappe sont rapides.

Il est possible que la courbe de teneur en eau moyenne qui a été établie à partir d'échantillons de sol sur une partie du groupement de parcelles ne soit pas représentative de l'ensemble du sol du sous-bassin. La porosité de drainage a donc été directement modifiée afin d'améliorer la modélisation des hauteurs de nappe. Le Tableau 4-6 présente les volumes drainés en fonction de la hauteur de nappe avant le calage et ceux obtenus après le calage du modèle sur les hauteurs d'eau.

**Tableau 4-6 : Porosité de drainage prise en compte lors des simulations.**

Avant calage de la profondeur de la nappe		Après calage de la profondeur de la nappe	
Profondeur de la nappe (cm)	Volume drainé (cm)	Profondeur de la nappe (cm)	Volume drainé (cm)
0	0	0	0
3	0,002	10	0,1
12	0,03	30	0,7
30	0,14	50	1,7
60	0,46	70	2,7
90	0,98	100	4,2
150	2,4	150	9,2
500	21,3	550	50,2
1000	100	1000	100

Les paramètres d'infiltration profonde, ainsi que la profondeur de l'imperméable ont été modifiés pour le calage des hauteurs d'eau et celle des débits.

Enfin, pour pallier la sous-estimation globale des hauteurs d'eau, les paramètres de l'infiltration profonde ainsi que la profondeur de l'imperméable ont été modifiés. Pour obtenir la meilleure modélisation des hauteurs d'eau présentée en Figure 4-23, la profondeur de l'imperméable a été fixée à 2 m de profondeur et les paramètres d'infiltration profonde sont les suivants :  $h_v = 200$ ,  $D_v = 200$  et  $K = 0,005$ . Les coefficients de corrélation sont améliorés : 0,98 pour l'année 06-07 et 0,96 pour l'année 07-08.

Mais les débits sont moins bien modélisés avec un coefficient de corrélation et un critère de Nash respectivement de 0,45 et de -2,44 sur l'ensemble de la période (Figure 4-24). Ceci met en évidence l'hétérogénéité du fonctionnement hydrologique du bassin et la difficulté à simuler le fonctionnement d'un groupement de parcelles avec des hauteurs mesurées uniquement sur une parcelle du groupement, qui est de surcroît placée en bas de pente. L'extrapolation des résultats de la simulation sur le groupement de parcelles n'est donc pas satisfaisante sur le site. Les hauteurs d'eau mesurées dans la parcelle drainée ne sont sûrement pas représentatives des hauteurs d'eau sur l'ensemble du groupement de parcelles. De la même façon, la profondeur de l'imperméable ainsi que l'infiltration profonde ne sont peut être pas constantes sur l'ensemble de la surface du bassin.

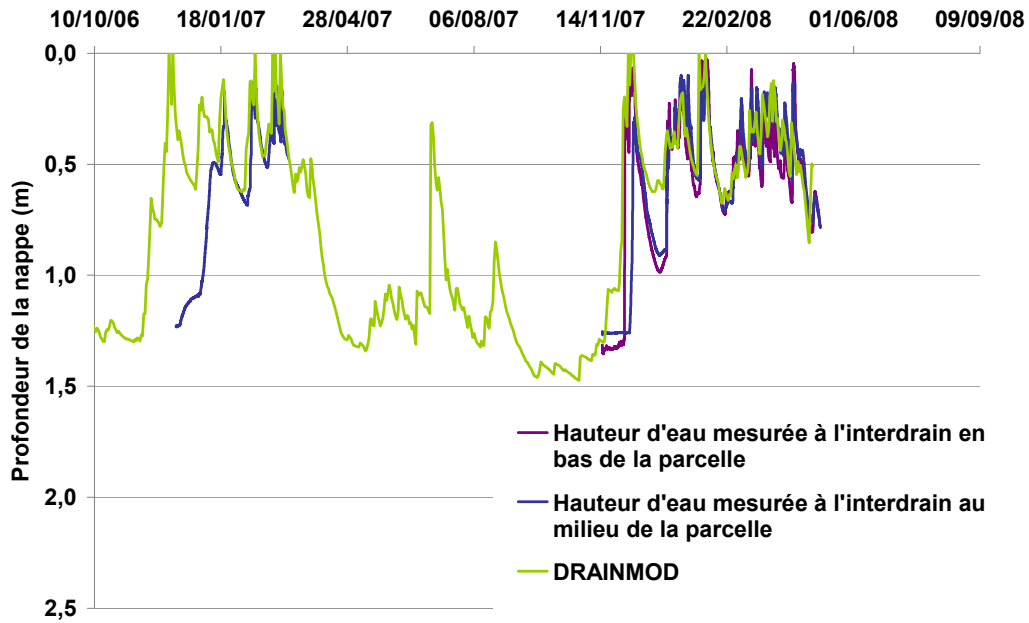


Figure 4-23 : Hauteurs d'eau obtenus pour la meilleure simulation

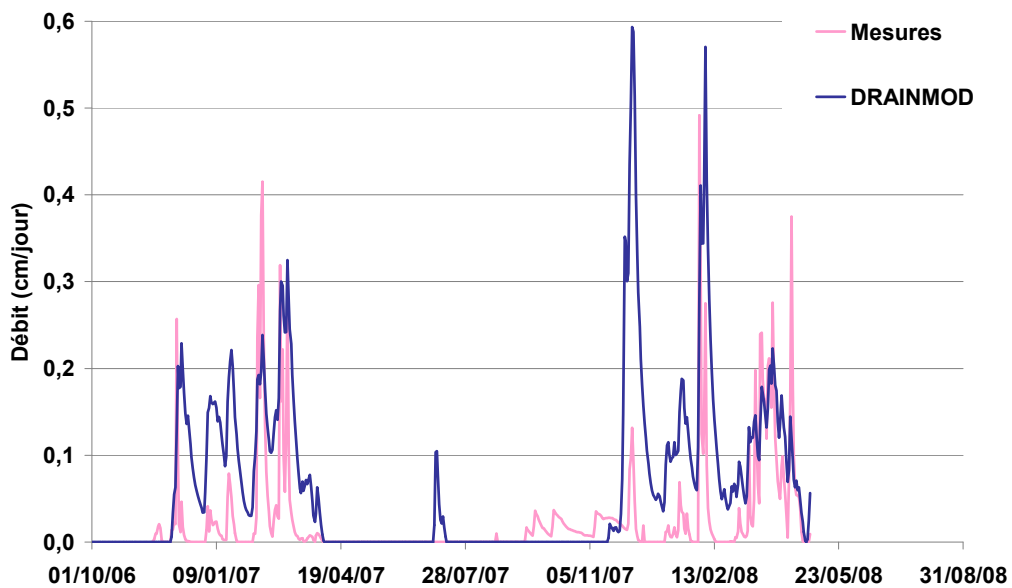
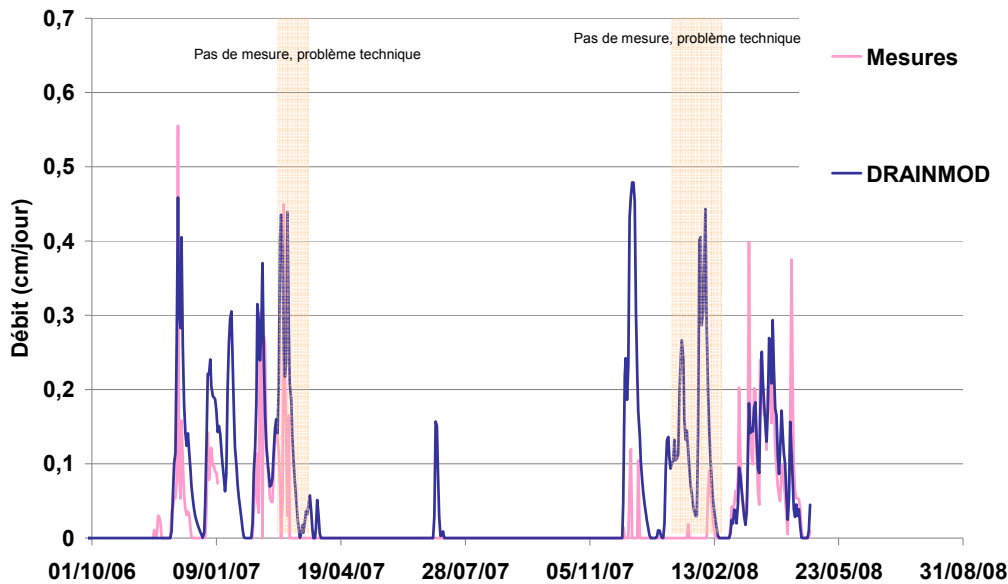


Figure 4-24 : Simulation des débits à l'exutoire du groupement de parcelles après calage des hauteurs de nappe sur une parcelle du groupement.

#### Modélisation des débits à l'exutoire de la parcelle drainée

Les écoulements de drainage ont aussi été suivis à l'exutoire de la parcelle (voir paragraphe 2.2.1.1.). Les paramètres obtenus après calage du modèle sur les hauteurs d'eau ont été testés à l'échelle de la parcelle. La seule différence avec les simulations à l'échelle du groupement de parcelles est la prise en compte d'une seule culture par année : féveroles pour l'année 2006-2007 et blé pour l'année 2007-2008.

Même s'il est difficile de juger de la simulation des débits et de calculer des critères statistiques sur une saison entière, étant donné les lacunes dans les mesures, on constate tout de même que les débits sont mieux simulés qu'à l'échelle du groupement de parcelles même si les écoulements sont toujours surestimés en amorce de drainage (Figure 4-25).



**Figure 4-25 : Simulation des débits à l'exutoire de la parcelle après calage des hauteurs de nappe sur une parcelle du groupement.**

Il semble que DRAINMOD ne permette pas de reproduire de façon satisfaisante les amorces de drainage tant à l'échelle de la parcelle qu'à celle du groupement de parcelles. Les deux années durant lesquelles les hauteurs de nappe sont mesurées dans les sols sont des années relativement sèches par rapport à la moyenne sur le bassin versant (voir paragraphe 3.2). Même sans calage du modèle sur les hauteurs d'eau, les écoulements sont systématiquement surestimés par le modèle (voir Figure 4-20).

C'est pourquoi à l'échelle de la parcelle drainée, malgré la surestimation des écoulements de drainage, le schéma établi par cette dernière simulation a été considéré ici comme le schéma de référence pour simuler dans un deuxième temps les flux d'azote à l'exutoire (Figure 4-26).

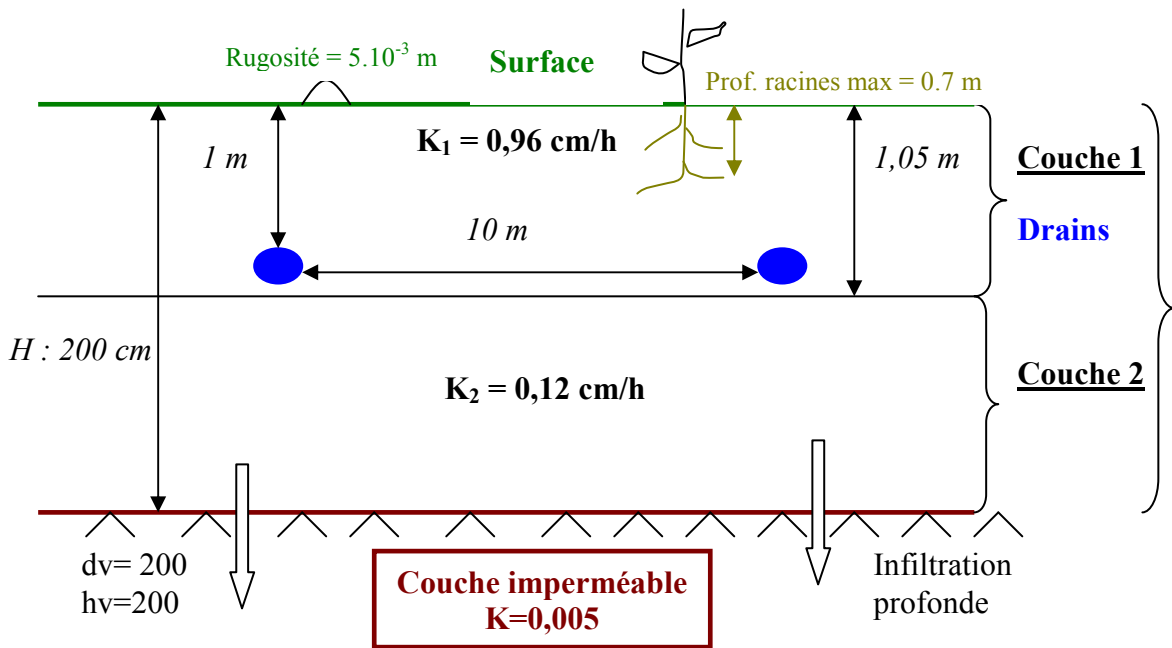


Figure 4-26 : Proposition d'un schéma d'organisation du système après calage du modèle sur les hauteurs de nappe et les débits à l'exutoire de la parcelle drainée.

A l'échelle du groupement de parcelle, le fonctionnement hydrologique à prendre en compte est plus difficile à appréhender. Les hauteurs d'eau ne sont mesurées qu'à l'échelle de la parcelle et ne sont donc peut être pas représentatives des hauteurs d'eau sur l'ensemble du bassin. Même si les années considérées sont des années relativement sèches et que les écoulements sont systématiquement surestimés par le modèle dans ce cas de figure, rien ne permet de savoir si le schéma établi à l'échelle de la parcelle est valable à l'échelle du groupement de parcelle. Une simple extrapolation des résultats obtenus à la parcelle au groupement de parcelles semble donc être une hypothèse forte au vu des simulations de débits obtenues en Figure 4-24.

Si l'on prend en compte les paramètres établis grâce au calage du modèle sur les débits durant la période 1999-2006, le schéma du fonctionnement hydrologique à l'échelle du bassin versant est différent. La difficulté est ici d'utiliser un modèle qui simule des flux d'eau drainé en 1D ce qui suppose le fonctionnement homogène de la surface sur lequel le modèle est utilisé.

A cette échelle, deux schémas ont donc été testés pour simuler les flux d'azote à l'exutoire du groupement de parcelle : celui obtenu en calant le modèle sur les hauteurs d'eau et celui obtenu en calant le modèle sur les débits à l'exutoire du groupement de parcelles (Figure 4-21).

#### 4.3.2. Modélisation des transferts d'azote

Une fois, le calage du module hydrologique réalisé, le module biogéochimique de DRAINMOD-N II a été utilisé à l'échelle de la parcelle et du groupement de parcelles. L'objectif est de quantifier les processus de dénitrification aux deux échelles spatiales.

## 4.3.2.1. Paramètres du module biogéochimique

La plupart des paramètres concernant le cycle de l'azote dans le sol proviennent de la littérature. D'autres proviennent de mesures en laboratoire ou sur le terrain, enfin les informations concernant les pratiques agricoles, c'est-à-dire la fertilisation (type, date, quantité...), les méthodes de labour et le rendement potentiel, proviennent d'une enquête réalisée auprès des agriculteurs de Goins en 2006.

L'analyse de la qualité de l'eau a permis de fournir les concentrations initiales en nitrates et ammonium de la pluie. Les eaux de pluie ont des concentrations en ammonium très faibles de l'ordre de  $0,47 \pm 0,48$  mgN/L. Les concentrations en nitrates, de  $0,77 \pm 0,37$  mgN/L, sont légèrement plus élevées tout en restant faibles par rapport aux concentrations dans les eaux de surface.

Les mesures de dénitrification potentielle ont été utilisées pour paramétrer le modèle (Voir paragraphe 4.2.). Haan et Skaggs (2003) montrent que le modèle est particulièrement sensible à ce paramètre. Les paramètres utilisés dans le modèle concernant la dénitrification sont résumés dans le Tableau 4-7. Les autres paramètres sont ceux utilisés par Youssef et al. (2005).

**Tableau 4-7 : Quelques paramètres utilisés dans le modèle biogéochimique de DRAINMOD.**

	Blé	Maïs	Féveroles	Orge
Fertilisation azotée	3 apports après le semis: - 100 jours après, 50 U - 130 jours après, 80 U - 160 jours après, 30 U	2 apports après le semis : - 20 jours après, 50 U - 90 jours après, 170 U	Pas d'apports azotés	1 apport 10 jours après le semis de 110 U
Concentration pluie	N-NO <sub>3</sub> : 0,8 mg/l et N-NH <sub>4</sub> : 0,4 mg/l			
Constante de demi-saturation de la dénitrification	45 mg/l			
Taux de dénitrification	Taux maximum : 4,6 µg N/g de sol/j			
Température optimum de dénitrification	35°C			
Seuil de teneur en eau dans le sol pour dénitrification	0,75 %			

## 4.3.2.2. Modélisation des flux d'azote à l'échelle de la parcelle

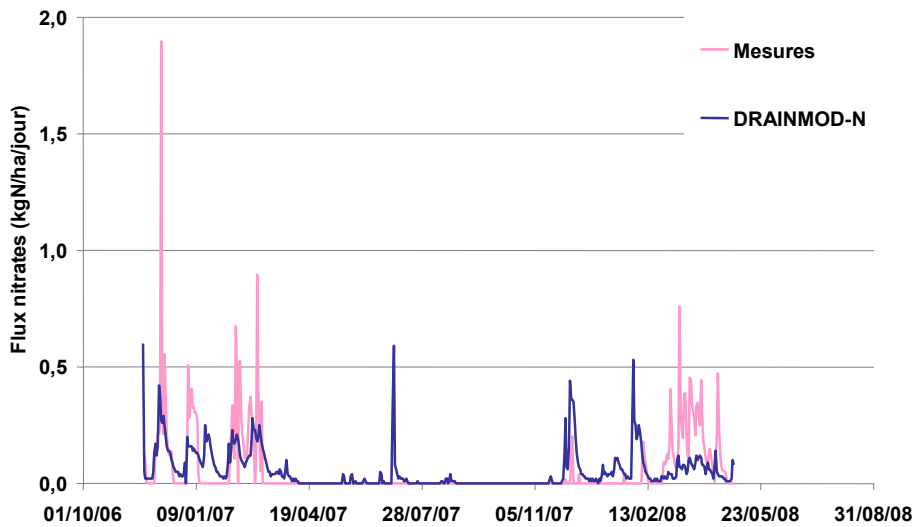
Tout d'abord, les flux d'azote sont simulés à l'échelle de la parcelle avec les paramètres établis à cette échelle (Figure 4-26) et les paramètres biogéochimiques présentés dans le paragraphe précédent. Les cultures de la parcelle sont des féveroles pour l'année 2006-2007 et du blé pour l'année 2007-2008.



Même si, sur les 2 années, les flux d'azote cumulés ne diffèrent que de 0,5 kgN/ha entre les mesures et la simulation, les critères statistiques obtenus sont mauvais avec un coefficient de corrélation de 0,06 sur l'ensemble de la période.

