

RAPPORT DE STAGE

INITIATION AUX TECHNIQUES DE DOSAGES ISOTOPIQUES DE  $^{15}\text{N}$   
ÉTUDE DES PERTES D'AZOTE D'ENGRAIS  
DANS LES SOLS TROPICAUX

Par :

FATOU GUEYE

AOÛT 78 - AVRIL 80

CEN DE CADARACHE  
13115 SAINT PAUL LEZ DURANCE

IRAT - GERDAT  
34032 MORTPELLIER

## S O M M A I R E

- 1 - Présentation du CEN de Cadarache
  - - Service de radioagronomie
- 2 - Introduction
- 3 - Généralités
  - 31-Traceur
  - 32-L'azote
- 4 - Techniques analytiques
  - 41-Analyses chimiques
  - 42-Analyses isotopiques
    - 421-Principe et fonctionnement du spectromètre optique GS 01
    - 422-Spectromètre de masse Varia-int GD 150
      - Principe
      - Fonctionnement
    - 423-Analyses
    - 424-Erreurs analytiques
    - 425-Expressions des résultats
  - 43-Conclusion
- 5 - Expériences réalisées
  - 51-Dénitrification dans le sol d'or
  - 52-Devenir de l'engrais azoté dans le sol
  - 53-Arrière effet de la fumure azotée
  - 54-Conclusion

## REMERCIEMENT

J'apporte tous mes remerciements au Chef de service Monsieur Guérin de Monguareuil et à son adjoint Monsieur Pellegrin qui ont bien voulu m'accepter en stage dans leur service. Je témoigne toute ma gratitude à Monsieur Guiraud mon maître de stage et à Monsieur Fardeau Chef du groupe qui n'ont pas hésité une seule fois à contribuer au bon fonctionnement de mon stage dans tous les domaines. Je tiens aussi à remercier tout le personnel du service pour sa sympathie et sa disponibilité.

A l'IRAT, je remercierai M. TOURTE Chef de la Division d'Agro-nomie de l'IRAT qui a autorisé la réalisation d'une partie de mon stage à Montpellier dans le laboratoire "Azote" dirigé par M. PIÉRI qu'il je remercie également ainsi que toute l'équipe des chercheurs et assistants de ce laboratoire qui m'ont aidé de près ou de loin,

Je n'aurais garde d'oublier Monsieur GANRY Chef de la Division des sols du CNRA de Bambeville qui a voulu et permis la réalisation de mon stage. Enfin c'est au Directeur Général de l'ISRA et au Directeur du CNRA de Bambeville que j'adresse toute ma reconnaissance pour avoir accédé à notre demande de stage et autorisé sa prolongation,



MANOSQUE 25 km

Maison d'Hôtes



PROPULSION NUCLEAIRE (TECHNICATOME)

LABORATOIRES

ADMINISTRATION

PTONIUM

REACTEURS A EAU

RADIOPROTECTION

RANIUM ENRICHI

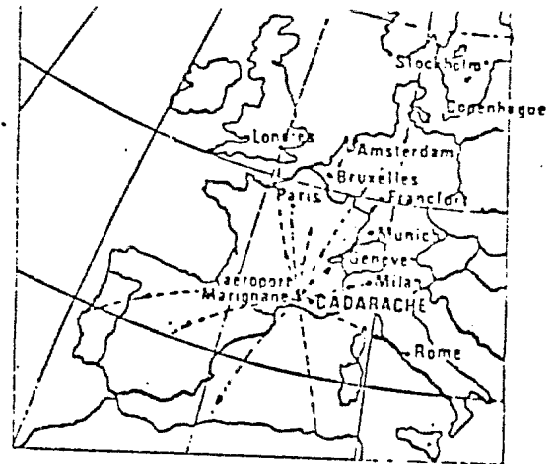
RADIO-METALLURGI

Clôture C. E. A.

REACTEURS A NEUTRONS RAPIDES

ESSAIS DE SURETE

AIX-EN-PROVENCE 39 km  
MARSEILLE 57 km  
Aéroport de MARIGNANE 65 km



# CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES DE CADARACHE

0 m 5500 m 11000 m

1 - PRESENTATION DU C.E.N. DE CADARACHE

Le centre d'études nucléaires de Cadarache occupe une superficie de 1 600 ha au confluent de la Durance et du Verdon, à la limite Nord-Est du département des bouches du Rhône dans une zone à faible densité de population, Le centre se consacre, pratiquement à l'échelle industrielle, aux activités de recherche expérimentale et de développement dans la domaine des réacteurs de puissance et des diverses applications de l'énergie nucléaire notamment, la radioagronomie, discipline à laquelle j'ai consacré mon stage.

