

# Evaluation et suivi des apports de nitrate par dépôt atmosphérique dans une prairie alpine

JC Clément (LECA), R. Jacob (M2ECE), N. Caillon et J. Savarino (LGGE)



## La Déposition atmosphérique (N<sub>2</sub>, N<sub>ox</sub>, NH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, PAN, HONO, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)



Des retombées atmosphériques d'N

Les écosystèmes éloignés des sources sont touchés



180E

## Plus localement...

## Col du Dôme

Evolution [NO3] dans une carotte de glace





## Les prairies subalpines...





## Dynamique de l'enneigement et des variables édapho-climatiques



## Azote dans la neige – Formes, Concentrations et Quantités

**Concentrations** cohérentes<sup>1</sup>

- N-NH<sub>4</sub> 0.02 0.09 mg.L<sup>-1</sup> (~27%)
- N-NO<sub>3</sub> 0.02 0.19 mg.L<sup>-1</sup> (~31%)
- **N-DON** 0.00 2.35 mg.L<sup>-1</sup> (~42%)

⇒ Manteau neigeux = Piège à particules<sup>2</sup>

Origines ? ⇒ Fertilisation, Trafic routier, Industries et Centres Urbains (Pô et Grenoble)<sup>3</sup>



- 2. Burns 2004 Environmental Pollution
- 3. Schmitt et al. 2005 Atmospheric Environment
- Robson et al. 2007 Soil Biology & Biochemistry 4.
- 5. Buckeridge & Grogan 2010 Biogeochemistry

## Azote dans la neige - Quels devenirs ?



5. Filippa et al. 2009 Biogeochemistry

Evaluation et suivi des apports de nitrate par dépôt atmosphérique dans une prairie alpine

- Contribution des dépôts atmosphériques de nitrate (NO<sub>3</sub>) dans la neige, les sols, les eaux de rivière ?
  - Signal isotopique ?
  - Marqueur de la fonte des neiges ?
  - Sensibilité à un stress hydrique ?
  - (Sensibilité au couvert végétal ?)





Cycle de Leighton (adapté de J.Erbland, 2011)

O de NO<sub>3atm</sub> issus essentiellement de O<sub>3</sub>  $\rightarrow \Delta^{17}$ O semblable à celui de O<sub>3</sub>

#### • • Isotopie

• Mesure des isotopes dans les différents réservoirs terrestres :

```
δ<sup>17</sup>O ≈ 0.5 x δ<sup>18</sup>O
```



## Diagramme isotopes du nitrate



Kendall, C. 1998. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments. in Isotope Tracers in Catchment Hydrology. Elsevier, Amsterdam.

#### ••• Isotopie

## Dépôts atmosphériques de NO<sub>3 atm</sub>



## • • Isotopie Dépôts atmosphériques de NO<sub>3 atm</sub> 26 ‰ (été) < ∆<sup>17</sup>O < 30 ‰ (hiver) (Savarino et al.2013) **δ**<sup>15</sup>**N**-NO<sub>3</sub> = -6,5‰ ±2,8 (cette étude) NO<sub>3</sub> Sol Nitrification $\Delta^{17}\mathbf{O}$ Nitritation: $\varepsilon^{15}N = -12$ ‰ $\delta^{15}N$ Nitratation: $\varepsilon^{15}N = +14 a + 38 \%$ (Casciotti et al. 2009) fractionnement isotopique 3 = **Nitrification:** $\epsilon^{15}N > 0$ instantané lié à un processus $\Delta^{17}O = O$ ≠ $\rightarrow$ augmentation de $\delta^{15}N$ -NO<sub>3</sub> $\boldsymbol{\delta}$ = valeur numérique du fractionnement et dilution de $\Delta^{17}$ O du signal

atmo.