En amorce de drainage 2007-2008 et durant la période d'été, la surestimation des flux peut être due à la surestimation des flux d'eau durant cette période. Mais les flux d'azote à la sortie de la parcelle sont globalement sous-estimés en saison de drainage intense, période pourtant bien reproduite en ce qui concerne les débits (Figure 4-27).

a)



b)

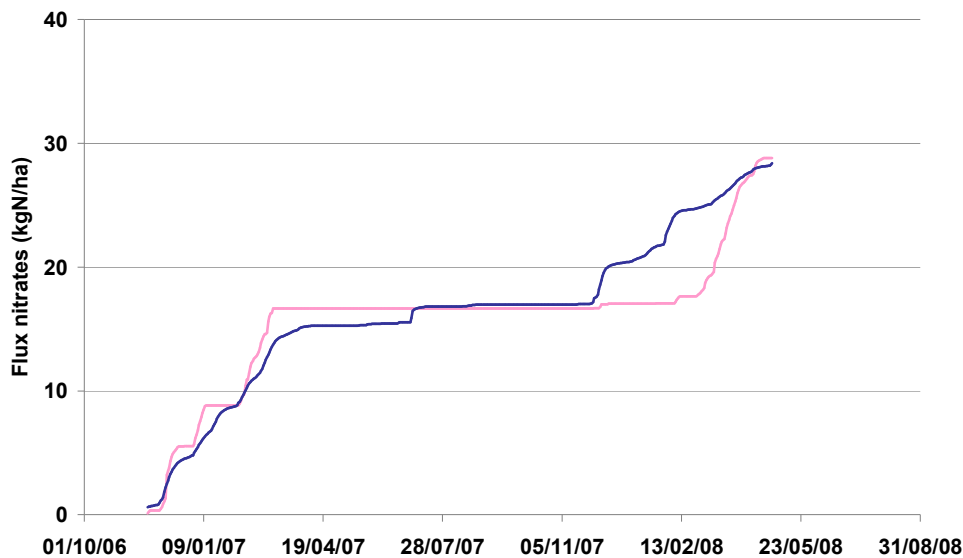


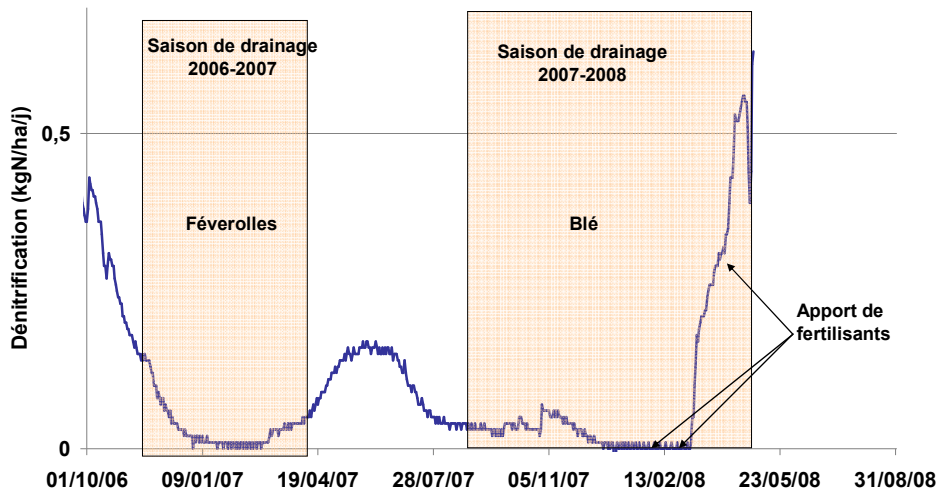
Figure 4-27 : Flux de nitrates a) journaliers b) cumulés

La simulation moyenne des flux d'eau ne peut expliquer que partiellement la simulation moyenne des flux d'azote. En effet, les flux d'eau sont bien simulés en période de drainage intense, ce

qui n'est pas les cas des flux d'azote. Il serait sûrement nécessaire de mesurer plus de paramètres du module biogéochimique sur le terrain. De nombreux paramètres sont ici issus de la littérature et ne sont peut être pas représentatif du site.

Malgré tout, la dénitrification simulée a été confrontée aux résultats du paragraphe 4.1, indiquant que la dénitrification dans les sols de la parcelle drainée étudiée est de 20 kgN/ha/an au minimum. Les dénitrifications simulées par le modèle DRAINMOD-N II au cours des deux années étudiées sont respectivement de 33 kgN/ha/an et de 22 kgN/ha/an (année 2007-2008 non terminée). Ces résultats confirment donc qu'une forte dénitrification a lieu dans cette parcelle drainée située en bas de pente (Figure 4-28). Ces valeurs sont largement supérieures aux valeurs de la littérature dans les sols drainés où la dénitrification est généralement estimée à moins de 10 kgN/ha/an (Colbourn et Harper, 1983; Thorp et al., 2008).

a)



b)

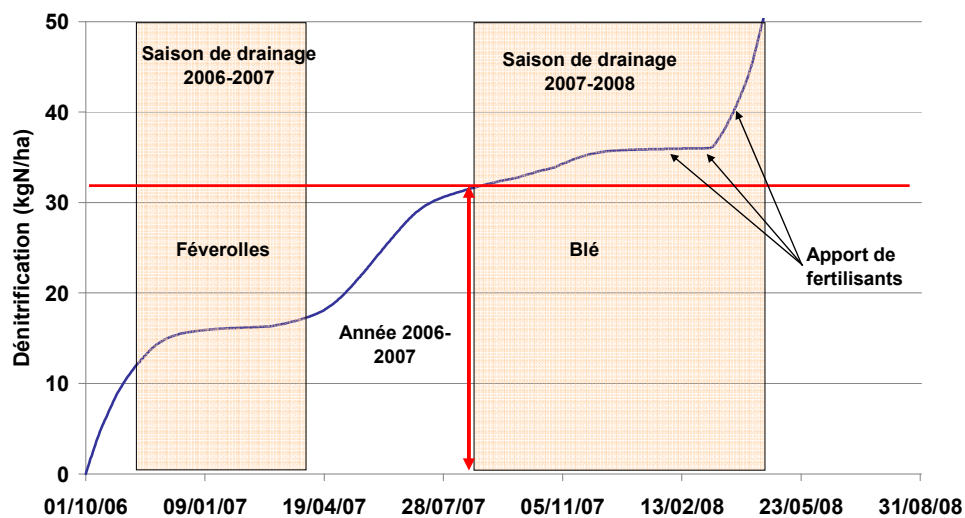


Figure 4-28 : Dénitrification journalière a) et cumulée b) à l'échelle de la parcelle drainée.

La saisonnalité de la dénitrification est ici bien marquée avec une diminution de la dénitrification durant la saison de drainage 2006-2007, une dénitrification de 6,2 kgN/ha (soit 46 gN/ha/jour). Il est possible que la température soit le facteur limitant de la dénitrification durant cette période. Du 04/04/07, fin de la saison de drainage 2006-2007, jusqu'à fin juin, la dénitrification est beaucoup plus importante avec une dénitrification de 10,7 kgN/ha (soit en moyenne 122 gN/ha/jour). Durant les mois de juillet, août et septembre 2007, la dénitrification diminue et est d'environ 4,4 kgN/ha (soit 48 gN/ha/jour). Si les températures sont plus favorables à la dénitrification durant cette période, il est possible que les conditions de saturation du sol ne soient pas suffisantes. Mais la dénitrification est aussi associée aux apports de fertilisants et dépend donc de la culture en place. On peut le constater durant la saison de drainage 2007-2008 où les apports de fertilisants sur le blé associés à une remontée de la nappe dans les 30 premiers cm du sol pendant les jours qui suivent (Figure 4-23) engendrent une augmentation brutale de la dénitrification égale à 18 kgN/ha (soit 81 gN/ha/jour) pendant cette saison de drainage. Le processus de dénitrification suit une cinétique d'ordre 1 et elle est donc proportionnelle à la quantité de nitrate présent. L'absence de rupture de pente lors de la saison 2006-2007 s'explique par l'absence de fertilisation sur les fèves.

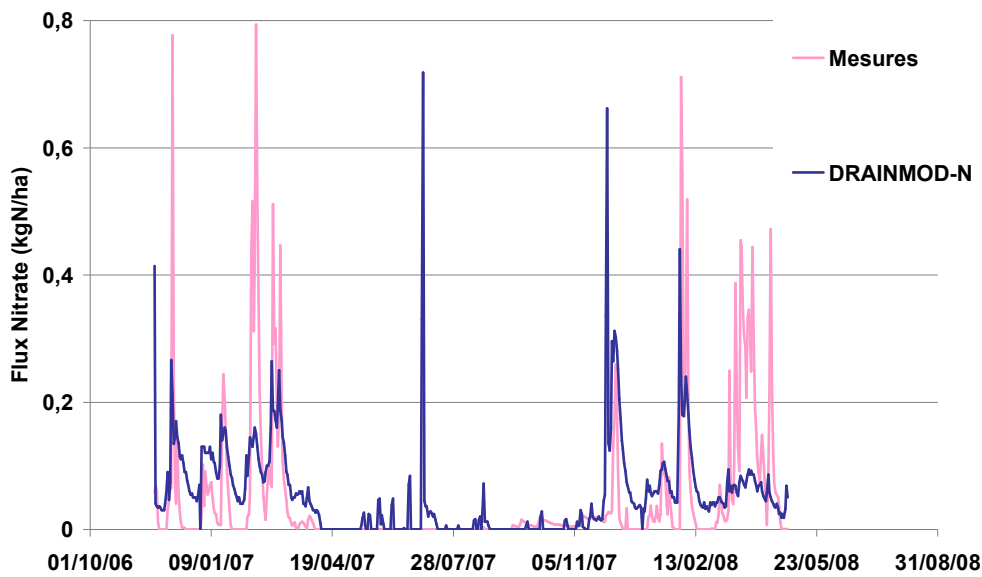
La dénitrification simulée ici est largement supérieure à la rétention souterraine calculée grâce aux bilans azotés établis dans le chapitre 3. Il n'y a pas là de contradiction : dans les bilans azotés, les écoulements de drainage sont considérés comme référence des écoulements superficiels des zones agricoles. La rétention souterraine calculée par bilan est donc relative seulement à la part de dénitrification se déroulant dans les sols en dessous du niveau des drains.

Les résultats obtenus dans ce chapitre indiquent qu'une rétention importante a lieu en amont du système du réseau de drainage. Les nitrates subissent donc des processus de dénitrification avant d'être lessivés par les drains ou infiltrés en profondeur. Des processus de rétention ont lieu en amont dans les sols cultivés régulièrement saturés malgré le drainage agricole. Il est tout de même important de noter que la parcelle étudiée est située en bas de pente et que les conditions hydromorphes de cette parcelle par rapport au reste du groupement peut engendrer une plus forte dénitrification sur cette parcelle particulièrement.

#### 4.3.2.3. Modélisation des flux d'azote à l'échelle du groupement de parcelles

Comme déjà indiqué, deux schémas ont donc été testés pour simuler les flux d'azote à l'exutoire du groupement de parcelle : celui obtenu en calant le modèle sur les hauteurs d'eau et celui obtenu en calant le modèle sur les débits à l'exutoire du groupement de parcelles. Tout d'abord, les flux d'azote ont été simulés en prenant en compte le schéma obtenu en calant le modèle sur les hauteurs de nappe (Figure 4-29).

a)



b)

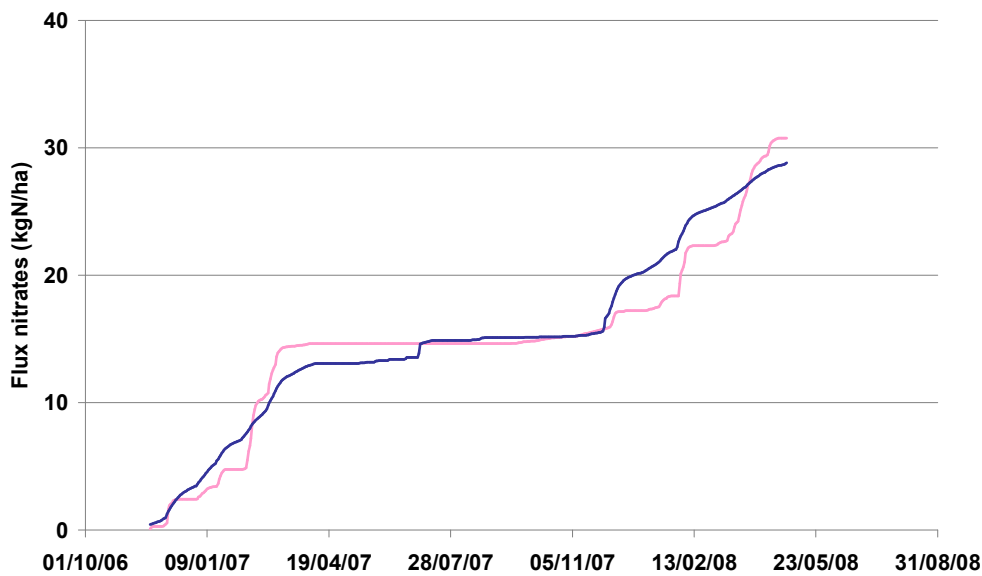


Figure 4-29 : Flux d'azote à l'exutoire du groupement de parcelles après calage du modèle hydrologique avec les hauteurs de nappe.

Les flux d'azote sont mieux restitués par le modèle à l'échelle du groupement de parcelles qu'à l'échelle de la parcelle (Tableau 4-8), indiquant peut être une meilleure représentativité des paramètres du module hydrologique et du module biogéochimique à cette échelle spatiale qu'à celle de la parcelle.

Tableau 4-8 : Critères statistiques de la simulation des flux d'azote à l'exutoire du groupement de parcelle après calage des hauteurs de nappe sur une parcelle du groupement

Coefficient de corrélation				
Période entière	A 2007	SDI2007	A 2008	SDI 2008
0,42	0,44	0,59	0,44	0,66

La dénitrification simulée dans ce cas est de 83 kgN/ha/an en 2006-2007 et de 25 kgN/ha/an en 2007-2008 (année non terminée), ce qui reste élevé par rapport à la littérature (Figure 4-30, Figure 4-31). Même si les niveaux de nappe sont considérés comme étant égaux à celles de la parcelle de bas de pente, la dénitrification simulée est plus importante à l'échelle du groupement de parcelles. Mais la dénitrification semble très dépendante de la culture considérée. Le blé est la culture pour laquelle DRAINMOD-N II simule la plus forte dénitrification (129 kgN/ha/an en 2006-2007), tandis qu'il simule une dénitrification de 88, 78, et 53 kgN/ha/an pour le maïs, l'orge et les féveroles respectivement.

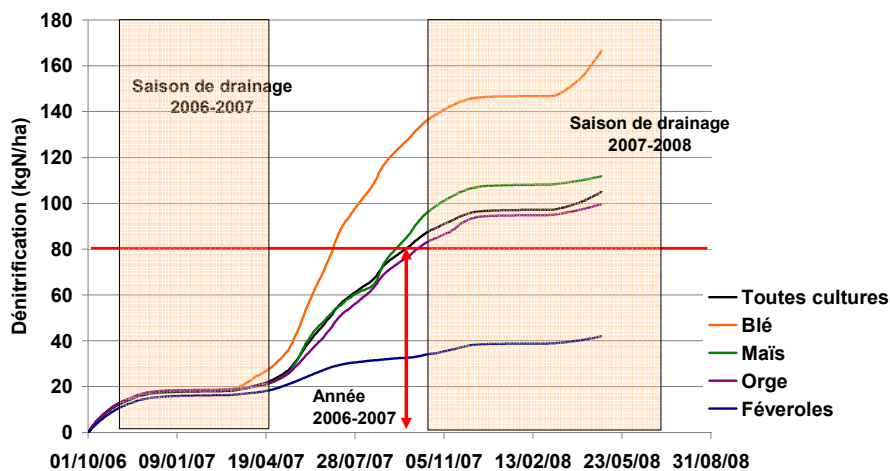


Figure 4-30 : Dénitrification cumulée à l'échelle du groupement de parcelles après calage du modèle hydrologique avec les débits et les hauteurs de nappe

La dénitrification n'est pas directement liée à la quantité d'azote apportée par fertilisation. En effet si la dénitrification est faible avec les féveroles qui ne reçoivent aucun apport azoté, le modèle simule une dénitrification plus importante avec du blé qui reçoit 160 kgN/ha qu'avec du maïs qui reçoit 220 kgN/ha. Les périodes de fertilisation ne sont pas les mêmes pour chaque culture et c'est peut être l'explication d'une telle différence. La fertilisation sur le maïs est plus tardive et le 2<sup>ème</sup> apport de fertilisants qui est le plus conséquent 170 kgN/ha est réalisé pendant une période où le niveau de la nappe a déjà diminué dans le sol (Figure 4-23). Les apports de fertilisant sur le blé sont réalisés avant ou pendant la montée de la nappe dans les 30 premiers cm du sol.

La profondeur de l'imperméable et donc les hauteurs de nappe sont ici considérées comme égales à celles considérées à l'échelle de la parcelle selon le schéma de la Figure 4-26. Mais en calant le modèle hydrologique avec les débits à l'exutoire du groupement de parcelles, un schéma différent a été établi (Figure 4-21). Les résultats précédents ont donc été comparés aux résultats obtenus en prenant en compte ce dernier schéma (Figure 4-32).

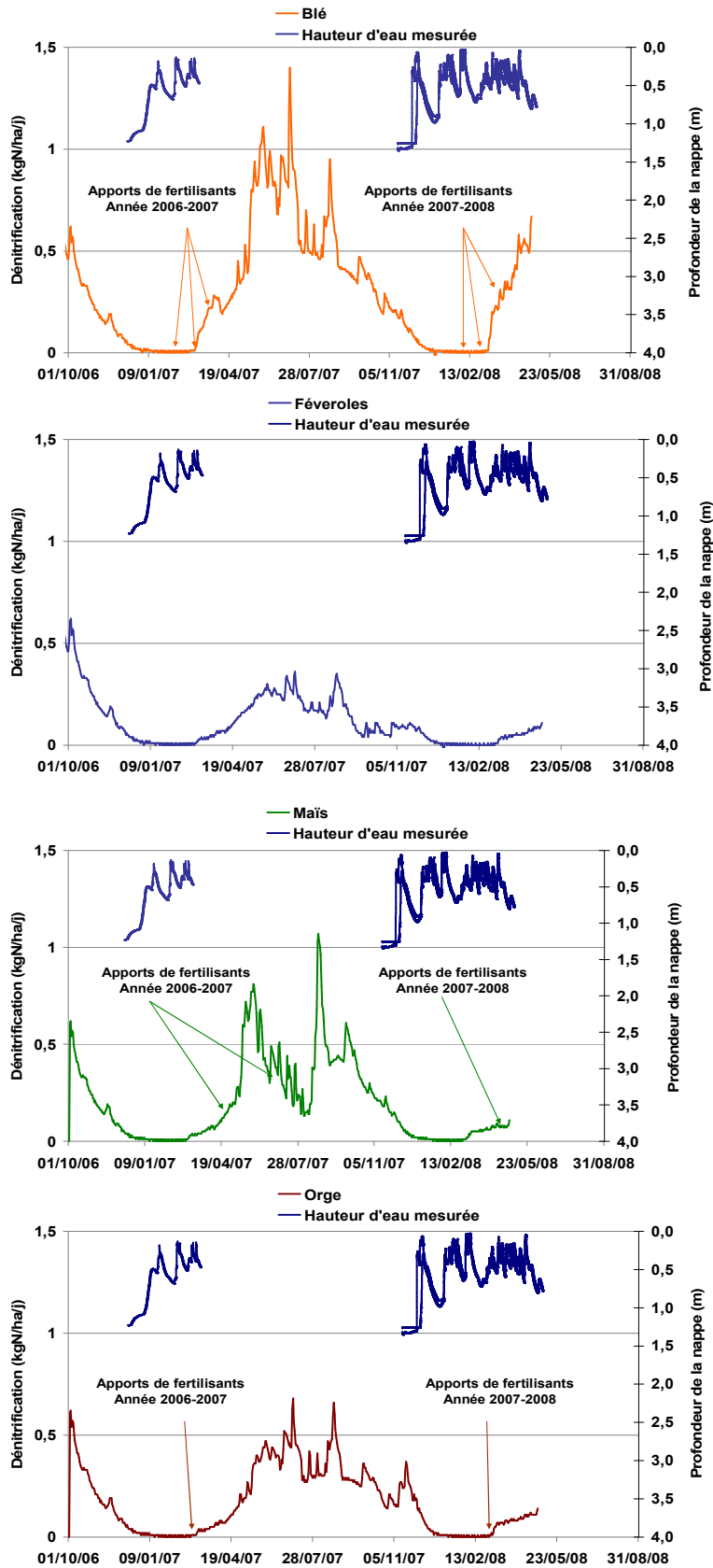


Figure 4-31 : Dénitrification simulée pour chaque culture à l'échelle du groupement de parcelles après calage du modèle hydrologique avec les hauteurs de nappe

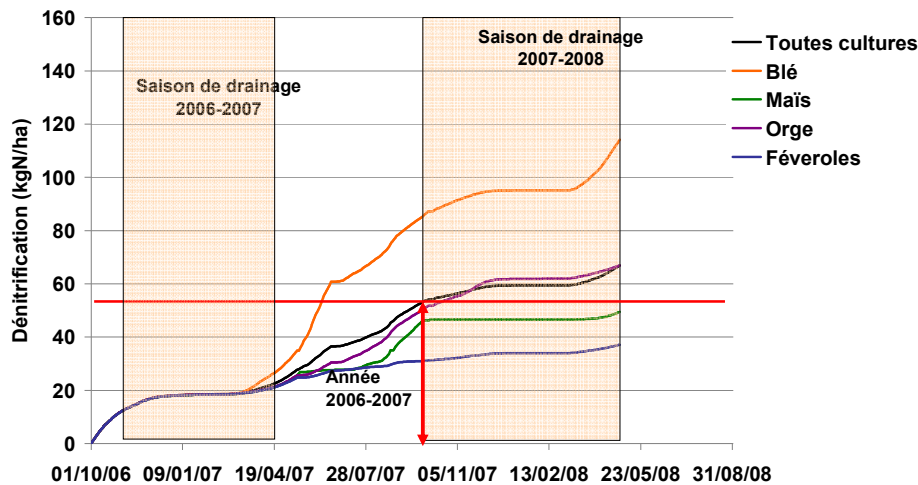


Figure 4-32 : Dénitrification simulée à l'échelle du groupement de parcelles après calage du modèle hydrologique avec les débits.