Service de Radioagronomie

Le service de Radioagronomie a pour mission, de développer au profit de l'agriculture les techniques nucléaires : indicateur à neutrons et rayonnements gamma,

Il s'efforce de jouer, dans le domaine des indicateurs nucléaires, un rôle pilote sur des thèmes de recherche comme la photosynthèse, l'étude du cycle de l'eau, du carbone et de l'azote, la fertilisation des sols, l'écologie des insectes, Il exploite, on vue de les exporter, les possibilités offertes par les neutrons pour la mesure de l'humidité des sols, et l'analyse élémentaire par radioactivation. Il étudie les effets biologiques des rayonnements dans des directions telles que la radiogénétique agricole et la radioconservation des données.

Les chercheurs du service disposent d'équipements particulièrement adaptés, notamment : salles d'irradiation gamma, monochromateurs à haut flux dans le visible, chambre de culture automatique en atmosphères artificielles.

2 - INTRODUCTION

Le but de mon stage était de m'initier aux techniques de dosages de l'azote 15, isotope stable, en utilisant ce traceur dans quelques expériences sur sols du Sénégal.

Les techniques de détection passent en premier lieu par une analyse chimique permettant de déterminer la quantité totale de l'azote et ensuite une analyse isotopique permettant de connaître la teneur de l'isotope pour calculer sa quantité. Trois expériences ont été réalisées :

- Une sur la dénitrification au niveau du sol d'ior ;
- Une sur le devenir de l'engrais azoté dans le sol ,
- Une sur l'arrière effet de la fumure azotée appliquée au champ.

### Remarques préliminaires

Dans un souci de clarté, nous donnons la signification de quelques expressions usitées dans ce texte.

#### 1/ Dénitrification

Nous considérons la dénitrification dans son sens agronomique c'est à dire l'ensemble des pertes d'azote sous forme gazeuse pouvant inclure aussi la volatilisation de  $\text{NH}_3$

2/ L'azote immobilisé dans le sol représente la somme de l'immobilisation microbiologique et de l'immobilisation chimique de l'azote dans le sol

3/ Le coefficient d'utilisation réel c'est le pourcentage de l'azote utilisé par la plante soit à partir de l'engrais, soit à partir de l'azote du sol,

### 3 - GENERALITES

#### 31- Traceur

Le traceur ou marqueur est un isotope de l'élément étudié. Il peut être stable ou radioactif. Le marquage est basé sur deux hypothèses fondamentales :

- Existence à l'état naturel des isotopes dans les composés complexes

- Les isotopes ont les mêmes propriétés chimiques et ne sont donc pas, en première approximation distingués par les organismes vivants.

Le principe de la méthode consiste à introduire une quantité connue de l'isotope de l'élément étudié, dans l'échantillon à analyser. Après traitement de l'échantillon, on détermine par analyse chimique la quantité totale de l'élément et par un équipement de détection approprié on obtient la teneur isotopique.

Ainsi on peut suivre l'évolution d'un élément dans un milieu donné.

### 32 - L'Azote

L'azote constitue l'un des éléments majeurs de la matière organique. Il se présente sous deux formes dans le sol :

- forme minérale en très faibles quantités : azote ammoniacal et azote nitrique,
- forme organique liée aux résidus végétaux et composés humiques en quantité beaucoup plus abondante ,

L'utilisation d'azote marqué en agronomie permet de suivre la dynamique de l'azote dans le sol et les plantes et en particulier le devenir de l'azote apporté. Il existe six isotopes de l'azote dont quatre sont radioactifs et ont des périodes trop courtes pour permettre des études agronomiques. Ce sont :

- $^{12}\text{N}$  de période 0,0125 secondes
- $^{13}\text{N}$  de période 10,08 minutes
- $^{16}\text{N}$  de période 7,35 secondes
- $^{17}\text{N}$  de période 4,15 secondes

Les deux autres sont stables et existent dans la nature :  $^{14}\text{N}$  et  $^{15}\text{N}$ . L'azote 14 existe en abondance naturelle relative de 99,635 % et l'azote 15 de 0,365 %. C'est ce dernier qui permet des expériences non limitées dans le temps et qui sera utilisé comme marqueur de l'azote 14. Il a le désavantage de demander une technique de détection généralement plus compliquée que celle d'un isotope radioactif,

## 4 - TECHNIQUES ANALYTIQUES UTILISEES

### 41 - Analyses chimiques

Trois méthodes chimiques ont été appliquées :

- Méthode kjeldahl
- Extraction aux sels de potassium
- Hydrolyse acide.