• • Isotopie Dépôts atmosphériques de NO<sub>3 atm</sub> 26 ‰ (été) <  $\Delta^{17}$ O < 30 ‰ (hiver) (Savarino et al.2013) **δ**<sup>15</sup>**N**-NO<sub>3</sub> = -6,5‰ ±2,8 (cette étude) NO<sub>3</sub> Sol Nitrification **Dénitrification**  $\Delta^{17}\mathbf{O}$  $\epsilon^{15}N > 0$  $\delta^{15}N$  $13 \% < \epsilon^{15} N < 30 \%$  (Casciotti et al. 2009)  $\Delta^{17}$ O = O (Casciotti et al. 2009) Pas d'impact sur  $\Delta^{17}$ O  $\rightarrow$  augmentation de  $\delta^{15}$ N- $\rightarrow$  augmentation de  $\delta^{15}N$  et aucun NO<sub>3</sub> et dilution de  $\Delta^{17}$ O du **impact** sur  $\Delta^{17}$ **O** du signal atmo. signal atmo. Aucun impact sur  $\delta^{15}$ N-NO<sub>3</sub> et sur  $\Delta^{17}$ O Lixiviat

#### •••• Matériel et méthode

- Site
- Echantillonnage
- Ligne d'analyse

## Col du Lautaret:

- Villar d'Arène, Hautes-Alpes
- 2050 m d'altitude
- BV de la Romanche
- Site étudié depuis 10 ans par le





• Températures moy: -7,4°C l'hiver et



19,5°C l'été • Précipitations moy: 1300 mm/an

(Photo R. Jacob)

### •••• Matériel et méthode

Site

- Echantillonnage
  - Ligne d'analyse

## • Manteau neigeux : 25/02/2014 et 16/04/2014

(R. Jacob, N. Caillon, LGGE)

## • Eau de rivière : entre le 16 avril et le 24 mai 2014

(R. Jacob, LGGE; F. Delbart, SAJF)

- Echantillons souterrains : 9 septembre 2013 (L. Bernard, LECA)
  - **Extraits de sol** au K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
  - > Lixiviats par entrainement à l'arrosage
  - Prairies contrôles vs. Prairies sécheresse







# Matériel et méthode Site Echantillonnage Ligne d'analyse



CI = chromatographie ioniqueFIA (Flow Injection Analysis) = analyse colorimétrique à flux continu

Concentrations





**FIA** (Flow Injection Analysis) = analyse colorimétrique à flux continu

Concentrations

#### •••• Matériel et méthode

- Site
- Echantillonnage
- > Ligne d'analyse



**CI** = chromatographie ionique

**FIA** (Flow Injection Analysis) = analyse colorimétrique à flux continu

Concentrations

**IRMS** (Isotope Ratio Mass Spectrometer) = permet l'analyse des rapports isotopiques par

spectrométrie de masse





**Neige** : **28‰**  $\pm$ 0,9  $\rightarrow$  Signal atmo.

**Extrait de sol (K\_2SO\_4) : 2‰ ±0,5 soit 7% ±2 du signal atmo.** 

Lixiviats de sol  $(H_20)$  : 3‰ ±0,5 soit 10% ±2 du signal atmo.

**Rivière** : avant fonte: 1‰ ±0,4 soit 4% ±2 du signal atmo.

fonte : 5‰ ±0,4 soit 18% ±2 du signal atmo.

 $\rightarrow$  NO<sub>3<sup>-</sup>atm</sub> facilement emportés : circulant dans la macroporosité (Lixiviats) *vs.* NO<sub>3<sup>-</sup></sub> produits dans la microporosité du sol par nitrification (Extraits sol)

22



**Lixiviats, Rivière avant fonte, Extraits**  $\geq 0$ 

## **Rivière pendant fonte** $\leq 0$

 $\rightarrow$  Impact des Processus biologiques dans les sols (Nit. Et Denit.)