La dénitri-fication est inférieure à celle calculée dans le premier cas de figure passant de 83 kgN/ha/an à 54 kgN/ha/an en 2006-2007 et de 25 à 13 kgN/ha/an en 2007-2008. La profondeur de l'imperméable et la porosité de drainage pris en compte dans ce cas engendrent des hauteurs de nappe globalement plus faibles notamment pendant les périodes printanières où la dénitri-fication peut être forte si les conditions sont favorables (Figure 4-23, Figure 4-31).

Ceci met en évidence l'importance du fonctionnement hydrologique sur les processus de transformation de l'azote dans le sol et notamment sur les processus de dénitri-fication. La saturation du sol est un facteur de première importance. Les apports azotés ont aussi un impact sur les quantités d'azote dénitri-ficiées et les pratiques agricoles sont donc un deuxième facteur de première importance.

L'extrapolation des résultats de DRAINMOD-N II à l'échelle du groupement de parcelles montre des taux de dénitri-fication très élevés pour une zone drainée de 83 ou de 54 kgN/ha/an suivant le schéma de fonctionnement hydrologique pris en compte. La dénitri-fication est importante à l'échelle du groupement de parcelles et si l'ordre de grandeur de la dénitri-fication peut sûrement être retenu, il n'est par possible ici de quantifier précisément la dénitri-fication.

Tout d'abord, le fonctionnement hydrologique est considéré comme homogène sur l'ensemble du groupement de parcelle, ce qui ne semble pas être le cas ici.

De plus, la succession des cultures n'est pas simulée car une simulation est réalisée pour chaque culture. Les résultats pour l'ensemble du groupement de parcelles sont ensuite calculés en pondérant les résultats de chaque culture de façon proportionnelle à la surface que la culture représente en moyenne chaque année sur le groupement de parcelles. Les reliquats azotés d'une culture sont donc utilisés par la même culture l'année suivante alors que sur le terrain s'est souvent une autre culture qui utilise ce reliquat.

Enfin, le module de DRAINMOD-N simulant les processus de transformations de l'azote dans le sol, couplé au cycle du carbone, nécessite de nombreux paramètres qui ont été renseignés pour leur grande majorité à partir de la bibliographie. Un calage plus systématique des paramètres serait nécessaire pour pouvoir préciser ces conclusions.

#### 4.4. CONCLUSION

A l'échelle de la parcelle, certains écarts sont encore à noter après caractérisation des propriétés du sol et mesure de la dénitrification potentielle dans les sols. Plusieurs explications peuvent être envisagées. D'une part, les surestimations des débits entraînent une augmentation des flux d'azote qui deviennent supérieurs aux mesures, ou vice-versa. D'autre part, certains paramètres issus de la littérature peuvent ne pas être représentatifs du bassin étudié. Enfin, DRAINMOD-N II est un modèle 1-D, pseudo 2-D, qui ne prend pas en compte les variations de fonctionnement hydrologique et biogéochimique à l'échelle de la parcelle d'étude et de surcroît à l'échelle du groupement de parcelles. C'est un modèle adapté aux zones plates ayant un fonctionnement hydrologique et des pratiques culturales homogènes.

Pouvoir modéliser le comportement du groupement de parcelles étudié, il faudrait mesurer des hauteurs en différents endroits du sous-bassin, en fonction de la topographie, de façon à définir plusieurs zones au comportement hydrologique caractéristique. De plus, certains paramètres du module biogéochimique nécessitent sûrement d'être mesurés ou estimés sur le site d'étude : par exemple, les paramètres relatifs à la nitrification qui est l'autre processus majeur du cycle de l'azote reproduit par le modèle.

Néanmoins, un comportement moyen de la parcelle et du groupement de parcelle a pu être approché et le modèle DRAINMOD-N II a permis de confirmer une dénitrification dans les sols drainés de plusieurs dizaines de kgN/ha/an. Suivant le fonctionnement hydrologique, une différence de 25 kgN/ha/an est simulée par DRAINMOD-N II à l'échelle du groupement de parcelles. La température et la teneur en eau sont des facteurs déterminants qui engendrent une augmentation de la dénitrification lors des périodes printanières. L'apport de fertilisants peut engendrer une augmentation de la dénitrification quand les conditions favorables à la dénitrification sont réunies au moment de l'application ou quelques jours après.





# CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette thèse était de comprendre quels sont les mécanismes de transfert et de rétention de l'azote dans des zones agricoles drainées. Il est en effet généralement admis que le drainage agricole engendre une augmentation des exportations en nitrate dans les eaux de surface. Cette augmentation est attribuée à des processus hydrauliques modifiés, notamment à l'augmentation de la part d'eau infiltrée dans le sol et à la diminution des temps de transfert de l'eau dans les sols. Mais des études récentes ont par ailleurs montré que le temps de résidence de l'eau est très variable dans les sols drainés. Qu'en est-il alors des processus biologiques de rétention, tels que la dénitrification, processus d'élimination majeur de l'azote dans les bassins versants ?

Les enjeux scientifiques de cette thèse sont donc de déterminer à quelles échelles spatiales la rétention a lieu dans un bassin versant agricole drainé, de caractériser les processus à l'origine de cette rétention et enfin de la quantifier. Est-ce que les zones potentiellement « épuratrices » comme les zones riveraines ou l'interface eau-sédiments dans les cours d'eau jouent un rôle significatif dans la rétention d'azote, malgré le réseau de drainage qui les court-circuite en amont du bassin ? Quelle est la part de la dénitrification qui a lieu en amont dans les sols drainés ?

Sur une série de sous-bassins emboîtés, différentes méthodes d'estimation de la rétention à l'échelle du bassin versant ont été confrontées de façon à localiser et à quantifier la rétention sur le bassin versant. Un travail original de mesures de terrain classiques, de mesures isotopiques et de modélisation a été mené.

Il apparaît que les exportations de nitrates à l'échelle du petit bassin versant agricole sont grandement influencées par les écoulements du réseau de drainage, ce qui engendre une saisonnalité marquée des exportations. Le lessivage des nitrates des parcelles drainées pendant la saison hivernale de drainage influence la dynamique d'exportation de l'azote sur l'ensemble du bassin versant.

Les bilans azotés indiquent la présence d'une rétention d'azote en amont du bassin versant, dans les compartiments souterrains, malgré la présence du réseau de drainage. La rétention d'azote dans les cours d'eau ne représente qu'une partie très faible de la rétention totale. Bien qu'augmentant d'amont en aval du bassin versant, la part de la rétention benthique reste très minoritaire à toutes les échelles spatiales sur le bassin versant, 0,06; 0,1 et 0,2 kgN/ha/an à l'ordre 1, 2 et 3 respectivement. Cette rétention benthique est confirmée par le modèle SENEQUE qui calcule de façon explicite les processus de transformations de l'azote dans le réseau hydrographique.

Les compartiments souterrains (sols de bas de pente, zones riveraines), pourtant affectés par les réseaux de drainage en amont du bassin versant, semblent donc intervenir de façon significative dans la rétention de l'azote dès l'ordre 1 de Strahler. Une estimation a pu être faite grâce aux bilans et au modèle SENEQUE : environ 1,5 kgN/ha/an dans le bassin d'ordre 1, environ 6 kgN/ha/an à l'ordre 2 et environ 4 kgN/ha/an à l'ordre 3.

Mais, même si elle apparaît majeure grâce aux bilans et à l'utilisation du modèle SENEQUE, la rétention souterraine est difficile à appréhender et à quantifier car les méthodes de bilan mises en œuvre reposent sur de fortes hypothèses qui influent directement sur l'estimation de la quantité d'azote retenue.

C'est pourquoi, une étude plus spécifique sur les sols drainés et ripariens a été menée. L'analyse de la composition isotopique naturelle ( $\delta^{15}\text{N}$ ) de l'azote organique du sol a apporté des informations intéressantes sur les processus de rétention de l'azote. En parcelle drainée, l'augmentation de la composition isotopique de l'azote organique avec la profondeur est de plus en plus marquée du haut vers le bas du versant. On remarque aussi que plus les profils de sols prélevés sont proches du bas de versant, plus les traces de fer oxydé traduisant la fréquente saturation du sol sont proches de la surface. Plus le temps de saturation du profil de sol est important plus l'enrichissement isotopique de l'azote organique est fort. En zones ripariennes, une augmentation de la composition isotopique de l'azote organique est aussi mise en évidence de l'amont vers l'aval du bassin versant.

Pour interpréter ces observations, un algorithme calculant la composition isotopique de l'azote dans les sols en fonction des sources et des processus de transformation a été développé. Il permet d'affirmer que l'enrichissement en  $^{15}\text{N}$  de l'azote organique du sol est essentiellement dû au processus de dénitrification. Le  $\delta^{15}\text{N}$  de l'azote organique des sols apparaît comme un indicateur semi-quantitatif et intégratif de la dénitrification dans les sols. Les conditions d'hydromorphie plus marquées en bas de versant créent des conditions plus favorables à la dénitrification expliquant un enrichissement isotopique relatif de la matière organique. La nécessaire conjonction des processus hydrologiques et biogéochimiques favorables à la dénitrification est ici mise en évidence. Ces résultats sont confirmés par des mesures directes de dénitrification conduites sur le terrain. Grâce à l'algorithme développé et à des mesures ponctuelles, la dénitrification est estimée dans les sols drainés et ripariens à plus de 20 kgN/an et /ha de zones cultivées ou de zones ripariennes.

Pour compléter les conclusions apportées par l'analyse isotopique et les mesures de terrain et quantifier plus précisément cette rétention dans les sols agricoles drainés, un modèle spécifique du fonctionnement hydrologique et biogéochimique des parcelles drainées, le modèle DRANMOD-N II, a été utilisé à l'échelle de la parcelle et à celle du groupement de parcelles. Il apparaît que le processus de dénitrification dépend fortement de la culture en place sur les parcelles drainées et des pratiques culturales. Elle est donc fortement variable suivant les années tout en restant au minimum de l'ordre de plusieurs dizaines de kgN/ha/an ce qui est en accord avec l'analyse isotopique et les mesures de dénitrification conduites sur le terrain.

A travers différentes méthodologies comprenant des mesures de terrain, des analyses isotopiques ainsi que l'utilisation de différents outils de modélisation, une localisation des processus de rétention sur le bassin versant a pu être effectuée. Les zones de bas de versant, très en amont au

niveau des parcelles drainées ou plus en aval au niveau des zones ripariennes apparaissent comme des zones privilégiées de rétention de l'azote. A grande échelle, les bilans azotés ainsi que le modèle SENEQUE indiquent une saisonnalité marquée de la rétention. Si les exportations sont plus importantes en saison de drainage, la rétention d'azote l'est aussi. Ceci est confirmé à l'échelle de la parcelle où les conditions de saturation du sol semblent être un facteur majeur de la dénitrification. Le modèle DRAINMOD-N II montre que le taux de dénitrification est fort au printemps, lorsque que la nappe perchée est présente dans les sols et que les températures augmentent. On peut aussi constater grâce à la modélisation, une augmentation de la dénitrification lors de fertilisations azotées au cours de cette période printanière.

Ces résultats constituent une première étape pour l'étude des processus de rétention à l'échelle du bassin versant agricole drainé. Ils posent à leur tour un certain nombre de questions et ouvrent de nouvelles pistes de recherche.

A l'échelle du bassin versant, l'importance de la connaissance des apports souterrains a été mise évidence. Il semble que les zones ripariennes interviennent de façon non négligeables dans la rétention mais quantifier la rétention riparienne signifie connaître de façon précise les apports d'eau et de nitrate en amont de ces zones. Des suivis de concentration en nitrate sur des transects piézométriques au niveau des différents types de zones « ripariennes » des bassins drainés, bandes enherbées le long des fossés d'assainissement et zones ripariennes de fond de vallée, seraient dans la continuité de ce travail pour mieux quantifier la rétention de l'azote dans les zones ripariennes du bassin.

A l'échelle des parcelles drainées, le temps de saturation du sol apparaît comme un élément majeur de la dénitrification dans les sols drainés qui semblent pouvoir dénitrifier de fortes quantités d'azote si les conditions sont favorables. Ce résultat montre une relation entre le temps de saturation et les flux annuels de dénitrification. Maîtriser les impacts environnementaux d'aménagements tels que le drainage agricole comme le préconise la Directive Cadre Européenne sur l'Eau (EU, 2001) passe donc peut être par la maîtrise du fonctionnement hydrologique de ces systèmes : en maintenant le niveau de la nappe assez haut dans le sol pour permettre la dénitrification, on peut réduire sensiblement la contamination nitrique des eaux souterraines et de surface. Cette technique de « drainage contrôlé » est largement utilisée aux Etats-Unis ou aux Pays-Bas. Des études pourraient être menées sur le temps nécessaire de saturation des sols durant les périodes de fortes exportations des parcelles drainées (début automne et printemps) pour pouvoir diminuer les concentrations en nitrate dans le sol jusqu'à la limite de potabilité de l'eau. Reste que les effets indésirables de telles pratiques, au premier rang desquelles les émissions associées de gaz à effet de serre ( $N_2O$ ,  $CH_4$ ), devraient être également évaluées. En aucun cas ces techniques ne devraient se substituer aux mesures qui doivent être prises à la source pour une utilisation plus modérée et plus raisonnée de la fertilisation azotée.

## REFERENCES

- Altman S.J., Parizek R.R., (1995), Dilution of nonpoint-nitrate in groundwater, *Journal of environmental quality*, 24(4) 707-718.
- Ambus P., Lowrance R. (1991), Comparison of denitrification in two riparian soils, *Soil Science Society of America Journal*, 55, 994-997.
- Amberger A., Schmidt H.L. (1987), Natürliche isotopengehalte von nitrat als indikatoren für dessen Herkunft, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 2699-2705.
- Angélie A. (1996), Ruissellement, érosion et qualité des eaux en terre de grande culture, Etude comparée de 2 bassins versants du Laonnois et du soissonnais, *Thèse de l'Université de Lille*, 488 pp.
- Arlot M.P. (1999), Nitrates dans les eaux, Drainage acteur, drainage témoin?, *Thèse de l'Université Paris VI, Géologie appliquée, spécialité « Hydrologie, hydrogéologie, géostatistiques et géochimie des eaux »*, 374 pp.
- Arnold J.G., Srinivasan R., Muttiah R.S., Williams J.R. (1998), Large-area hydrologic modeling and assessment: Part I. Model development, *Journal of American Water Resources Association*, 34(1), 73-89.
- Augeard B. (2006), Mécanismes de genèse du ruissellement sur sol agricole drainé sensible à la battance. Etudes expérimentales et modélisation, *Thèse de l'Ecole Nationale du Génie Rural des Eaux et des Forêt, Spécialité « Sciences de l'eau »*, 234 pp.
- Augeard B., Kao C., Ledun J., Chaumont C., Nédélec Y. (2005), Le ruissellement sur sols drainés : Identification des mécanismes de genèse, *Ingénieries*, 43, 3-18.
- Bach M., Fabis J., Frede H.G. (1997), Filterwirkung von Uferstreifen für Stoffeinträge in Gewässer in unterschiedlichen Landschaftsräumen, DVWK, Bonn, Vol. 28.
- Bailey L. D. (1976), Effects of temperature and root on denitrification in a soil, *Canadian Journal of Soil Science*, 56, 79-87.
- Balderstone W. L., Sherr B., Payne W. J. (1976), Blockage by acetylene of nitrous oxide reduction in *Pseudomonas perfectomarinus*, *Applied and Environmental Microbiology*, 31, 504-508.
- Bartoli F., Burtin G., Royer J.J., Gury, M., Gomendy, V., Philippy, R., Leviandier, T., Gafrej, R. (1995), Spatial variability of topsoil characteristics within one silty soil type - Effects on clay migration, *Geoderma*, 68(4), 279-300.
- Barry D.A.J., Goorahoo D., Goss M.J. (1993), Estimation of Nitrate Concentrations in Groundwater Using a Whole Farm Nitrogen Budget, *Journal of Environmental Quality*, 22, 767-775.
- Barton L., McLay C.D., Schipper L.A., Smith C.T. (1999), Annual denitrification rates in agricultural and forest soils: a review, *Australian Journal of Soil Research*, 37, 1073-1093.

- Basset-Mens C., Van der Werf H.M.G., Durand, P., Leterme P. (2006), Implications of uncertainty and variability in the life cycle assessment of pig production systems, *International Journal of life cycle assessment*, 11(5), 298-304.
- Beaujouan V., Durand P., Ruiz L., Aurousseau P., Cotteret G., (2002), A hydrological model dedicated to topography-based simulation of nitrogen transfer and transformation: rationale and application to the geomorphology-denitrification relationship, *Hydrological processes*, 162, 41-51.
- Behrendt H., Opitz D. (1999), Retention of nutrients in river systems: dependence on specific runoff and hydraulic load, *Hydrobiologia*, 410, 111-122.
- Beven K. (1993), Prophecy, Reality and Uncertainty in distributed Hydrological Modeling, *Advances in Water Resources*, 161, 41-51.
- Billen G., Thieu V., Garnier J., Silvestre M. (2008), Modelling the N cascade in regional watersheds: the case study of the Seine, Somme and Scheldt rivers, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, accepté.
- Billen G., Garnier J., Mouchel J-M., Silvestre M. (2007), The Seine System: introduction to a multidisciplinary approach of the functioning of a regional river system, *The Science of the Total Environment*, 375, 1-12.
- Billen G., Garnier J., Ficht A., Cun C. (2001), Modeling the response of water quality in the Seine river estuary to human activity in its watershed over the last 50 years, *Estuaries*, 24(6B), 977-993.
- 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.
- Billen G., Garnier J., Hanset P. (1994), Modelling phytoplankton development in whole drainage networks: The Riverstrahler model applied to the Seine river system, *Hydrobiologia*, 289, 119-137.
- Billen G., Dessery, S., Lancelot, C., Meybeck, M. (1989), Seasonal and year-to-year variations of nitrogen diagenesis in the sediments of a recently impounded basin, *Biogeochemistry*, 8, 73-100.
- Billy C., Birgand F., Sebilo M., Billen G., Tournebize J., Kao C. (2009), Nitrate dynamics in artificially drained nested watersheds, *Physics and Chemistry of the Earth*, in press
- Birgand F., Chescheir G.M., Skaggs R.W., Gilliam. J.W. (2007), Nitrogen removal in streams and catchments; a literature review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37,381-487.
- Birgand F. (2000), Quantification and modelling of in-stream processes in agricultural canals of the lower coastal plain, *PhD thesis*, North Carolina State University, 488 pp.
- Boiffin J., Hubert B., Durand N. (2004), Agriculture et développement durable, enjeux et questions de recherche, INRA Eds.