#### 411 - Méthode Kjeldahl

C'est une méthode très classique et très connue, Elle est basée sur la minéralisation de la matière organique en milieu sulfurique concentré et la transformation de l'azote organique en azote ammoniacal ( $\text{N-NH}_4^+$ ). Cependant elle est imparfaite car elle ne dose pas la totalité des nitrates, Aussi certains produits, tels que le fer (méthode olsen) sont ajoutés pendant l'attaque sulfurique pour réduire les nitrates en sels d'ammonium et permettre leur dosage avec l'azote organique et ammoniacal.

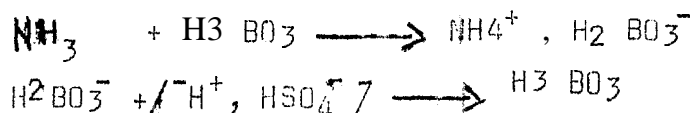
472 - Extraction aux sels de potassium

Deux sels sont étudiés : le chlorure de potassium (KCl) et le sulfate de potassium (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Cette méthode d'extraction permet le dosage des formes minérales de l'azote du sel : N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, et d'une partie de l'azote organique soluble dans les sels de potassium, les formes aminées,

Sur une aliquote du filtrat,, on dose successivement N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> par distillation directe en présence de magnésie calcinée pour le déplacement de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et avec addition de demande pour la réduction des nitrates en ammoniacque et recueillement de l'azote distillé dans l'acide borique.

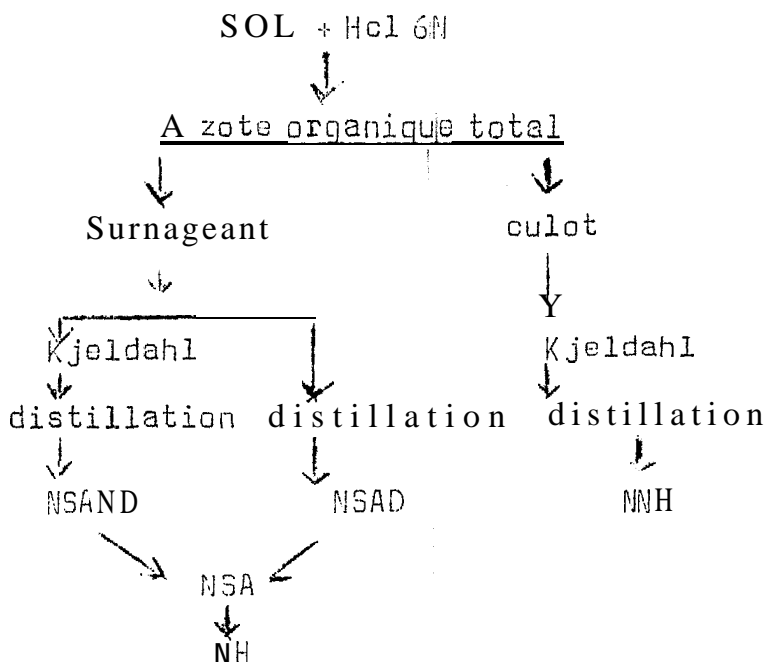
L'azote organique est obtenu sur une autre aliquote en passant par la méthode Kjeldahl, puis la distillation et recueillement dans l'acide borique.

Le dosage acidimétrique final est effectué avec l'acide sulfurique ( $\frac{N}{200}$ ) selon les réactions suivantes :



413 - Hydrolyse acide

L'hydrolyse acide conduit au fractionnement de l'azote organique du sol. Elle s'applique sur sol après analyse de l'azote minéral. Par hydrolyse chlorhydrique 6N à reflux pendant 16h, l'azote organique du sol est fractionné selon la schéma ci-dessous.



.../...



En première approximation :

- NSAD : azote soluble dans acide et distillable représenterait des amino-sucres et amides.
- NSAND : azote soluble dans acide et non distillable serait l'azote des acides aminés.
- NSA : azote total soluble dans acide ou azote hydrolysable  
= NSAD + NSAND.
- NNH : azote non hydrolysable ou azote résiduel est celui des composés hétérocycliques de la matière organique.