**Evolution temporelle**:  $\Delta^{17}O \oslash \rightarrow$  signal atmo  $\oslash$  avec la fonte

 $\delta^{15}$ N  $\triangleleft$  le 07/05  $\rightarrow$  reprise de l'activité microbienne

puis à la fonte -> dilution du signal

Signal atmo **dilué** le long de l'écoulement

## Fonte: moment clé pour les sols et les eaux



**Evolution temporelle**:  $\Delta^{17}O \oslash \rightarrow$  signal atmo  $\oslash$  avec la fonte

 $\delta^{15}$ N  $\triangleleft$  le 07/05  $\rightarrow$  reprise de l'activité microbienne

puis à la fonte  $\rightarrow$  **dilution** du signal

$$\begin{array}{|c|c|c|c|} & \blacktriangleright & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet \\ \hline & \bullet & \bullet & \bullet \\$$

## • $\Delta^{17}$ O versus $\delta^{15}$ N



 $\triangleright$  Neige : δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub> = -6.5‰ ±2.8 et Δ<sup>17</sup>O = 28‰ ±0.9

## • $\Delta^{17}$ O versus $\delta^{15}$ N



> Neige :  $\delta^{15}$ N-NO<sub>3</sub> = -6.5‰ ±2.8 et  $\Delta^{17}$ O = 28‰ ±0.9

> Eau de fonte (24/05) : mélange de neige et d'eau de sol

## • $\Delta^{17}$ O versus $\delta^{15}$ N



**Rivière avant fonte (07/05):** pic de  $\delta^{15}$ N-NO<sub>3</sub> due une dénitrification flash dans les sols

#### • $\Delta^{17}$ O versus $\delta^{15}$ N



## > Entre la **Neige** et le **Sol** :

- > dilution de  $\Delta^{17}$ O d'un facteur 14
- > Augmentation  $\delta^{15}N$  : Nitrification = source de NO<sub>3</sub> 14 fois plus grande que source atmo

## • $\Delta^{17}$ O versus $\delta^{15}$ N



 $\succ$  Extraits:  $\delta^{15}$ N plus fort après sécheresse mais faible variation de  $\Delta^{17}$ O

→ processus majoritaire: pulse de dénitrification à la reprise de l'arrosage

## • $\Delta^{17}$ O versus $\delta^{15}$ N



## ▶ Sécheresse : $\Delta^{17}$ O $\bigtriangleup$ pour les Extraits et $\bigtriangledown$ pour les Lixiviats ???

- $\rightarrow$  NO<sub>3 atm</sub> moins bien incorporés dans la microporosité sous stress hydrique
- $\rightarrow$  et donc plus facilement entrainés à la reprise de l'arrosage
- ightarrow La diminution des précipitations pourrait conduire à une diminution de la

« fixation » de NO<sub>3 atm</sub> dans les sols malgré l'augmentation des dépôts.

• Signal des  $NO_{3^{-}atm}$  confirmé  $\delta^{15}N-NO_{3} = -6.5\% \pm 2.8$  et  $\Delta^{17}O = 28\% \pm 0.9$ 

- Signal  $\Delta^{17}$ O des NO<sub>3 atm</sub> traçable dans les sols et les rivières
- Signaux  $\Delta^{17}$ **O** et  $\delta^{15}$ **N** marqueurs de processus:

- **biologiques** pour le  $\delta^{15}N$  : nitrification et dénitrification variables selon conditions externes (humidité, C labile, Eh...).

- **physiques (dilution)** pour le  $\Delta^{17}$ O : stress hydrique impacte le temps de résidence du NO<sub>3 atm</sub> dans les sols.

 Couplage activités bactéries/temps de vie du NO<sub>3<sup>-</sup>atm</sub>: disponibilité de l'N dans les sols et élimination par lixiviation ou ruissellement vers les eaux de surface.

#### Conclusion et perspectives

- Problème technique avec extractions des sols : matrice  $K_2SO_4$  précipite aux changements de T°  $\rightarrow$  risque de fractionnement.
  - Et aucun résultat lors de l'étude des ions NH<sub>4</sub>

## **Perspectives:**



- Poursuite de l'étude : cours d'eau, retrait précoce du manteau neigeux, fertilisation, fauche
- Relier le signal aux variations saisonnières et au land-cover
- Indice de saturation en azote du sol