- Böttcher J., Strebel O., Voerkelius S., Schmidt H.L. (1990), Using isotope fractionnement of nitrate-nitrogen and nitrate oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer, *Journal of Hydrology*, 114, 413-424.
- Bouwman A.F., VanderHoek K.W. (1997), Scenarios of animal waste production and fertilizer use and associated ammonia emission for the developing countries, *Atmospheric environment*, 31(24), 4095-4102.
- Boyer E.W., Goodale C.L., Jaworski N.A., Howarth R.W. (2002), Anthropogenic nitrogens and relationships to riverine nitrogen export in the northeastern USA, *Biogeochemistry*, 57 (1), 137-169.
- Brevé M.A. (1997), Drainmod-N, a Nitrogen Model for Artificially Drained Soils, *American Society of Agricultural Engineers*, 40, 1067-1075.
- Brevé M.A., Skaggs R.W., Parsons J.E., Gilliam J.W. (1998), Using the DRAINMOD-N model to study effects of drainage system design and management on crop productivity, profitability and NO<sub>3</sub>-N losses in drainage water, *Agricultural Water Management*, 35(3), 227-243.
- Brion N., Billen G. (1998), Une réévaluation de la méthode d'incorporation de <sup>14</sup>HCO<sub>3</sub> pour mesurer la nitrification autotrophe et son application pour estimer les biomasses de bactéries nitrifiantes, *Revue des Sciences de l'eau*, 11, 283-302.
- Brisson N., Mary B., Ripoche D., Jeuffroy M.H., Ruget F., Nicoullaud, B., Gate P., Devienne-Barret F., Antonioletti R., Durr C., Richard G., Beaudouin N., Recous S., Tayot X., Plenet D., Cellier P., Mchet J.M., Meynard J.M., Delecolle R. (1998), STICS: A generic model for the simulation of crops and their water and nitrogen balances, I. Theory and parametrisation applied to wheat and corn, *Agronomie*, 185(6), 311-346.
- Brisson N., Ruget F., Gate P., Lorgeou J., Nicoullaud B., Xavier Tayot X., Daniel Plenet D., Marie-Hélène Jeuffroy M.H., Bouthier A., Dominique Ripoche D., Bruno Mary B., Justes E. (2002), STICS: a generic model for simulating crops and their water and nitrogen balances. II. Model validation for wheat and maize, *Agronomie*, 22, 69-92.
- Burkart M.R., Stoner J.D. (2007), Nitrate in aquifers beneath agricultural systems, *Water Science and Technology*, 56(1), 59-69.
- Burt T.P., Pinay G., Matheson F.E., Haycock N.E., Butturini A., Clement J.C., Danielescu S., Dowrick D.J., Hefting M.M., Hillbricht-Ilkowska A. and Maitre V. (2002), Water table fluctuations in the riparian zone: comparative results from a pan-European experiment, *Journal of Hydrology*, 265 (1-4), 129-148.
- Burt T.P., Matchett L.S., Goulding, K.W.T., Webster C.P., Haycock N.E. (1999), Denitrification in riparian buffer zones: The role of floodplain hydrology, *Hydrological Processes*, 13, 1451-1463.

- Burton D. L., Beauchamp E. C. (1984), Field techniques using the acetylene blockage of nitrous oxide reduction to measure denitrification, *Canadian Journal of Soil Science*, 64, 555–562.
- Ceccon P., Borin M., Guipponi C. (1993), Nutrients removed by pipe drains in two cropping systems, *European Journal of Agronomy*, 2(3), 223-230.
- Cey E.E., Rudolph D.L., Aravena R., Parkin G. (1999), Role of the riparian zone in controlling the distribution and fate of agricultural nitrogen near a small stream in southern Ontario, *Journal of Contaminant Hydrology*, 37, 45-67.
- Chen N.W., Hong H.S., Zhang L. P. (2008), Wet deposition of atmospheric nitrogen in Jiulong River Watershed, *Huanjing Kexue*, 29 (1), 38-46.
- Chen D.J.Z., MacQuarrie K.T.B. (2004), Numerical simulation of organic carbon, nitrate, and nitrogen isotope behavior during denitrification in a riparian zone, *Journal of hydrology*, 293(1-4), 235-254.
- Cirno C.P., McDonnell J.J. (1997), Linking the hydrologic and biogeochemical controls of nitrogen transport in near-stream zones of temperate-forested catchments: a review, *Journal of hydrology*, 199(1-2), 88-120.
- Clément J.C., Holmes R.M., Peterson B.J., Pinay G. (2003), Isotopic investigation of denitrification in a riparian ecosystem in western France, *Journal of Environmental Quality*, 31, 1025-1037.
- Clément J.C., Pinay G., Marmonier P. (2002), Seasonal Dynamics of Denitrification along Topohydrosequences in three Different Riparian Wetlands, *Journal of Applied Ecology*, 40, 1035-1048.
- Colbourn P., Harper W. (1983), Denitrification in drained and undrained arable clay soil, *European Journal of Soil Science*, 38(3), 531-539.
- Correll D.L. (1997), Buffer zones and water quality protection: general principles, *Buffers Zones: Their Processes and Potential in Water Protection*, Haycock N.E., T.P. Burt, K.W. Goulding, G. Pinay. (Eds), Quest Environment. Hertfordshire, 7-20.
- Cravotta C.A. (1997), Use of Stable Isotopes of Carbon, Nitrogen and Sulfur to Identify Sources of Nitrogen in Surface Waters in the lower Susquehanna River Basin, Pennsylvania, *USGS Report file*, 104 pp.
- Dahm C.N., Grimm N.B., Marmonier P., Valett H.M., Vervier P. (1998), Nutrients dynamics at the interface between surface waters and groundwaters, *Freshwater Biology*, 40, 427-451.
- David M.B., Gentry L.E., Kovacic D.A., Smith K.M. (1997), Nitrogen balance in and export from an agricultural watershed, *Journal of the environmental Quality*, 26(4), 1038-1048.
- Dawson T., Mambelli S., Plamboeck A., Templer P., Tu K. (2002), Stable Isotopes In Plant Ecology, *Annual Reviews*, 33, 507-59.

- Dolezal F., Kvittek T. (2004), The role of recharge zones, discharge zones, springs and tile drainage systems in peneplains of Central European highlands with regard to water quality generation processes, *Physics and Chemistry of the Earth*, 29(11-12), 775-785.
- Doré T., Martin P., Roger-Estrade J. (1998), Eléments pour la conduite des principales grandes cultures et prairies, *Département AGER, Institut National Agronomique Paris-Grignon*, 219 pp.
- Drury C.F., Findlay W.I., Gaynor J.D., McKenney D.J. (1993), Influence of tillage on nitrate losses in surface and tile drainage, *Soil Science Society of America Journal*, 57(3), 797-802.
- Duff J.H., Triska F.J., Oremland R.S. (1984), Denitrification associated with stream periphyton: chambers estimated from undisrupted communities, *Journal of Environmental Quality*, 13(4), 514-518.
- Durand P., Gascuel-Oudoux C., Kao C., Mérot P. (2000), Une typologie hydrologique des petites zones humides ripariennes, *Etude et gestion des sols*, 7(3): 207-218
- Dutriaux M.C. (1980), Essai sur l'origine des nitrates dans les eaux souterraines : application du traçage isotopique naturel de l'azote 15 à l'étude d'un périmètre de drainage en région cultivée (Beauce), *Thèse de l'Université PARIS VI, Spécialité "Biologie Dynamique"*, 195 pp.
- Duxbury, J.M. (1986), Advantages of the acetylene method of measuring denitrification, *Field Measurement of dinitrogen fixation and denitrification*, Hauck R.D. and Weaver R.W. (Eds), Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA, 18, 73-91.
- El-Nasr A.A., Arnold J.G., Feyen J., Berlamont J. (2005), Modelling the hydrology of a catchment using a distributed and a semi-distributed model, *Hydrological Processes*, 19(3), 573-587.
- Ehrlich G.G., Slack K.V. (1969), Uptake and assimilation of nitrogen in microecological systems, *In Microorganic Matter in water*, American Society for Testings and Materials, ASTM STP, 448, 11-23.
- Evans R.D., Bloom A.L., Sukrapanna S.S., Ehleringer J.R. (1996), Nitrogen isotope composition of tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill. cv. T-5) grown under ammonium or nitrate nutrition, *Plant, Cell and Environment*, 19, 1317-1323.
- Ewen J. (1995), Contaminant transport component of the catchment modelling system SHETRAN, *Solute modelling in catchment systems*, Trudgill, S. T. (Eds), John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, Eng., 417-439.
- Faure V. (2007), Mesure et modélisation de la dénitrification dans les sols drainés, *Mémoire de fin d'études*, Ecole Nationale du Génie de l'Eau et de l'Environnement, 86 pp.
- Flipo N. (2005), Modélisation intégrée des transferts d'azote dans les aquifères et les rivières. Application au bassin du Grand Morin, *Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Spécialité "Hydrologie et Hydrogéologie quantitatives"*, 160 pp.

- Fogel M.L., Cifuentes L.A. (1993), Isotope fractionation during primary production, *Organic geochemistry*, Mengel, M.H., Macko, S.A. (eds), New York Plenum Press, 73-98.
- Galloway J. N., Dentener F. J., Capone D. G., Boyer E. W., Howarth R. W., Seitzinger S. P., Asner G. P., Cleveland C. C., Green P. A., Holland E. A., Karl D. M., Michaels A. F., Porter J. H., Townsend A. R., and Vöösmary C. J. (2004), Nitrogen Cycles: Past, Present, and Future, *Biogeochemistry*, 70 (2), 153-226.
- Galloway J.N., Aber J.D., Erisman J.W., Seitzinger S.P., Howarth R.H., Cowling E.B., Cosby B.J. (2003), The nitrogen cascade, *BioScience*, 53, 341–356.
- Garcia-Ruiz R., Pattinson S.N., Whitton B.A. (1998), Denitrification in sediments of the freshwater tidal Yorkshire Ouse, *Sciences of Total Environment*, 210, 321-327.
- Gardner W.R. (1956), Calculation of Capillary Conductivity from Pressure Plate Outflow Data, *Soil Science Society of America Journal*, 20, 317-320.
- Garnier J., Billen G., Coste M. (1995), Seasonal succession of diatoms and chlorophyceae in the drainage network of the River Seine: Observations and modelling, *Limnology and Oceanography*, 40, 750-765.
- Garnier P., Néel C., Aita C., Recous S., Lafolie F., Mary B. (2003), Modelling carbon and nitrogen dynamics in a bare soil with and without straw incorporation, *European Journal of Soil Science*, 55(3), 555-568.
- Garwood E.A., Ryden J.C., Tyson K.C. (1986), Nitrogen losses from drained grassland, *Animal and grassland research Institute Grassland manuring BGS*, 20, 9 pp.
- Gilliam J.W., Skaggs R. W. (1986), Controlled agricultural drainage to maintain water quality, *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*, 112(3), 254-263.
- Gilliam J.W. (1994), Riparian wetlands and water quality, *Journal of Environmental Quality*, 23(5), 896-900.
- Giraud F., Birgand, F. (1995), Measurement and modeling of Nitrogen budget in poorly drained soils, *Department of Biological and agricultural engineering Report, North Carolina State University*, 66 pp.
- Gold A.J., Groffman P.M., Addy K., Kellogg D. Q., Stolt M., Rosenblatt A.E. (2001), Landscape attributes as controls on growth water nitrate removal capacity of riparian zones, *Journal of the American Water Resources Association*, 37(6), 1457–1464.
- Goodale, C.L., Lajtha, K., Nadelhoffer K.J., Boyer E.W., Jaworski R.A. (2002), Forest nitrogen sinks in large eastern US watersheds: estimates from forest inventory and an ecosystem model, *Biogeochemistry*, 57(1), 239-266.
- Goss M.J., Howse K.R., Harris G.L., Colbourn P. (1990), The leaching of nitrate after spring fertilizer application and the influence of tillage, *Fertilization and the Environment*, Leuven University Press, Leuven 1990. Merckx R., Vereecken H., Vlassak K. (Eds), 20-25.

- Green C.T., Puckett L.G., Bohlke J.K., Bekins B.A., Phillips S.P., Kaufman L.J., Denver J.M., Johnson H.M. (2008), Limited occurrence of denitrification in four shallow aquifers in agricultural areas of the United States, *Journal of Environmental Quality*, 37 (3), 994-1009.
- Green W.H., Ampt G.A. (1911), Studies on soil physics: 1., *Journal of Agricultural Science*, 4, 1-24.
- Greenberg A.E., Clesceri L.S., Eaton A.D. (1992), Standard methods for the examination of water and wastewater, *American Public Health Association*, Washington DC.
- Grimaldi C., Chaplot V. (2000), Nitrate depletion during within-stream transport: Effects of exchange processes between streamwater, the hyporheic and riparian zones, *Water, Air, and Soil pollution*, 124 (1-4), 95-112.
- Groffman P. M., Altabet M. A., Bohlke J. K., Butterbach-Bahl K., David M. B., Firestone M. K., Giblin A. E., Kana T. M., Nielsen L. P., Voytek M. A. (2006), Methods for measuring denitrification: diverse approaches to a difficult problem, *Ecological Applications*, 16, 2091-2122.
- Groffman P.M., Howarth G., Gold A.J., Nelson W.M. (1996), Microbial nitrate processing in shallow groundwater in a riparian forest, *Journal of Environmental Quality*, 25, 1309-1316.
- Groffman P.M., Gold A.J., Simmons R.C. (1992), Nitrate dynamics in riparian forests, microbial studies, *Journal of Environmental Quality*, 21(4), 666-671.
- Groffman P.M., Tiedje J.M., Robertson G.P., Christensen S. (1989), Denitrification at different temporal and geographical scales: proximal and distal controls, *International institute for hydraulic and environmental engineering Report, Netherlands*, 174-192.
- Gury M. (1999), BV de Mélarchez, la Gouge et Avenelles, *Carte des sols, Centre de pédologie biologique, CNRS Nancy*.
- Haag D., Kaupenjohann M. (2000), Landscape fate of nitrate fluxes and emissions in Central Europe; A critical review of concepts, data, and models for transport and retention, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 86, 1-21.
- Haan P.K., Skaggs R.W. (2003), Effect of parameter uncertainty on DRAINMOD predictions: II. Nitrogen Loss, *Transactions of the ASAE*, 46(4), 1069-1075.
- Haque S.M.S., Billett M.F., Grayston S., Ord B.G. (1999), Effects of afforestation on ammonification and nitrification rates in former agricultural soils, *Soil Use and Management*, 15 (2), 117-122.
- Hargrove W.L. (1988), Evaluation of ammonia volatilization in the field, *Journal of production Agriculture*, 1(2), 104-111.
- Haverkamp R. (2002), POWER a new approach of watershed Modelling, *Conference Invited by Griffin University*, 6-12 February 2002, Brisbane (Australia).

- Haycock N.E., Pinay G., Walker C. (1993), Nitrogen retention in river corridors: European perspectives, *Journal of Environmental Quality*, 22, 340-346.
- Haycock N.E., Pinay G. (1993), Groundwater nitrate dynamics in grass and poplar vegetated riparian buffer strips during the winter, *Journal of Environmental Quality*, 22, 273-278.
- Haynes R.J. (1986), Mineral nitrogen in the soil plant system, *R.J. Haynes (Eds), Orlando, Florida: Academic Press*, 302 pp.
- Hefting M., Betman B., Karssenberg D., Rebel K., van Riessen M., Spijker M. (2006), Water quality dynamics and hydrology in nitrate loaded riparian zones in Netherlands, *Environmental Pollution*, 139(1), 143-156.
- Hefting M., Clement J.C., Bienkowski P., Dowrick D., Guenat C., Butturini A., Topa S., Pinay G., Verhoeven J.T.A. (2005), The role of vegetation and litter in the nitrogen dynamics of riparian buffer zones in Europe, *Ecological Engineering*, 24(5), 465-482.
- Heichel G.H., Barnes D.K., (1984), Opportunities for meeting crop nitrogen needs from symbiotic nitrogen fixation, *Conference Information: Opportunities for meeting crop nitrogen needs from symbiotic nitrogen fixation*, ASA Special Publication, 46, 49-59.
- Hill A.R. (1996), Nitrate removal in stream riparian zones, *Journal of Environmental Quality*, 25, 743-755.
- Hill A.R. (1993), Nitrogen dynamics of storm runoff in the riparian zone of forested watershed, *Biogeochemistry*, 20, 19-44.
- Hill A.R., Devito K.J., Campagnolo, S., Sanmugadas, K. (2000), Subsurface denitrification in a forest riparian zone: Interactions between hydrology and supplies of nitrate and organic carbon, *Biogeochemistry*, 51, 193-223.
- Högberg P. (1997), Natural abundance in soil-plant systems, *New Phytologist*, 137, 179-203.
- House W.A., Leach D.V., Armitage P.D. (2001), Study of dissolved silicon, and nitrate dynamics in a fresh water stream, *Water Research*, 35 (11), 2749-2757.
- Howard-Williams C., Davies J., Pickmere S. (1982), The Dynamics of growth, the effects of changing area and nitrate uptake by watercress *Nasturtium Officinale* R.Br. in a New Zealand stream, *Journal of Applied Ecology*, 19, 589-601.
- Howarth R.W., Anderson D., Cloern J., Elfring C., Hopkinson C., Lapointe B., Malone T., Marcus N., McGlathery K., Sharpley A., and Walker D. (2000), Nutrient pollution of coastal rivers, bays, and seas, *Ecological Society of America, Issues in Ecology*, 715 pp.
- Howarth R.W., Billen G., Swaney D., Townsend A., Jaworski N., Lajtha K., Downing J.A., Elmgren R., Caraco N., Jordan T., Berendse F., Freney J., Kudryarov V., Murdoch P., Zhu Z.L. (1996), Regional nitrogen budgets and riverine N&P fluxes for

the drainages to the North Atlantic Ocean: Natural and human influences, *Biogeochemistry*, 35, 75-139.

- Hubbard R.K., Sheridan J.M. (1983), Water and Nitrate-Nitrogen losses from a small, upland, coastal-Plain watershed, *Journal of environmental quality*, 12(2), 291-195.
- Hübner H. (1986), Isotope effects of nitrogen in the soil and biosphere, *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry: The Terrestrial Environment*, P. Fritz and J. C. Fontes (Eds), Elsevier science, Amsterdam, 2, 361-425.
- Hutchinson G. L., Guenzi W. D., Livingston G. P. (1993), Soil water controls on aerobic soil emission of gaseous nitrogen oxides, *Soil Biology and Biochemistry*, 25, 1-9.
- Hutson J.L., Wagenet R.J. (1991), Simulating nitrogen dynamics in soils using a deterministic model, *Soil Use and Management*, 7(2), 74-78.
- Isenhardt T.M., Crumpton W.G. (1989), Transformations and loss of nitrate in an agricultural stream, *Journal of Freshwater Ecology*, 5(2), 123-129.
- Jacob T.C., Gilliam J.W. (1985), Riparian Losses of Nitrate from Agricultural Drainage Waters, *Journal of environmental quality*, 14, 472-478.
- Jacobsen O.H., Kjaer J. (2007), Review: Is tile drainage water representative of root zone leaching of pesticides ?, *Pest Management Science*, 63, 417-428.
- Jansson M.R., Anderson R., Berggren H., Leonardson L. (1994), Wetlands and lakes as nitrogen traps, *Ambio*, 23(6), 320-325.
- Jensen K., Sloth N.P., Risgaard-Petersen N., Rysgaard S., Revsbech N.P. (1994), Estimation of nitrification and denitrification from microprofiles of oxygen and nitrate in model sediment systems, *Applied and Environmental Microbiology*, 60(6), 2094-2100.
- Jordan T.E., Weller D.E. (1996), Human contributions to terrestrial nitrogen flux, *Bioscience*, 46(9), 655-664.
- Kao C., Nédelec Y., Zimmer D. (1998), Surface runoff mechanisms and modelling in subsurface drained fields, 7<sup>th</sup> *International Drainage Symposium, Drainage in the 21st century, Food production and the environment*, L.-C. BROWN (Eds), ASAE, Orlando, Florida, USA, 258-266.
- Kaushik N.K., Robinson J.B. (1976), Preliminary observations on nitrogen transport during summer in a small spring-fed Ontario stream, *Hydrobiologia*, 49, 59-63.
- Keeney D.R., DeLuca T.H. (1993), Des Moines River nitrate in relation to watershed agricultural practices, *Journal of the environmental quality*, 22(2), 267-272.
- Kellman L. (2004), Nitrate removal in a first-order stream: Reconciling laboratory and field measurements, *Biogeochemistry*, 71, 89-105.