Remarque :

Les dosages d'azote minéral n'ont pas donné des résultats satisfaisants dans l'ensemble surtout la méthode à l'extraction au  $K_2SO_4 \frac{N}{2}$ . Ces problèmes de méthodologie se sont rencontrés avec le  $K_2SO_4$  et cela a abouti à des résultats très incohérents : voir rapport sur le stage de Montpellier.

fi.14- Contamination par dosage chimique

Nous avons étudié la contamination d'échantillons de sol faiblement marqués lors de la minéralisation et de la distillation, après passage d'échantillons fortement marqués dans le circuit analytique.

Une solution de sulfate d'ammonium à 1 ‰, fortement marquée, excès isotopique 32 ‰, est analysée de trois façons différentes :

- par la méthode Kjeldahl et distillation et passage au spectromètre de masse,
- par la distillation directe puis passage au spectromètre de masse,
- par passage direct au spectromètre de masse.

Les résultats indiqués ci-contre présentent la moyenne de quatre répétitions.

	N ‰	E ‰
Solution minéralisée	0,730	31,42
Solution distillée	0,978	31,70
Passage direct au spectromètre	-	32,01

Par rapport au dosage direct au spectromètre on a une perte de :

0,97 % d'azote 15 avec la distillation direct,

1,84 % d'azote 15 avec la minéralisation.

0,97 %  $\implies$  3  $\mu\text{g}$  d'azote 15

1,84 %  $\implies$  5,4  $\mu\text{g}$  d'azote 15

Si l'on suppose que tout l'azote 15 perdu est restée dans le circuit analytique, un échantillon de sol non marqué contenant un mg d'azote sera contaminé et enrichi respectivement de 0,30 % et 0,54 % alors qu'avec les sols sénégalais des essais au champ, l'excès isotopique ne varie en général que de 0,050 % à 0,200 %. Il apparaît donc nécessaire de prendre un certain nombre de précautions au cours du dosage chimique pour éviter les contaminations ;

- Laver à l'alcool la rampe de distillation après chaque série: l'alcool entraîne 99 % de l'azote restant dans la rampe
- Passer toujours en priorité les échantillons faibles en teneurs avant ceux fortement marqués.
- Contrôler aussi la non contamination de la verrerie.

### 32 - Analyses isotopiques

Ces dosages sont délicats à effectuer et demandent un certain nombre de précautions surtout pour les échantillons à faibles teneurs isotopiques.

Deux méthodes sont utilisées pour la détermination de la teneur isotopique d'un échantillon marqué;

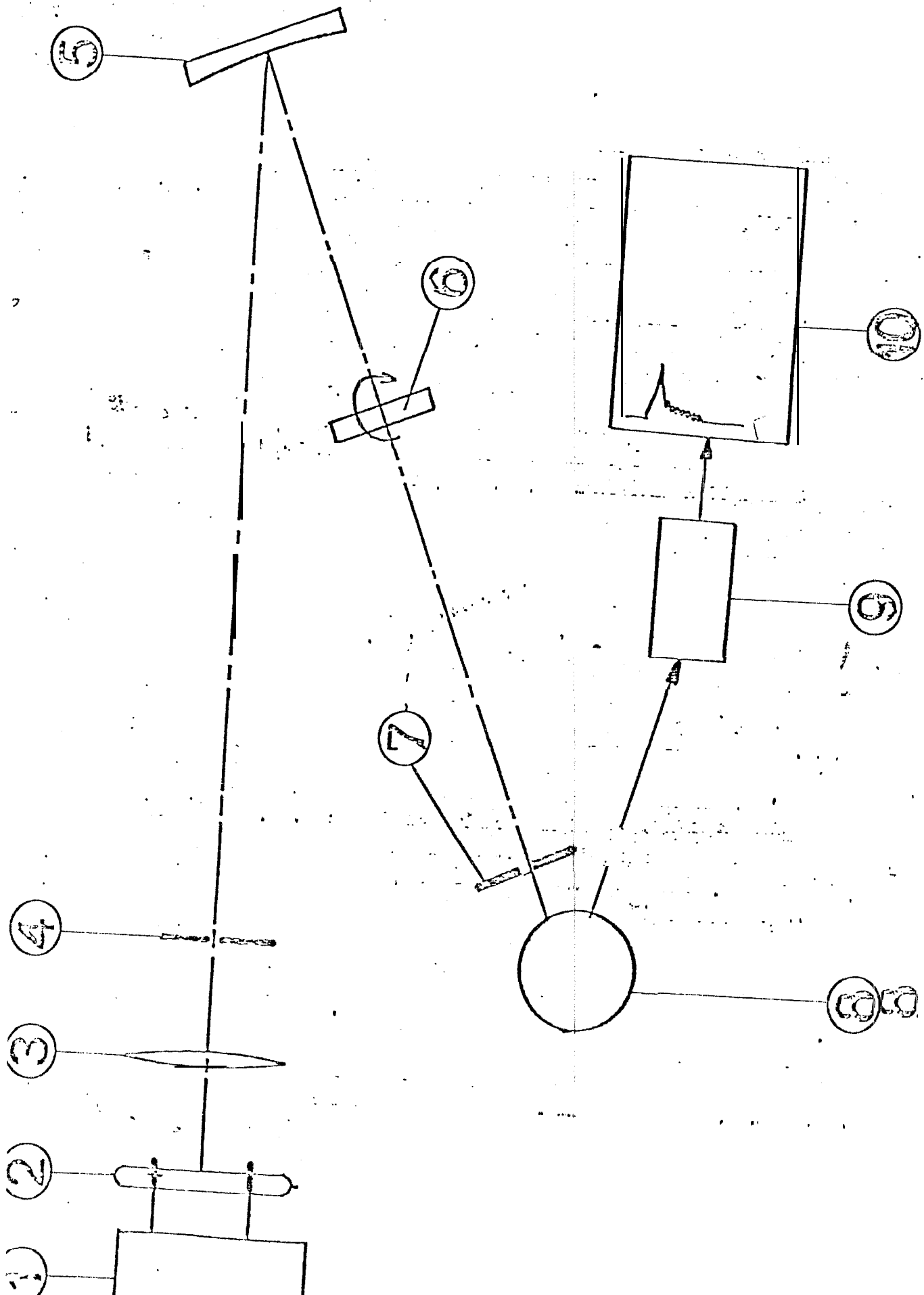
- La spectrométrie d'émission optique
- La spectrométrie de masse