- Kellman L. (2005), A study of tile drain nitrate - delta N-15 values as a tool for assessing nitrate sources in an agricultural region, *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 71, 131-137.
- Kellman L., Hillaire-Marcel C. (2003), Evaluation of nitrogen isotopes as indicators of nitrogen sources in an agricultural watershed, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 95, 87-102.
- Kellman L., Hillaire-Marcel C. (1998), Nitrate cycling in streams: Using natural abundances of NO<sub>3</sub>-[Delta]N to measure in-situ denitrification, *Biogeochemistry*, 43, 273-292.
- Kendall C. (1998), Tracing nitrogen sources and cycling in catchments, *Isotopes tracers in Catchment Hydrology*, In Kendall C. and J.J McDonnell (eds), Elsevier science, Amsterdam, 519-576.
- Kim B.K.A., Jackman A.P., Triska F.J. (1992), Modelling biotic uptake by periphyton and transient hyporheic storage of nitrate in a natural stream, *Water resources research*, 28(10), 2343-2752.
- Kladvko E.J., Frankenberger J.R., Jaynes D.B., Meek D.W., Jenkinson B.J., Fausey, N.R. (2004), Nitrate leaching to subsurface drains as affected by drain spacing and changes in crop production system, *Journal of Environmental Quality*, 33(5), 1803-1813.
- Kliewer B.A., Gilliam J.W. (1995), Water table management effects on denitrification and nitrous oxide evolution, *Soil Science Society of America Journal*, 59, 1694-1701.
- Knauer N., Mander U. (1989), Untersuchungen über die filterwirkung verschiedener Saumbiotope an Gewässer in Schelswig-Holstein, 1)Mitteilung: Filterung von Stickstoff and Phosphor, *Zeitschrift für Kulturtechnik und Landentwicklung*, 30, 365-376.
- Knisel W.G. (1993), GLEAMS: Groundwater loading effects of agricultural management systems, version 2.10., *UGA-CPESBAED Publication 5. Technical Report. University of Georgia, Coastal Plain Experimental Station, Tifton, GA, USA.*
- Knowles R. (1982), Denitrification in soils, *Advances in agricultural microbiology*, 243-266.
- Korom S.F. (1992), Natural denitrification in the saturated zone – a review, *Water Resources Research*, 28(6), 1657-1668.
- Kunkel R., Bach M., Behrendt H., Wendland F. (2004), Groundwater-borne nitrate intakes into surface waters in Germany, *Water Science and Technology*, 49(3), 11-19.
- Lehmann, M., Sigman, M., Berelson, W. (2004), coupling the <sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N and <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O of nitrate as a constraint on benthic nitrogen cycling, *Marine Chemistry*, 88, 1-4.
- Lesaffre B. (1988), Fonctionnement hydrologique et hydraulique du drainage souterrain des sols temporairement engorgés, *Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, spécialité Mécanique des fluides, Université Pierre et Marie Curie*, 334 pp.



- Letolle R. (1980), Nitrogen-15N in the natural environment, *Handbook of Environmental Isotopes geochemistry*, Fritz, P and Fontes, J.Ch (Eds), Elsevier, New-York, 1, 47-433.
- Likens G.E., Bormann F.H., Pierce R.S, Eaton J.S., Johnson N.M. (1977), Biogeochemistry of a forested Ecosystem, *Springer-Verlag, New-York*, 146 pp.
- Lowrance R., Vellidis G., Hubbard R.K. (1995), Denitrification in a Restored Riparian Forest Wetland, *Journal of Environmental Quality*, 24, 808-815.
- Lowrance R., Smittle D. (1988), Nitrogen cycling in a multiple-crop vegetable production system, *Journal of Environmental Quality*, 17, 158-162.
- Lowrance R., Todd R.L., Fail J.Jr., Hendrickson O. Jr., Leonard N., Asmussen L. (1984), Riparian forests as nutrient filters in agricultural watersheds, *Bioscience*, 34, 374-377.
- Luo J., Tillman R.W., Ball P.R. (1999), Factors regulating denitrification in a soil under pasture, *Soil Biology and Biochemistry*, 31, 913-927.
- Luo J., White R.E., Ball, P.R., Tillman R.W. (1996), Measuring denitrification activity in soils under pasture: Optimizing conditions for the short-term denitrification enzyme assay and effects of soil storage on denitrification activity, *Soil Biology and Biochemistry*, 28, 409-417.
- Macduff, J.H., White R.E. (1984), Net mineralization and nitrification rates in a clay soil measured and predicted in permanent grassland from soil temperature and moisture content, *Plant and Soil*, 86(2), 151-172.
- Machefert S.E., Dise N.B. (2004), Hydrological controls on denitrification in riparian ecosystems, *Hydrology and Earth System Sciences*, 8, 686-695.
- Magner, J.A., Payne, G.A., Steffen, J. (2004), Drainage effects on stream nitrate-N and hydrology in south-central Minnesota (USA), *Environmental Monitoring and Assessment*, 91, 183-198.
- Mariotti A. (1994), Dénitrification in situ dans les eaux souterraines, processus naturels ou provoqués: une revue, *Hydrogéologie*, 3, 43-68.
- Mariotti A. (1986), La dénitrification dans les nappes souterraines, principes et méthodes de son identification: une revue, *Journal of Hydrology*, 88, 1-23.
- Mariotti A. (1984), Natural <sup>15</sup>N abundance measurements and atmospheric nitrogen standard calibration, *Nature*, 311, 251-252.
- Mariotti A. (1983), Atmospheric nitrogen is a reliable standard for natural <sup>15</sup>N abundance measurements, *Nature*, 303, 685-687.
- Mariotti A. (1982), Apport de la géochimie isotopique à la connaissance du cycle de l'azote, *Thèse de l'Université PARIS VI*, 476 pp.

- Mariotti A., Landreau A., Simon B. (1988),  $^{15}\text{N}$  isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: Application to the Chalk aquifer of Northern France, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 549-555.
- Mariotti A., Mariotti F., Champigny M.L., Amargar N., Moyse A. (1982), Nitrogen isotope fractionation associated with nitrate reductase activity and uptake of  $\text{NO}_3^-$  by pearl millet, *Plant Physiology*, 69, 880-884.
- Mariotti A., Germon J. C., Hubert P., Kaiser P., Letolle R., Tardieux A. and Tardieux P. (1981), Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: Some principles; illustration for the denitrification and nitrification processes, *Plant and Soil*, 62(3), 412-430.
- Mariotti A., Pierre D., Vedy J.C., Bruckert S., Guillemot J. (1980), The abundance of natural nitrogen 15 in the organic matter of soils along an altitudinal gradient (Chablais, Haute Savoie, France), *Catena*, 7, 293-300.
- Mariotti A., Letolle R. (1977), Application de l'étude isotopique de l'azote en hydrologie et en hydrogéologie - Analyse des résultats obtenus sur un exemple précis: le bassin de Mélarchez (Seine et Marne, France), *Journal of Hydrology*, 33, 157-172.
- Mayer B., Boyer E.W., Goodale C., Jaworski N.A., Van Breemen N., Howarth R.W., Seitzinger S., Billen G., Lajtha K., Nadelhoffer K., Van Dam D., Hetling L.J., Nosal M., Paustian K. (2002), Sources of nitrate in rivers draining sixteen watersheds in the northeastern U.S.: Isotopic constraints, *Biogeochemistry*, 57-58, 171-197.
- McCutchan J.H., Saunders J.F., Priby A.L., Lewis W.M. Jr (2003), Open-channel estimation of denitrification, *Limnology and Oceanography Methods*, 1, 74-81.
- Meals D.W., Budds L.F. (1994), Lake Champlain non point pollution assessment, *Tech. Report Lake Champlain manag. conference*, 60 pp.
- Mégnién C. (1979), Hydrogéologie du centre du bassin de Paris, Contribution à l'étude de quelques aquifères principaux, *Bureau de Recherches Géologiques et Minières*.
- Mengis M., Schiff S.L., Harris M., English M.C., Aravena R., Elgood R.J., MacLean A. (1999), Multiple geochemical and isotopic approaches for assessing ground water  $\text{NO}_3^-$  elimination in a riparian zone, *Ground Water*, 37(3), 448-457.
- Mitchell J.K., McIsaac G.F., Walker S.E., Hirschi M.C. (2000), Nitrate in river and subsurface drainage flows from an east central Illinois watershed, *Transactions of the ASAE*, 43(2), 337-342.
- Molénat J., (1999), Rôle de la nappe sur les transferts d'eau et de nitrate dans un bassin versant agricole. Etude expérimentale et modélisation, *Thèse de l'Université de Rennes I*, 294 pp.
- Moraghan J.T., Buresh R. (1977), Correction for dissolved nitrous oxide in the nitrogen studies, *Soil Science Society of America Journal*, 41, 1201-1202.

- Myrold D.D., Tiedje J.M. (1985), Establishment of denitrification capacity in soil: effects of carbon, nitrate and moisture, *Soil Biology and Biochemistry*, 17, 819-822.
- Nadelhoffer K.J., Fry B. (1994), Nitrogen isotope studies in forest ecosystems, In K. Lajtha and R.M. Michener (Eds), *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, Blackwell Scientific Publishers, Oxford, 22-44.
- Nash J.E., Sutcliffe J.V. (1970), River flow forecasting through conceptual models, *Journal of Hydrology*, 10 (3), 282-290.
- Nédélec Y. (2005), Interactions en crue entre drainage souterrain et assainissement agricole, *Thèse de l'Ecole Nationale du Génie Rural des Eaux et des Forêt*, 231 pp.
- Ng H.Y.F., Tan C.S., Drury C.F., Gaynor J.D. (2002), Controlled drainage and subirrigation influences tile nitrate loss and corn yields in a sandy loam soil in Southwestern Ontario, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 90(1), 81-88.
- Nicolardot B., Recous S., Mary B. (2001), Simulation of C and N mineralisation during crop residue decomposition: A simple dynamic model based on the C:N ratio of the residues, *Plant and Soil*, 228, 83-103.
- Neitsch S.L., Arnold J.G., Kiniry J.R., Srinivasan R., Williams J.R., (2002), Soil and water Assessment Tool User's manual version 2000. *GSWRL Report 02-02; BRC Report; TR-192, College station, Texas; Texas Water Resources Institute*.
- Nielsen L.P. (1992), Denitrification in sediments determined from nitrogen isotope pairing, *FEMS Microbiol. Ecol.*, 86(4), 357-362.
- Oberlin G. (1981), Influence du drainage et de l'assainissement rural sur l'hydrologie, *CEMAGREF "Informations Techniques*, 285, 45-55.
- Ocampo C.J., Oldham C., Sivapalan M. (2006), Nitrate attenuation in agricultural catchments: Shifting balances between transport and reaction, *Water Resources Research*, 42, W01408, doi:10.1029/2004WR003773
- Oehler F. (2006), Mesure de la dénitrification et modélisation spatialisée des flux d'azote à l'échelle d'un petit bassin versant d'élevage, *Thèse de l'Ecole Nationale Agronomique de Rennes, Spécialité " Science de l'environnement"*, 199 pp.
- Olleros T. (1983), Kinetic isotopoe effects of the enzymatic spilling of arginine and nitrate; A contribution of the explanation of the reaction of the reactions mechanisms, *Diss. Tech. Univ. Munchen-Weihenstephan*, 158 pp.
- Osborne L.L., Kovacic D.A. (1993), Riparian vegetated buffers trips in water quality restoration and stream management, *Freshwater Biology*, 29, 243-258.
- Paris T. (2004), Etude du transfert d'eau et de solutés dans un sol à nappe supreficielledrainée artificiellement, *Thèse de l'Ecole Nationale du Génie Rural des Eaux et des Forêt*, 180 pp.
- Parkin T.B. (1990), Characterizing the variability of soil denitrification, *Denitrification in Soils and Sediments*, 213-228.

- Parkin T.B., Kaspar H.F., Sexstone A.J., Tiedje J.M. (1984), A gas-flow soil core method to measure field denitrification rates, *Soil Biology and Biochemistry*, 16, 323-330.
- Parsons L.L., Murray R.E., Smith M.S. (1991), Soil denitrification dynamics - spatial and temporal variations of enzyme-activity, populations, and nitrogen gas loss, *Soil Science Society of America Journal*, 55, 90-95.
- Pauwels H., Foucher J.C., Kloppmann W. (2000), Denitrification and mixing in a schist aquifer: influence on water chemistry and isotopes, *Chemical geology*, 168 (3-4), 307-324.
- Pecqueur S. (1997), La dynamique fluviale dans le bassin versant du Grand Morin : l'exemple de l'Orgeval près de Coulommiers, *Mémoire de maîtrise de géographie physique. Université de Paris I*, 163 pp.
- Peterjohn W.T., Correll D.L. (1984), Nutrient dynamics in an agricultural watershed: Observations on the role of a riparian forest, *Ecology*, 65, 1466-1475.
- Pinay G., Ruffinoni C., Fabre A. (1995), Nitrogen cycling in 2 riparian forest soils under different geomorphic conditions, *Biogeochemistry*, 30(1), 9-29.
- Pinay G., Roques L., Fabre A., (1993), Spatial and temporal patterns of denitrification in a riparian forest, *Journal of applied Ecology*, 30, 581-591.
- Puckett L.J., Cowdery T.K. (2002), Transport and fate of nitrate in a glacial outwash aquifer in relation to ground water age, land use practices, and redox processes, *Journal of environmental quality*, 31(3), 782-796.
- Rabalais N.N. (2002), Nitrogen in aquatic ecosystems, *Ambio*, 31,102–112.
- Reyes M.R., Bengston R.L., Fouss J.L. (1994), GLEAMS-WT Hydrology submodel modified to include subsurface drainage, *Transactions of the ASAE*, 37(4), 1115-1120.
- Riffard M., Tournebize J., Andréassian V., Ansart P., Chaumont C., Derlet N., Kao C., Ridet D. (2002), Sources et puits d'eau et de polluants sur des bassins versants élémentaires, *Rapport Cemagref, Programme PIREN-SEINE*, 28 pp.
- Ro, C.U., Tang, A.J.S., Chan, W.H. (1988), Wet and dry deposition of sulfur and nitrogen-compounds in Ontario, *Atmospheric environment*, 22(12), 2763-2772.
- Robinson, M. et D. W. Rycroft. (1999). "The impact of drainage on streamflow.", *Agricultural drainage*, R. W. Skaggs et J. Van Schilfgaarde, eds., American Society of Agronomy, Inc.
- Rödelisperger M. (1989), Natural denitrification processes in the aquifer, *Contaminant transport in groundwater, Balkema, Rotterdam*.
- Rolland M.-N., Gabrielle B., Laville P., Serça D., Cortinovic J., Larmanou E., Lehuger S., Cellier P. (2008), Modeling of nitric oxide emissions from temperate agricultural soils, *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 80(1), 75-93.

- Roque J. (2003), Référentiel régional pédologique de l'Ile de France à 1/250 000, *Régions naturelles, pédopaysages et sols*, INRA, 239 pp.
- Ruelland D., Silvestre M., Thieu V., Billen G. (2007), Applicatif SENEQUE 3.4, notice d'utilisation, *Rapport Sisyphe, Programme PIREN-Seine*, 48 pp.
- Ruelland D., Billen G. (2003), Seneque 3, un logiciel SIG de modélisation prospective de la qualité des eaux de surface, *Rapport d'activité 2002 du programme PIREN Seine*, 10 pp.
- Ruser R., Flessa H., Russow R., Schmidt G., Buegger F., Munch J.C. (2006), Emission of N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> from soil fertilized with nitrate: Effect of compaction, soil moisture and rewetting, *Soil Biology and Biochemistry*, 38, 263-274.
- Ryden J. C. (1986), Denitrification loss from a grassland soil in the field receiving different rates of nitrogen as ammonium nitrate, *Journal of Soil Sciences*, 34, 355-365.
- Ryden J.C., Skinner J.H., Nixon D.J. (1987), Soil core incubation system for the field measurement of denitrification using acetylene-inhibition, *Soil Biology and Biochemistry*, 19, 753-757.
- Scholefield D., Hawkins J.M.B., Jackson S.M. (1997a), Use of a flowing helium atmosphere incubation, technique to measure the effects of denitrification controls applied to intact cores of a clay soil, *Soil Biology and Biochemistry*, 29, 1337-1344.
- Scholefield D., Hawkins J.M.B., Jackson S.M. (1997b), Development of a helium atmosphere soil incubation technique for direct measurement of nitrous oxide and dinitrogen fluxes during denitrification, *Soil Biology and Biochemistry*, 29, 1345-1352.
- Scholefield D., Tyson K.C., Garwood E.A., Armstrong A.C., Hawkins J., Stone A.C. (1993), Nitrate leaching from grazed grassland lysimeters: effects of fertilizer input, field drainage, age of sward and patterns of weather, *Journal of Soil Science*, 44, 601-613.
- Sebilo M. (2003), Utilisation du traçage isotopique naturel pour caractériser et quantifier les processus de nitrification et de dénitrification à l'échelle du réseau hydrographique de la Seine, *Thèse de l'Université PARIS VI*, 123 pp.
- Sebilo M., Billen G., Grably M., Mariotti A. (2006), Assessing nitrification and denitrification in the Seine river and estuary using chemical and isotopic techniques, *Ecosystems*, 9(4), 564-577.
- Sebilo M., Mayer B., Grably M., Billiou D., Mariotti A. (2004), The use of the ammonium diffusion method for measurements: comparison with others techniques, *Environmental Chemistry*, 1(2), 99-103.
- Sebilo M., Billen G., Grably M., Mariotti A. (2003), Isotopic composition of nitrate-nitrogen as a marker of riparian and benthic denitrification at the scale of the whole Seine River system, *Biogeochemistry*, 63, 35-51.

- Sebilo M., Billen G., Grably M., Bleuse N., Bardoux G., Mariotti A. (2001), Caractérisation des processus de dénitrification riparienne à l'échelle d'un bassin versant: Cas du grand Morin, *Rapport d'activité Programme du PIREN-Seine*, 8 pp.
- Seitzinger S.P. (1988), Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems: ecological and geochemical significance, *Limnology and Oceanography*, 33(4), 702-724.
- Seitzinger S.P., Styles R.V., Boyer E.W., Alexander R.B., Billen G., Howarth R.W., Mayer B., Van Breemen N. (2002), Nitrogen retention in rivers: model development and application to watersheds in the northeastern USA, *Biogeochemistry*, 57, 199-237.
- Shearer G., Kohl D.H. (1986), N<sub>2</sub>-fixation in field settings: estimations based on natural abundance, *Australian Journal of Plant Physiology*, 13, 699-757.
- Shearer G., Kohl D.H. (1978), The Nitrogen-15 abundance in a wide variety of soils, *Soil Science Society of America Journal*, 42, 899-902.
- Shi W., Norton J.M. (2000), Microbial control of nitrate concentrations in an agricultural soil treated with dairy waste compost or ammonium fertilizer, *Soil Biology and Biochemistry*, 32(10), 1453-1457.
- Shultz M., Kozerski H.P., Plunkte T., Rinke K. (2003), The influence of macrophytes on sedimentation and nutrient retention in the lower River Spree (Germany), *Water Resources*, 37, 569-578.
- Skaggs R.W. (1980), DRAINMOD Reference Report, Methods for design and evaluation of drainage water Management Systems for Soils with High Water Table, *United States Department of Agriculture, North Carolina State University, Raleigh, North Carolina*.
- Skaggs, R.W., Chescheir G.M. (2003), Effects of subsurface draindepth on nitrogen losses from drained lands, *Transactions of the ASAE*, 46(2), 237-244.
- Skaggs, R.W., Brevé M.A., Gilliam J.W., (1994), Hydrologic and Water-Quality Impacts of Agricultural Drainage, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 24, 1-32.
- Skaggs R.W., Gilliam J.W. (1981), Effect of drainage system design and operation on nitrate transport, *Transactions of the ASAE*, 24, 929-934.
- Skaggs R. W., Gilliam J.W., Sheets T.J., Barnes J.S., (1980), Effect of agricultural land development on drainage waters in the North Carolina Tidewater Region, *Water Resources Research Institute, Report N°159, University of North Carolina, Raleigh, North Carolina*.
- Simmons R.C., Gold A.J., Groffman M. (1992), Nitrate dynamics in riparian forests: Groundwater studies, *Journal of Environmental Quality*, 21, 659-665.
- Singh P., Kanwar R.S. (1995a), Modification of RZWQZ for simulating subsurface Drainage by adding a tile flow component, *Transactions of the ASAE*, 38(2), 489-498.

- Singh P., Kanwar R.S. (1995b), Simulating NO<sub>3</sub>-N transport to subsurface drain flows as affected by tillage under continuous corn using modified RZWQM, *Transactions of the ASAE*, 38(2), 499-506.
- Smil V. (1999), Nitrogen in crop production: An account of global flows, *Global biogeochemical cycles*, 13(2), 647-662.
- Soltner D. (2005), Les grandes productions végétales - Céréales-Plantes sarclées-Prairies, *Phytotechnie spéciale, Sciences Techniques Agricoles (Eds)*, 471 pp.
- Sorensen J., Jorgensen T., Brandt S. (1988), Denitrification in stream epilithon: seasonal variation in Gaelbeck and Rabis Baek, Denmark, *FEMS Microbiology Ecology*, 53, 345-354.
- Spalding R.F., Parrott J.D. (1994), Shallow groundwater denitrification, *Science of the total environment*, 141, 17-25.
- Spalding R.F., Exner M.E. (1993), Occurrence of nitrate in Groundwater - A review, *Journal of environmental quality*, 22(3), 349-402.
- Spruill T.B. (2004), Effectiveness of riparian buffers in controlling ground-water discharge of nitrate to streams in selected hydrogeologic settings of the North Carolina Coastal Plain, *Water science and technology*, 49(3), 63-70.
- Stanford G., Dzienia S., Vander R. A. (1975), Effect of temperature on denitrification rate in soils, *Soil Science Society of America Proceedings*, 39, 867-870.
- Stevens, R.J., Laughlin R.J. (1998), Measurement of nitrous oxide and di-nitrogen emissions from agricultural soils, *Nutrient cycling in agroecosystems*, 52, 131-139.
- Stevenson F.J., (1986), Cycles of Soil, Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulphur, Micronutrients, *John Wiley & Sons*, New York.
- Strahler A.N. (1957), Quantitative analysis of watershed geomorphology, *Transactions American Geophysical Union*, 38, 913-920.
- Stumm W., Morgan J.J. (1981), Aquatic Chemistry, *Wiley, New York*.
- Stutter M.I., Langan S.J., Cooper R.J. (2008), Spatial and temporal dynamics of stream water particulate and dissolved N, P and C forms along a catchment transect, NE Scotland, *Journal of hydrology*, 350 (3-4), 187-202.
- Svendsen H., Hansen, S., Jensen, H.E. (1995), Simulation of crop production, water and nitrogen balances in two German agro-ecosystems using the DAISY model, *Ecological Modelling*, 81(1-3), 197-212.
- Svendsen L.M., Kronvang B. (1993), Retention of nitrogen and phosphorus in a Danish lowland river system: implications for the export from the watershed, *Hydrobiologia*, 251, 123-135.
- Thomas D.L., Hunt P.G., Gilliam J.W. (1992), Water-table management for water quality improvement, *Journal of soil water conservation*, 47(1), 65-70.

- Thorp, K.R., Jaynes, D.B., Malone, R.W. (2008), Simulating the long-term performance of drainage water management across the midwestern United States, *Transactions of the ASABE*, 51(3), 962-976.
- Thouvenot M., Billen G., Garnier J. (2006), Modelling benthic denitrification fluxes over a whole drainage network, *Man and River Systems, Interactions among rivers, their watersheds, and the sociosystem, International Symposium, Paris, December 4-6 2006*.
- Tiedje J.M., Simkins S., Groffman P.M. (1989), Perspectives on measurement of denitrification in the field including recommended protocols for acetylene based methods, *Ecology of arable land*, 217-240.
- Tiemeyer B., Kahle P., Lennartz B. (2006), Nutrient losses from artificially drained catchments in North-Eastern Germany at different scales, *Agricultural Water Management*, 85, 47-57.
- Tomer M.D., Meek D.W., Jaynes D.B., Hatfield J.L. (2003), Evaluation of nitrate nitrogen fluxes from a tile-drained watershed in central Iowa, *Journal of Environmental Quality*, 32, 642-653.
- Tournebize J., Kao C., Nikolic N., Zimmer D. (2004), Adaptation of the STICS model to subsurface drained soils, *Agronomie*, 24(6-7), 305-314.
- Tesoriero A.J., Spruill T.B., Mew Jr. H.E., Farrell K.M., Harden S.L. (2005), Nitrogen transport and transformations in a coastal plain watershed: Influence of geomorphology on flow path and residence times, *Water Resources Research*, 41, 1-5.
- Tesoriero A.J., Liebscher H., Cox S.E. (2000), Mechanism and rate of denitrification in an agricultural watershed: Electron and mass balance along groundwater flow paths, *Water Resources Research*, 36(6), 1545-1559.
- Triska F.J., Kennedy V.C., Avanzino R.J., Zellweger G.W., Bencala K.E. (1989), Retention and transport of nutrients in a third-order stream of northwestern California: channel processes, *Ecology*, 70(6), 1877-1892.
- Ullah S., Faulkner S.P. (2006), Denitrification potential of different land-use types in an agricultural watershed, lower Mississippi valley, *Ecological Engineering*, 28, 131-140.
- USDA-ARS, 1992, Root Zone Water Quality Model (RZWQM), *V.1.0. Tech. Doc. GPSR Tech. Rep. N°2, USDA-ARS Great Plain Systems Research Unit, Fort Collins, Colorado*.
- Van Breemen N., Boyer E.W., Goodale C.L., Jaworski N.A., Paustian K., Seitzinger S.P., Lajtha K., Mayer B., van Dam D., Howarth R.W., Nadelhoffer K.J., Eve M., Billen G. (2002), Where did all the nitrogen go? Fate of nitrogen inputs to large watersheds in the northeastern U.S.A., *Biogeochemistry*, 57/58, 267-293.
- Vidon P.G. F., Hill A.R. (2004), Landscape controls on nitrate removal in stream riparian zones, *Water Resources Research*, 40, W03201, doi:10.1029/2003WR002473



- Vitousek P.M., Aber J.D., Howarth R.W., Likens G.E., Matson P.A., Schindler D.W., Schlesinger W.H., and Tilman D.G. (1997), Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences, *Ecological Applications*, 7, 737-750.
- Vitousek P.M., Reiners W.A. (1975), Ecosystems succession and nutrient retention: a hypothesis, *Biosciences*, 25, 376-381.
- Voerkelius S., Schmidt H.L. (1990), Natural oxygen and nitrogen isotope abundance of compounds involved in denitrification, *Mitteilungen der Deut. Bodenkundlichen Gessellschaft*, 60, 364-366.
- Vought L.B.M., Pinay G., Fuglsang A., Ruffinoni C. (1995), Structure and function of buffer strips from a water quality perspective in agricultural landscapes, *Landscape and Urban Planning*, 31, 323-331.
- Vought L.B.M., Dahl J., Pedersen C.L., Lacoursiere J.O. (1994), Nutrient Retention in Riparian Ecotones, *Ambio*, 23, 342-348.
- Warland J.S., Thurtel G.W. (2000), A micrometeorological method for in situ denitrification measurements using acetylene inhibition, *Agricultural and Forest Meteorology*, 103(4), 387-391.
- Weier K.L., Doran J.W., Power J.F., Walters D.T. (1993), Denitrification and dinitrogen/nitrous oxide ratio as affected by soil water, available carbon, and nitrate, *Soil Science Society of America Journal*, 57, 66-72.
- Well R., Augustin J., Meyer K., Myrold D.D. (2003), Comparison of field and laboratory measurement of denitrification and N<sub>2</sub>O production in the saturated zone of hydromorphic soils, *Soil Biology and Biochemistry*, 35, 783-799.
- Wriedt G. (2004), Modeling nitrogen transport and turnover during soil and groundwater passage in a small lowland catchment of Northern Germany, *Thèse Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Universität Potsdam*.
- Wu L., McGechan M.B. (1998), A Review of Carbon and Nitrogen Processes in Four Soil Nitrogen Dynamics Models, *Journal of Agricultural Engineering Research*, 69(4), 279-305.
- Yoneyama T., Matsumaru T., Usui K., Engelaar W.M.H.G. (2001), Discrimination of nitrogen isotopes during absorption of ammonium and nitrate at different nitrogen concentrations by rice (*oryza sativa* L.) plants, *Plant, Cell and Environment*, 24, 133-139.
- Yoshikawa N., Shiozawa S. (2008), Nitrogen budget and gaseous nitrogen loss in a tropical agricultural watershed, *Biogeochemistry*, 87, 1-15.
- Yoshinari T., Knowles R. (1976), Acetylene inhibition of nitrous oxide reduction by denitrifying bacteria, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 69, 705-710.
- Youssef M.A., Skaggs R.W., Chescheir G.M., Gilliam J.W. (2005), The nitrogen simulation model, DRAINMOD-N II, *Transactions of the ASAE*; 48(2), 611-628.

- Zhu Z.L. (1997), Nitrogen balance and cycling in agro ecosystems in China, *Nitrogen in soils of China*, 323-338.
- Zhu J.G., Liu G., Han Y., Zhang Y.L., Xing G.X. (2003), Nitrate distribution and denitrification in the saturated zone of paddy field under rice/wheat rotation. *Chemosphere*, 50, 725-73.



# ANNEXES



ANNEXE 1  
CALCUL DU TAUX DE DENITRIFICATION

L'analyse chromatographique nous donne une concentration de  $N_2O$  en ppm. Pour établir le taux de dénitrification équivalent, on procède de la manière qui suit.

### Nombre de moles

En faisant l'hypothèse des gaz parfaits pour le  $N_2O$ , le nombre de moles sous forme gazeuse est établi par la formule :

$$n_g = \frac{V_{N_2O_g} \times P}{RT} \quad (A1-1)$$

où  $V_{N_2O_g} = \frac{V_{ciel\ gazeux} (cm^3) \times N_2O}{1000}$  est le volume de  $N_2O$  en  $\mu L$ , correspondant à la concentration  $N_2O$  (en ppm).

Mais une part de  $N_2O$  se trouve également sous forme dissoute dans l'eau du sol. Ce volume est établi en multipliant la concentration dans la phase gazeuse par les coefficients de Bunsen, qui représentent la solubilité du  $N_2O$  exprimée en  $cm^3$  de  $N_2O$  par  $cm^3$  d'eau, et en multipliant par la teneur en eau du sol (Moraghan & Buresh 1977).

$$V_{N_2O_d} = \frac{N_2O \times (V_{eau\ sol} + V_{eau\ ajoutée}) \times b}{1000} \quad (A1-2)$$

où  $V_{N_2O_d}$  est en  $\mu L$ ,  $N_2O$  en ppm,  $V_{eau}$  en  $cm^3$ , et b représente le coefficient de Bunsen. Celui-ci est fonction de la température.

Le nombre de moles de  $N_2O$  dissous se détermine ensuite avec la formule des gaz parfaits :

$$n_d = \frac{V_{N_2O_d} \times P}{RT} \quad (A1-3)$$

On a donc le nombre total de moles N :  $N = n_g + n_d$

A chaque prélèvement, le nombre de moles de  $N_2O$  à l'instant t est déterminé. On obtient à la fin une courbe d'évolution du  $N_2O$  en fonction du temps. C'est à partir de cette courbe que l'on détermine le taux de dénitrification.

### Taux de dénitrification

Le taux de dénitrification est calculé en prenant la pente la plus forte de la courbe. Un taux de dénitrification ne s'exprime pas par un simple taux de production de  $N_2O$ , mais doit être converti en pertes de  $N-NO_3^-$ . Généralement, on trouve deux unités :

soit par unité de surface (kg de N-NO<sub>3</sub>/ha/j),

$$\Gamma_{den} = \frac{A_{N_2O} \cdot 24 \cdot (28 \cdot 10^{-3})}{\left(\frac{d^2}{4} \pi \cdot 10^{-4}\right) \cdot L} \quad (A1-4)$$

où  $d$  est le diamètre de la carotte de sol (m) et  $10^{-4}$  permet de passer la surface en hectares,  $L$  la longueur de la carotte de sol (m). Le terme 24 sert à passer d'une base horaire à une base journalière, et le terme 28 à l'équivalent N-NO<sub>3</sub> ( $10^{-3}$  pour obtenir des kg).

soit par unité de poids (µg de N-NO<sub>3</sub>/g de sol sec/j).

$$\Gamma_{den} = \frac{A_{N_2O} \cdot 24 \cdot (28 \cdot 10^6)}{W} \quad (A1-5)$$

où  $W$  est le poids du sol sec mis en jeu dans l'expérience (g) et  $A_{N_2O}$  est le taux maximal de production de N<sub>2</sub>O (en mol/h).

On peut ensuite retrouver l'unité précédente en utilisant la densité apparente  $d_a$  (g/cm<sup>3</sup>).

$$\Gamma_{den} (kg \text{ N} - NO_3 / ha / j) = \frac{A_{N_2O} \cdot 24 \cdot (28 \cdot 10^6)}{W} \cdot \frac{d_a}{10} \quad (A1-6)$$

Par réaliser ces calculs, des mesures complémentaires ont été nécessaires : la mesure de la teneur en eau, de la densité apparente et du poids de sol sec mis en jeu (Figure A1-1).

Séchage à l'étuve pour obtenir le poids sec et par différence de poids avec l'état initial, la teneur en eau du sol

Cylindre pour mesurer la densité apparente et son contenu sur la balance



Figure A1-1 : Mesure de la teneur en eau, de la densité apparente et du poids de sol sec





ANNEXE 2  
DETERMINATION DE LA COURBE DE  
RETENTION EN EAU DU PROFIL DE SOL

# 1. METHODOLOGIE

1<sup>ère</sup> étape : prélèvements des échantillons à la tarière sur le terrain (mars 2006)

Les prélèvements ont été réalisés au niveau de trois parcelles de Goins dont deux disposées en amont et aval dans les trois horizons de sol suivants : 10-15 ; 50-55 ; 80-85 cm. 2 répliquats ont été échantillonnés pour chaque site.

Les échantillons sont disposés dans des cylindres de 8 cm de diamètre et 4 cm de rayon pour transport et conservation au laboratoire.

Remarque : Les termes d'amont, aval et milieu utilisés pour désigner les parcelles sont liés à la topographie du site : la parcelle en amont se situe près de l'exutoire à un niveau relativement plus bas par rapport aux deux autres.

2<sup>ème</sup> étape : mise à saturation des échantillons

Une membrane avec des pores de 0,22  $\mu\text{m}$  de diamètre est maintenue à la base du cylindre contenant chaque échantillon à l'aide de silicone étanche. La mise à saturation s'effectue avec de l'eau désoxygénée en trois paliers correspondant chacun au tiers de la hauteur du cylindre.

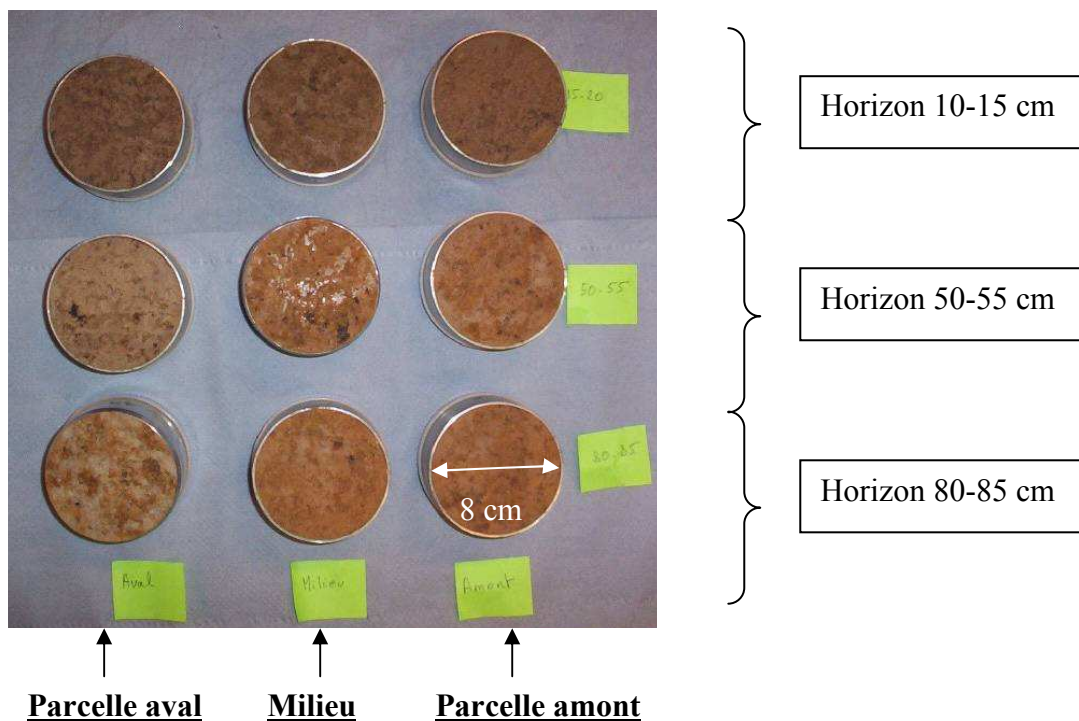


Figure A2-1 : Echantillons du sol de Goins prélevés le 29 mars 2006

L'échantillon saturé est placé sur une plaque poreuse et est soumis à sa base à une tension hydrique. L'abaissement du niveau d'eau conduit à une succion au niveau de la plaque et à un drainage

progressif de l'échantillon. Les manipulations sont réalisées par palier de 3 à 4 jours afin d'atteindre des positions d'équilibre.

La teneur en eau  $\theta$  est obtenue par comparaison entre la masse de l'échantillon après équilibre pour un potentiel donné et la masse d'échantillon sec obtenue par étuvage pendant 24 h à 105 °C à la fin des expériences.

## 2. COURBES DE RETENTION MESUREES

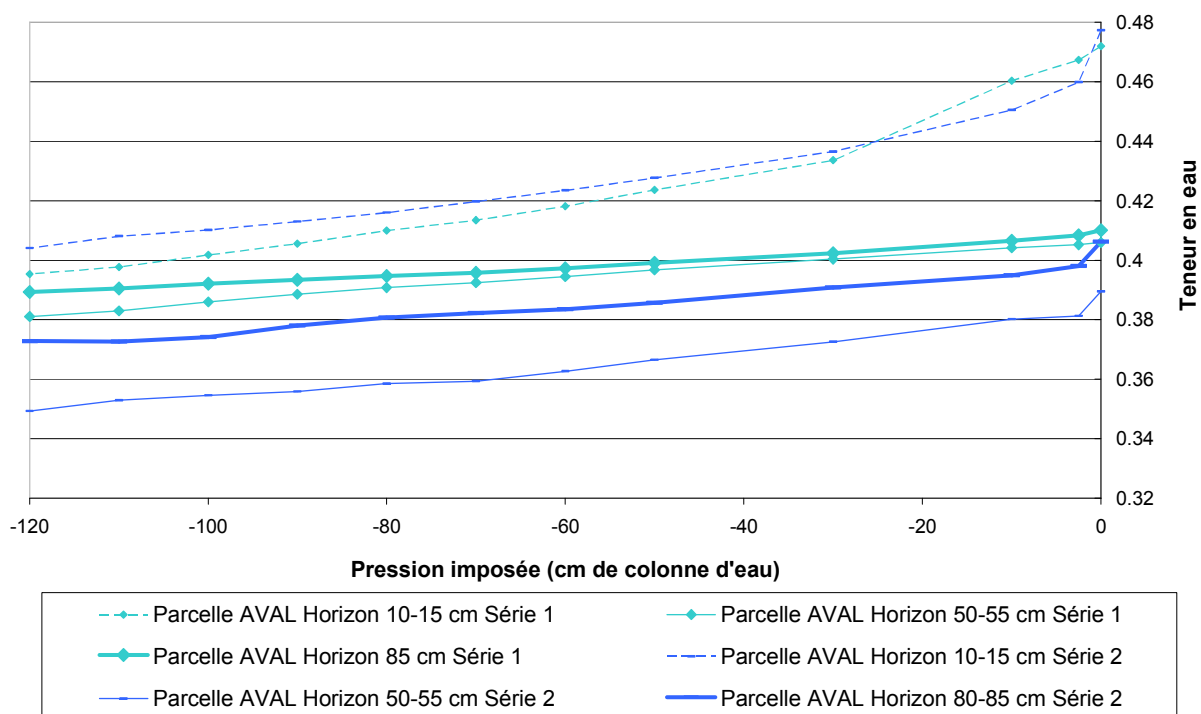


Figure A2-2 : Courbe de rétention pour les 2 séries d'échantillons (Parcelle AVAL).

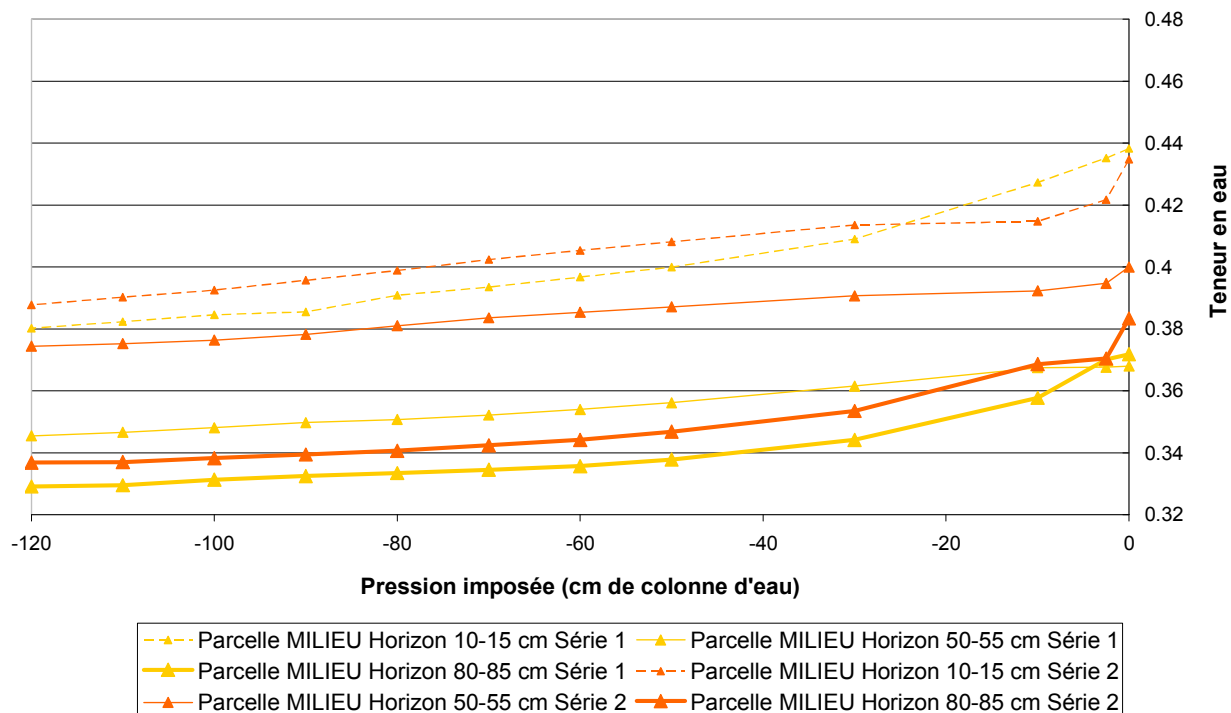


Figure A2-3 : Courbe de rétention pour les 2 séries d'échantillons (Parcelle Milieu)

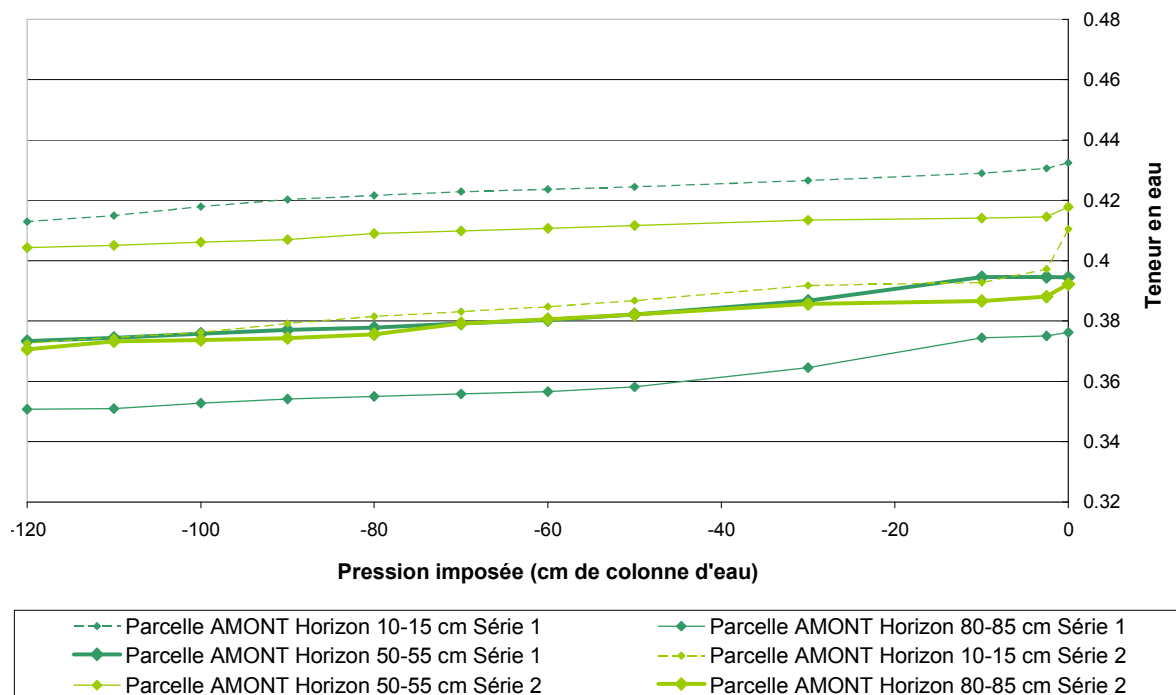


Figure A2-4 : Courbe de rétention pour les 2 séries d'échantillons (Parcelle AMONT)

Seule la parcelle du milieu présente une diminution progressive de teneur en eau des horizons 10-15 cm jusqu'à 80-80 cm. La teneur en eau du sol en fonction de la pression exercée par l'eau de cette parcelle à 50-55 cm de la surface est intermédiaire et sera utilisée comme paramètres d'entrée du modèle.

ANNEXE 3  
PROFONDEURS RACINAIRES DES  
CULTURES UTILISEES DANS  
DRAINMOD-N II

Les profondeurs racinaires prises en compte dans DRAINMOD sont présentées dans le Tableau A3-1.

**Tableau A3-1 : Profondeurs racinaires prises en compte dans les simulations**

Blé		Maïs		Féveroles		Orge					
Mois	Jour	Prof. racinaire (cm)	Mois	Jour	Prof. racinaire (cm)	Mois	Jour	Prof. racinaire (cm)	Mois	Jour	Prof. racinaire (cm)
1	1	13,6	4	15	3	6	21	3	3	13	0
1	6	13,6	5	3	4	7	11	10	3	14	4
1	16	14,5	5	16	15	7	26	20	3	31	12,7
2	15	20	5	31	25	8	2	25	4	12	25,8
3	9	23,6	6	14	30	10	4	25	4	26	38,2
3	27	41,8	7	10	30	11	15	10	5	9	53,1
4	28	54,5	8	19	20	11	16	3	5	23	74,8
5	16	58	9	9	10				6	14	76,4
6	4	61,8	9	10	3				7	6	76,4
7	15	64,9							7	7	0
7	22	71							7	14	0
8	1	71									
8	2	0,1									
8	15	0,1									
8	16	0,1									
9	15	0,1									
9	30	0,1									
10	28	3,6									
11	17	7,3									
12	27	12,7									
12	31	12,7									

Le fonctionnement de Drainmod s'effectuant à la parcelle, les simulations sont réalisées à cette échelle pour chaque type de culture. Le changement d'échelle s'effectue en affectant au débit de sortie un pourcentage de la surface cultivée correspondant à la part de la culture sur le groupement. La somme de ces débits pondérés est comparée aux valeurs mesurées. Pour cela, il est nécessaire de pouvoir estimer le pourcentage moyen que représente chaque culture sur le groupement de parcelles. Les rotations des cultures des années 2002-2005, années de recensement des cultures sur le bassin versant, sont présentées dans le Tableau A3-2.

**Tableau A3-2 : Rotations des cultures du groupement de Goins (2002-2005)**

% de la surface cultivée							
<u>2002</u>		<u>2003</u>		<u>2004</u>		<u>2005</u>	
Blé	0.49	Blé	0.49	Blé	0.47	Blé	0.67
Féveroles	0.20	Maïs	0.22	Maïs	0.14	Maïs	0.12
Maïs	0.19	Lin	0.11	Lin	0.12	Orge	0.12
Orge	0.10	Orge	0.08	Orge	0.09	Jachère	0.05
Escourgeon	0.02	Féveroles	0.07	Féveroles	0.09	Féveroles	0.04
		Colza	0.03	Betteraves	0.05		
				Colza	0.03		
				Pâturage	0.01		

A partir de ces rotations de cultures, il a été admis de façon simplifiée que le blé représente environ 50% de la surface, le maïs 20% et enfin les féveroles et l'orge 10%. Les autres cultures ont été négligées. La pondération des débits drainés obtenus pour chaque culture permet d'obtenir par somme un débit à l'exutoire représentatif de la répartition des différentes cultures présentes sur le groupement selon l'expression suivante :

$$Débit_{groupement} = x_b \cdot Débit_{blé} + x_m \cdot Débit_{maïs} + x_f \cdot Débit_{féveroles} + x_o \cdot Débit_{orge} \quad (A3-1)$$

où  $x_b$ ,  $x_m$ ,  $x_f$  et  $x_o$  sont les part respectives de chaque culture sur la surface totale.





ANNEXE 4  
CALAGE DU MODULE HYDROLOGIQUE  
DE DRAINMOD-N II

Les écarts entre la simulation initiale et les mesures au début de la saison de drainage peuvent être dus aux causes suivantes :

La conductivité hydraulique de la couche sous-jacente aux drains est élevée et accentue l'écoulement rapide de l'eau au niveau des drains.

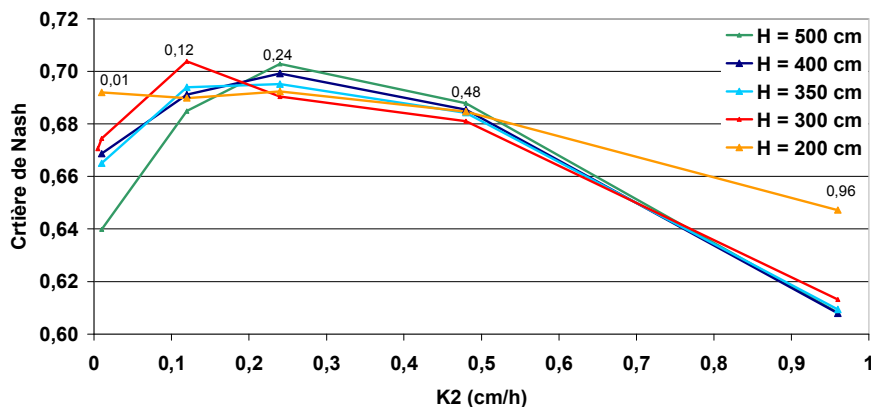
La profondeur de la couche imperméable considérée dans le modèle n'étant pas suffisante, la nappe s'élève plus rapidement et produit un débit drainé élevé.

L'effet de la conductivité hydraulique de la couche sous-jacente aux drains ainsi que celui de la profondeur de la couche imperméable ont été testés (Tableau A4-1).

**Tableau A4-1 : Définition des simulations avec variation de  $K_2$ .**

Profondeur couche imperméable H (cm)	Conductivité hydraulique $K_2$ couche 2 (cm/h)
400; 350; 300; 200; 105	0.96
400; 350; 300; 200; 105	0.48
400; 350; 300; 200; 105	0.24
400; 350; 300; 200; 105	0.12
400; 350; 300; 200; 105	0.01

Le critère de Nash en fonction de la conductivité hydraulique  $K_2$  est présenté dans la Figure A4-1 pour l'ensemble des profondeurs de couche imperméable prise en compte.



**Figure A4-1 : Evolution du critère de Nash en fonction de H et  $K_2$  (01/09/2000-30/06/2004; sol Goins)**

ANNEXE 5  
CALCUL DES PARAMETRES  
D'INFILTRATION PROFONDE DE  
DRAINMOD-N II

L'ajustement des courbes simulées et mesurées est réalisé en calculant le débit équivalent à cette différence de pente, puis, pour déterminer les 3 paramètres nécessaires au modèle, en considérant la loi de Darcy entre deux points de part et d'autre de l'imperméable. Le modèle calcule des pertes en profondeur avec l'équation de Darcy au moyen des trois paramètres suivants : l'épaisseur de la couche imperméable  $d_v$ , sa conductivité hydraulique verticale  $K$  et la charge de l'aquifère sous-jacent  $h_v$  (Figure A5-1).

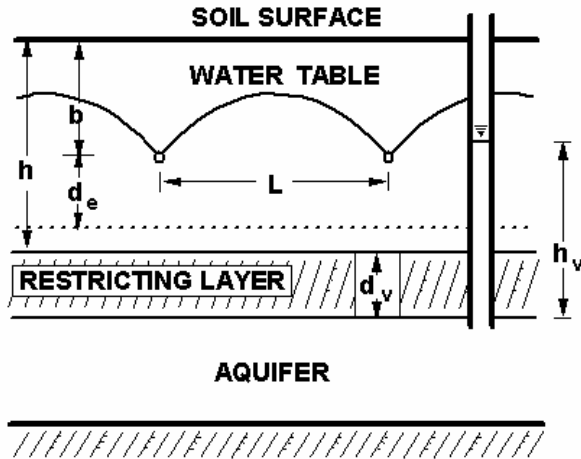


Figure A5-1 : Schéma des paramètres de l'infiltration profonde

La base du calcul s'effectue par détermination de la différence de pentes simulée et mesurée correspondant à la saison de drainage et ceci pour chaque saison de drainage (Figure A5-2). Les débits d'infiltration sont calculés de la façon suivante :

$$Pente_m = \frac{dV_m}{dP} \text{ et } Pente_s = \frac{dV_s}{dP} \quad (A5-1)$$

$$\Leftrightarrow dV_s - dV_m = (Pente_s - Pente_m) \cdot dP$$

$$\Rightarrow Q = \frac{(Pente_s - Pente_m) \cdot dP}{dt} \quad (A5-2)$$

Les pentes des courbes sont représentées sur la figure suivante :  $Pente_s = 0.7773$  et  $Pente_m = 0.6758$

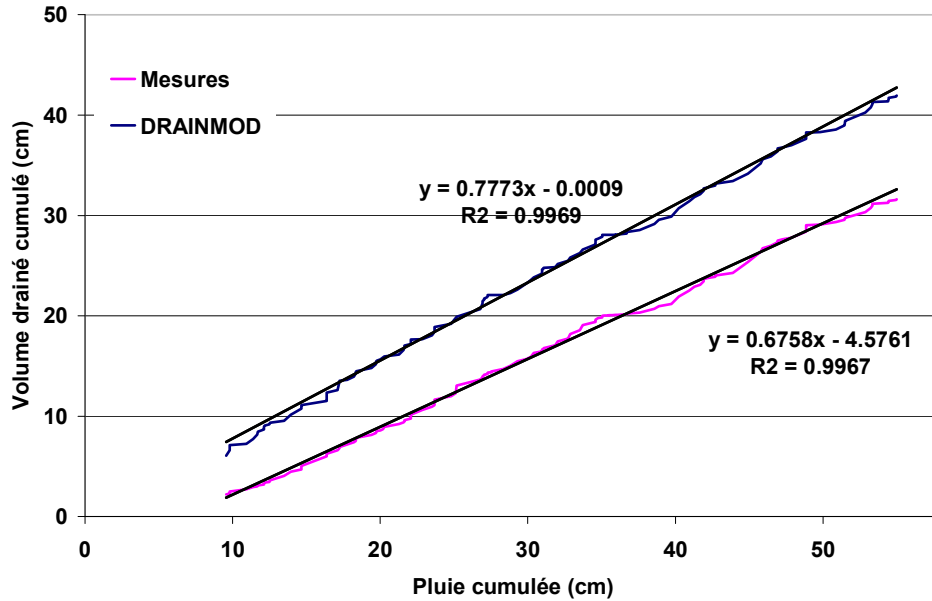


Figure A5-2 : Différence de pente entre mesures et simulation, exemple de l'année 2000-2001

Entre le 07/11/2000 et le 19/04/2001 soit 164 jours, 57 cm de pluie se sont écoulées :  $dP = 57$  cm. La différence de volume drainé durant cette période entre les 2 courbes est égale à 4,77 cm. Le débit correspondant à l'infiltration est donc égal à  $Q = 0.00121$  cm/h

Le modèle considère ces pertes au moyen de 3 paramètres non indépendants les uns des autres : l'épaisseur de la couche imperméable  $d_v$ , sa conductivité hydraulique verticale  $K$  et la charge de l'aquifère sous-jacent  $h_v$ . Il s'agit ensuite d'appliquer la loi de Darcy entre deux points situés en A et B de part et d'autre de l'imperméable de conductivité hydraulique  $K$ .

$$Q = K \cdot \frac{H_A - H_B}{d_v} \text{ avec } H_A = H - b + H_N + z_A \quad (A5-3)$$

$$H_B = h_v + z_B$$

$H_N$  correspond à la distance entre les drains et le sommet de la nappe à l'interdrain et est supposée égal à 50 cm. D'où  $Q$  en fonction de  $h_v$ ,  $d_v$  et  $K$  paramètres de l'infiltration du modèle.

$$Q = K \cdot \frac{d_v + 290 - h_v}{d_v} \quad (A5-4)$$

Les infiltrations calculées pour l'ensemble des années sont présentées dans le Tableau A5-1.

**Tableau A5-1 : Paramètres d'infiltration profonde**

	<b>Dv</b>	<b>Hv</b>	<b>K</b>	<b>Débit d'infiltration</b>
<b>2000-2001</b>	300	300	0,0012	0,0012
<b>2001-2002</b>	300	300	0,0004	0,0006
<b>2002-2003</b>	300	300	0,0014	0,0021
<b>2003-2004</b>	300	300	0,0008	0,0012
<b>2004-2005</b>	300	300	0,0012	0,0018
<b>2005-2006</b>	Pas d'infiltration			

ANNEXE 6  
PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS  
ORALES



Ce travail de thèse a déjà donné lieu à deux publications, intégrées au présent manuscrit :

- Billy C., Birgand F., Sebilou M., Billen G., Tournebize J., Kao C. (2009), Nitrate dynamics in artificially drained nested watersheds, *Physics and Chemistry of the Earth*, in press.
- Billy C., Billen G., Sebilou M., Birgand F., Tournebize J., Nitrogen isotopic composition of leached nitrate and soil organic matter as an indicator of denitrification in a sloping drained agricultural plot and adjacent uncultivated riparian buffer strips, *Soil Biology and Biochemistry*, soumis.

En outre, 3 communications orales dans des réunions internationales ont été présentées. Les résumés en sont reproduits ici.

- **Avril 2006, New Bern, NC, Etats-Unis : “International conference on hydrology and management of forested wetlands”, Présentation orale intitulée : “Water and nitrate balance in a forested and artificially drained agricultural watershed”**

### **Résumé**

C. Billy, F. Birgand, C. Kao, J. Tournebize

The aim of this research was to characterize the biogeochemical functioning of isolated first order watersheds of forested, agricultural and mixed land use and to locate the compartments where nitrogen retention may occur at this scale. Three first order catchments were studied. An agricultural watershed of 1.3 km<sup>2</sup>, a forested watershed of 1.1 km<sup>2</sup> and a mixed land use watershed of 1.7 km<sup>2</sup> containing the agricultural watershed and a forested area downstream. The forested watershed (named F) served as a reference for the nitrate contribution of a forested area in order to understand the transfer and maybe the retention of nitrogen in the forested area of the mixed land use watershed. Flow rates and nitrate concentrations have been monitored at the outlets of the catchments. A first scheme of the hydrological behavior of the mixed land use watershed has been established. Moreover, the dry winter season 2004-2005 allowed to find and estimate deep contributions, which most likely interfere with the general hydrological functioning of the watershed and hide possible retention processes. In an effort to identify the origin and processes undergone by nitrate molecules, <sup>15</sup>N isotopic analyses will be performed in the future.

**Keywords :** Agricultural catchment, drainage, forested area, hydrological behavior, biogeochemical processes, dilution, nitrogen retention

- **Décembre 2006, Paris, Colloque international “Man and River Systems II”, Présentation orale intitulée : “Nitrate dynamics in a sub-surface artificially drained watershed”**

### **Résumé**

Billy Claire, Kao Cyril, Birgand François, Tournebize Julien, Sebilou Mathieu

In most agricultural areas, a progressive degradation of surface water and groundwater quality result from changes that have occurred in agriculture during the latter part of the past century. Two of these changes are the implementation of subsurface drainage of agricultural fields combined with the increased use of manufactured N fertilizers. In the mean time, the majority of the net input of nitrogen

to soils seems to be lost before it reaches coastal waters, at least in large watersheds of several thousands of square kilometers.

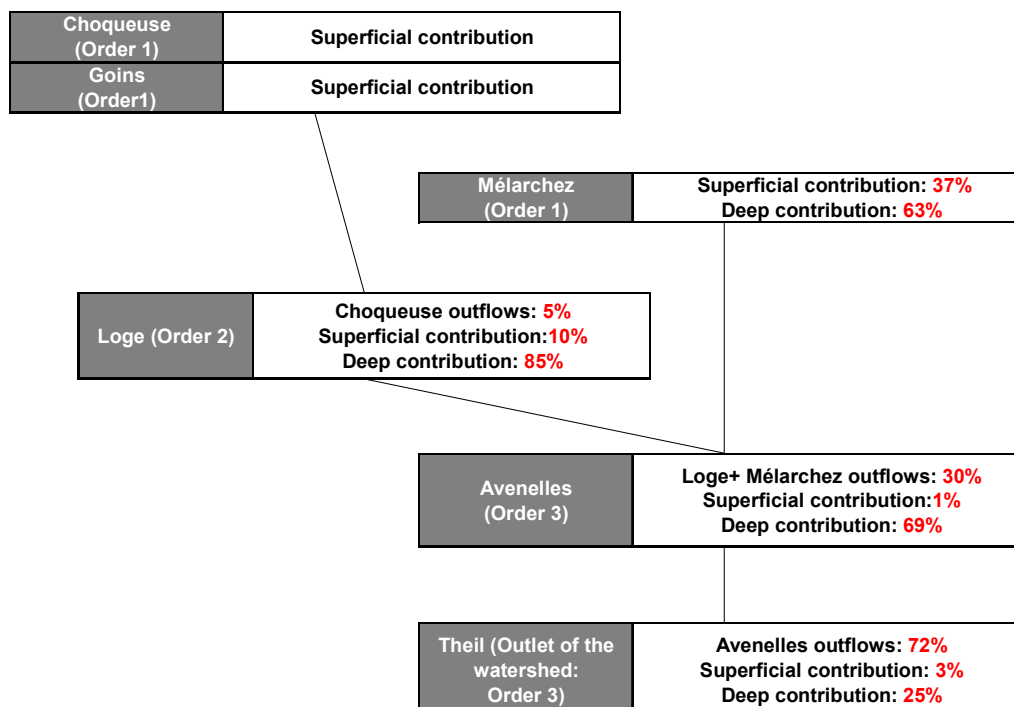
During transfer, nitrogen passes through various watershed compartments, i.e. space entities characterized by a specific fate for nitrogen, in which transport, storage and elimination interact. These compartments can be listed as the soil of cultivated fields, forested areas, riparian zones, aquifers and streams. In each compartment, specific hydrological and biogeochemical processes interact and this combination controls fluxes and mass balances at the watershed scale. The temporal and spatial scales at which these compartments and their boundaries/interface have a significant role in nitrogen retention and/or removal remains unknown. Flow pattern, which determine water residence time and milieu encountered, is the major factor for retention potentials. This study is a multi-scale experiment in an upstream drained watershed. In small upstream rural watersheds, potential for nitrogen retention is favored by high nitrate concentrations but also undermined by small water residence times. The actual flow paths are thus the key to understanding nitrogen retention. The objective of this work was to characterize and quantify the hydrological and biogeochemical processes, which are involved in the transfer and retention of nitrogen at a small watershed scale (104 km<sup>2</sup>) integrating drained cultivated fields and forested zones.

#### Study site

In this study, a comparison between outlets of sub-catchments has been carried out in terms of concentrations (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), fluxes and δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in order to detect the processes that are involved in transfer and maybe retention of nitrogen. These sub-catchments are from order 1 to order 3. Discharge rates have been recorded at hourly time-intervals. Water was sampled at least on an every day basis and flow proportionally above a set threshold. Nitrate fluxes are calculated using instantaneous measured flow rates and linearly interpolated concentration values.

#### First results

Continuous discharge measurements at the outlet of each station have led to a first characterization of the Orgeval watershed's hydrology. Superficial part and deep part of outflows and has been assessed for each sub-catchment.

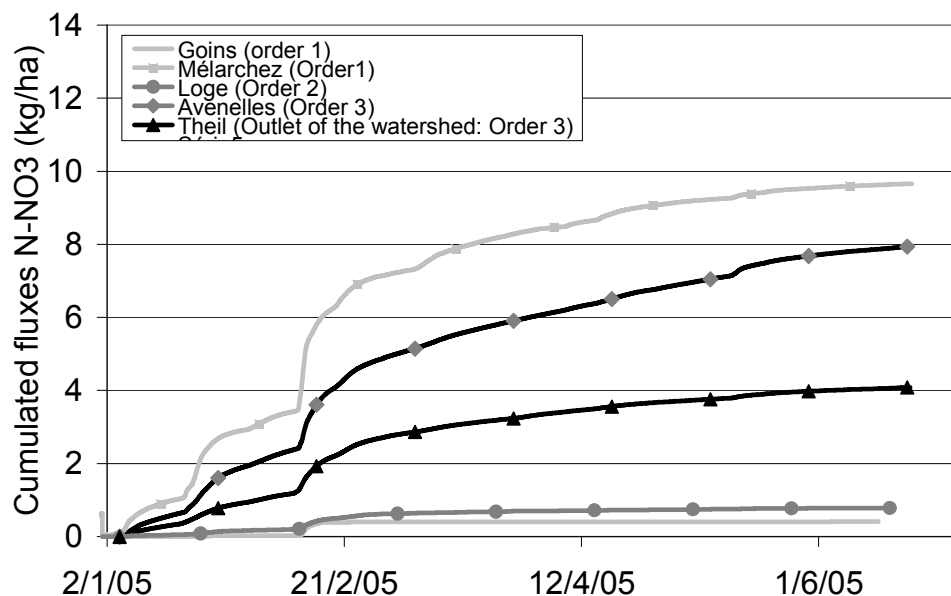


**Figure 1 : First scheme of the Orgeval watershed – Superficial (drainage + runoff) and deep water contribution (drainage season 04-05)**

Some of first order watersheds have only temporary superficial outflows (during the drainage season). For the others sub-catchments, outflows are permanent and deep contributions represent from

25 to 75% of the total outflow. In order to better understand the hydrological functioning of the watershed, the nature and the nitrate concentrations of these deep contributions must be characterized.

Nitrate fluxes at the outlet of each sub-catchment are calculated. There is not a progressive increase of the specific nitrate fluxes from upstream to downstream in the watershed.



**Figure 2 : Cumulated specific nitrate fluxes at the outlet of sub-catchments (drainage season 04-05).**

It can be explain by different superficial nitrate contribution from the agricultural areas, by different deep water contribution (different aquifers involved with different water and nitrate contribution) and/or by nitrate retention processes.

#### Perspectives

To understand nitrate dynamics in the watershed, the measurement of the water table depths is necessary. Groundwater samplings are also necessary to quantify groundwater nitrate contribution. Therefore, the watershed will be set up with piezometers.

Since the beginning of 2005, water samples corresponding to flow events but also to low flow period have been stored to determine isotopic composition of nitrates. The aim is to understand hydrological and biogeochemical processes undergone by nitrate from upstream to downstream in the watershed. The analyses are in process.

In order to understand nitrogen transformation processes, in agricultural drained soils, modelling is in process with DRAINMOD-N II. DRAINMOD-N II is quasi two-dimensionnal model that simulates the movement and fate of nitrogen in shallow water table soils. Hydrologic module of DRAINMOD-N II is based on a water balance for a section of soil unit surface area located between two parallel drains. DRAINMOD-N II simulates a simplified nitrogen cycle coupled with a carbon cycle. 3 nitrogen pools are considered : nitrate, ammonium and organic nitrogen. Outflows at the outlet of an agricultural sub-catchment have been simulated. The following step is to simulate nitrate fluxes thanks to the nitrogen module of the model. For that several measurements in laboratory and in-situ need to be done.

- **Octobre 2007, Lyon : 3ème Journée des jeunes chercheurs de la Société Française en Isotopie Stable, Présentation orale intitulée : “Rétention de l’azote à l’échelle d’un petit bassin versant agricole artificiellement drainé”**

## Résumé

Billy Claire, Sebilo Mathieu, Kao Cyril, Birgand François et Tournebize Julien

Dans le cadre de la DCE (200/60/CE), l’adoption de mesures spécifiques contre la contamination des eaux par certains polluants, et notamment l’azote, est prévue, en visant particulièrement la réduction de la contamination à la source. Dans cet objectif, il est nécessaire de comprendre les facteurs qui contrôlent le fonctionnement des petits bassins versants ruraux dans les zones amont des grands réseaux hydrographiques.

Cette étude a pour but de caractériser les processus hydrologiques et biogéochimiques intervenant dans le transfert et la rétention de l’azote à l’échelle d’un petit bassin versant agricole artificiellement drainé, le bassin versant de l’Orgeval (77), en amont du bassin de la Seine. La démarche adoptée s’appuie sur un suivi des débits, des concentrations en azote minéral ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NO}_2^-$ ) et de la composition isotopique des nitrates ( $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ ) aux exutoires d’une série de sous-bassins emboîtés (groupement de parcelles, sous-bassins d’ordre de Strahler<sup>1</sup> 1 à 3). Ces données sont complétées par des mesures de la composition isotopique de l’azote organique des sols drainés ( $\delta^{15}\text{N}$ ). Les bilans azotés montrent une rétention en azote supérieure à 50% des apports azotés aux ordres 1, 2 et 3 de Strahler durant les périodes d’été et supérieure à 30% aux ordres 2 et 3 de Strahler durant les périodes de drainage.

L’analyse du  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  montre qu’une diminution des concentrations est accompagnée par une augmentation des compositions isotopiques des nitrates aux ordres 1, 2 et 3. Cela correspond à ce que l’on peut observer en cas de dénitrification. Celle-ci pourrait être à l’origine des défauts de bilan en nitrates et aurait lieu très en amont sur le bassin, dès l’ordre 1 de Strahler pendant les périodes d’été malgré la présence du réseau de drainage qui « shuntent » les zones ripariennes.

Enfin, les mesures réalisées de la composition isotopique ( $\delta^{15}\text{N}$ ) de l’azote organique du sol montrent que cet azote organique est enrichi en  $^{15}\text{N}$  avec un  $\delta^{15}\text{N}$  entre 5 et 8 ‰. Ces valeurs correspondent aux plus fortes valeurs de  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  mesurées, essentiellement lors des périodes d’été. L’intégration par la matière organique des nitrates enrichis par des processus fractionnant, tels que la dénitrification ou la volatilisation, pourrait expliquer une augmentation progressive du  $\delta^{15}\text{N}$  de la matière organique du sol. En effet, ces processus augmentent les compositions isotopiques des nitrates, nitrates qui sont ensuite assimilés par la matière organique. Ces résultats semblent être en accord avec les bilans azotés et signifier que des processus de rétention ont lieu en amont du bassin versant, dans les sols agricoles drainés.

<sup>1</sup> :L’ordre de Strahler des bassins versants est défini à partir du nombre de confluent pouvant se succéder depuis l’amont vers l’aval du réseau hydrographique. Un confluent réunissant deux bassins de même ordre augmente d’une unité l’ordre global.

- **Avril 2008, Vienne, Autriche : Conférence internationale de l'European Geosciences Union, Présentation orale intitulée : Nitrate retention in a sub-surface artificially drained watershed**

## **Résumé**

Billy Claire, Sebilo Mathieu, Birgand François, Billen Gilles, Tournebize Julien, Kao Cyril

Denitrification has been shown to be very active in reducing nitrate concentrations and load coming from agricultural areas. Artificial subsurface drainage modifies nitrogen dynamics because water residence time in natural retention may be greatly reduced or even suppressed. This study focuses on denitrification involved in nitrogen retention at different spatial scales in an artificially drained watershed.

To address this question, 5 nested watersheds, from 1 km<sup>2</sup> area (artificially drained fields) to 100 km<sup>2</sup> area (3<sup>rd</sup> stream order; Strahler, 1957), were monitored in the Brie region (France). Discharge rates were measured hourly at the outlet of these watersheds and nitrate concentrations were analysed daily, in drainage waters, in surface waters and in groundwater. At all scales, nitrate concentrations are generally higher during the winter drainage season compared to the low flow periods (late spring to early fall). Drainage signature characterized by high nitrate concentrations particularly at the beginning of the drainage season in the fall, is visible at the 1<sup>st</sup>, 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> stream order but becomes "diluted" by forested zones and buffered by groundwater contributions. Nitrate budgets established show significant nitrogen retention at all spatial scales, varying between 3 and 53% during winter drainage season and between 56 and 71% during low flow period.

Moreover, trying to explain this nitrogen retention, the isotopic tool was used to detect denitrification. Indeed, denitrification is known to induce a relative enrichment in <sup>15</sup>N of the residual nitrate pool. Nitrate stable isotopic composition ( $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ ) was analysed, in drainage waters and in surface waters. At the outlet of the 5 nested watersheds, as nitrate concentration decreases, nitrate stable isotopic composition increases. It is typical of denitrification. This denitrification can be a benthic process, occurring "in stream" or an "underground" process, occurring during the transfer from the root zones to the riparian areas before flowing into the river.

Benthic denitrification estimation with benthic chambers (Thouvenot et al., 2006) compared with nitrate budgets, allowed to conclude that benthic denitrification is not the only retention mechanism. To verify if the denitrification is also an "underground" process, organic nitrogen stable isotopic composition was analysed in artificially drained soils and in riparian soils. If denitrification occurs in these soils, a part of enriched residual nitrate would be assimilated by organic matter and it would result to a progressive enrichment in <sup>15</sup>N of this one.  $\delta^{15}\text{N-N}_{\text{org}}$  of drained and riparian soils is included between 5,5 and 9,5 ‰. It corresponds to higher values of  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  in drainage waters and in surface waters. Organic matter is enriched in <sup>15</sup>N and it is in agreement with the hypothesis of an "underground" denitrification.

In this small artificially drained water, even if subsurface drainage decrease water residence time in soils and by-passes riparian zones, underground processes dominate nitrogen retention particularly at larger spatial scales.



# RESUME

---

L'enjeu de cette thèse était de déterminer à quelles échelles spatiales l'élimination de l'azote a lieu dans un bassin versant agricole artificiellement drainé, de quantifier cette élimination et de déterminer quels sont les processus impliqués. Pour cela, différentes méthodologies ont été utilisées. Tout d'abord, un suivi des débits, des concentrations en nitrate aux exutoires d'une série de sous-bassins emboîtés (groupement de parcelles, sous-bassins d'ordre de Strahler 1 à 3) a été réalisé. A toutes les échelles spatiales, les bilans azotés montrent une rétention en azote supérieure à 30% des apports azotés durant les périodes d'étiage et supérieure à 15% durant les périodes de drainage. Un suivi isotopique du  $\delta^{15}\text{N}$  des nitrates dans les eaux de surface et de l'azote organique du sol a permis ensuite de caractériser des processus de dénitrification « souterrains » à l'origine de cette rétention à toutes les échelles spatiales étudiées. A partir de ces mesures, un algorithme calculant la composition isotopique de l'azote dans les sols en fonction des sources et des processus de transformation a été développé. Le  $\delta^{15}\text{N}$  de l'azote organique des sols apparaît comme un indicateur semi-quantitatif de la dénitrification dans les sols et indique une forte dénitrification de plusieurs dizaines de kgN/ha. Ces résultats sont confirmés par des mesures ponctuelles de la dénitrification. Afin de quantifier plus précisément la rétention dans le bassin versant, deux modèles ont été utilisés à deux échelles spatiales différentes : le modèle DRAINMOD-N II à l'échelle de la parcelle drainée et le modèle SENEQUE à l'échelle des sous-bassins. Une forte rétention d'environ 20-30 kgN/ha est confirmée dans les sols de bas de versant tandis que la rétention benthique représente une part minoritaire de la rétention en azote, moins de 15%, sur l'ensemble du bassin versant. En conclusion, malgré la présence d'un réseau de drainage très dense, dont on s'attendait à ce qu'il réduise fortement les possibilités de rétention/élimination des nitrates d'origine agricole, le bassin étudié est le siège d'une importante dénitrification, en particulier dans les zones de bas de versant. L'hydromorphie des sols, présente malgré le réseau de drainage, semble être un facteur d'importance majeure de la rétention de l'azote.

**Mots clés :** Drainage agricole, Azote, Rétention, Dénitrification, Echelle spatiale

# ABSTRACT

---

The aim of this study is to characterise the processes involved in nitrogen retention in an artificially drained watershed, in order to locate and quantify this retention. To address this question, several methods were used. Discharge rates and nitrate concentrations were measured at the outlet of 5 nested watersheds (from artificially drained fields to a 3<sup>rd</sup> order watershed). Estimated nitrate budgets showed significant nitrogen retentions at all spatial scales, 15% of which occurred during winter drainage season; whereas, 30% took place during low flow periods. Moreover, nitrate  $\delta^{15}\text{N}$  measurements in surface waters and soil organic nitrogen enabled characterising denitrification processes. The isotopic tool indicated that "underground" denitrification processes occurred at all studied spatial scales. A relationship between soil water content, which is favourable to denitrification, and organic matter  $\delta^{15}\text{N}$  was established. An algorithm calculating  $\delta^{15}\text{N}$  of nitrate and organic nitrogen in soils was developed. Organic nitrogen  $\delta^{15}\text{N}$  appeared to be a semi-quantitative indicator of soil denitrification and indicated a high denitrification rate in soils ranging up to tens of kgN/ha/year. Denitrification measurements confirm these results. For a more accurate nitrogen retention quantification in the watershed, two different models were used at two different spatial scales: DRAINMOD-N II at the field plot scale and SENEQUE at the nested sub-catchments scales. A high retention rate of approximately 20-30 kgN/ha/year was confirmed in both cultivated drained soils and in riparian soils. The watershed benthic retention did not exceed 15% thus only representing a minor part of the total retention. To conclude, in spite of the drainage network, a high nitrate retention rate was observed specifically in down slope zones. In spite of the presence of a drainage network, the soil water content seemed to be a major factor affecting nitrogen retention.

**Keywords :** Agricultural Drainage, Nitrogen, Retention, Denitrification, Spatial scale