#### 421 - Principe et fonctionnement du spectromètre optique GSO1

La méthode est basée sur l'excitation des molécules d'azote gazeux par un champ électrique à haute fréquence. La lumière émise de l'ampoule est focalisée au moyen d'une lentille convergente sur la fente d'entrée en direction d'un réseau fixé. Chaque molécule émet une longueur d'onde différente ;

$^{14}\text{N}$	$^{14}\text{N}$	émet une longueur d'onde:	= 2976 Å
$^{14}\text{N}$	$^{15}\text{N}$	" " " "	= 2983 Å
$^{15}\text{N}$	$^{15}\text{N}$	" " " "	= 2989 Å

FF1 = SCHEMA DE PRINCIPE DU SPECTROMETRE OPTIQUE



PCC

Schéma du Spectromètre G.S.1.

- 1 - Haute fréquence
- 2 - Tube à décharge sans électrode
- 3 - Lentille convergente
- 4 - Fente d'entrée
- 5 - Réseau concave
- 6 -Lame à faces parallèles
- 7 - Fente de sortie
- 8 - Photomultiplicateur
- 9 - Amplificateur
- 10 - Enregistreur.

Le balayage des différentes longueurs d'onde est obtenu par une lame à faces parallèles interposée sur le trajet du faisceau diffracté et tournant sur un axe perpendiculaire. De ce fait l'angle d'incidence varie et les longueurs d'ondes passent successivement par la fente de sortie, Le réseau concave permet d'obtenir une image directe de la fente d'entrée, le signal reçu par le photomultiplicateur est amplifié, enregistré sous forme de pics par un enregistreur potentiométrique, Voir schéma du principe : figure N° 1 (F1).

La radiation lumineuse émise par les molécules, donc la hauteur des pics enregistrés, a une intensité proportionnelle à la concentration des molécules,

La fente de sortie est réglée de telle sorte qu'elle capte les longueurs d'onde variant de 2970 à 3000 Å. Celles-ci étant très rapprochées, les signaux sont transmis sous formes de bandes qui se chevauchent. Le balayage se fait de façon symétrique :

28 - 29 - 30 - 30 - 29 - 28

#### 422 - Spectromètre de masse VARIAN GD. 150

##### - Fonctionnement

Il est composé de différentes parties :

. Un système d'introduction qui répond à quatre impératifs indispensables :

- Une bonne étanchéité
- Une tension de vapeur négligeable
- Un pouvoir d'adsorption minimal
- Une grande inertie chimique.

voir figure n° 2 : dispositif d'introduction.

Tous les organes du dispositif sont isolés entre eux par des vannes. Il est muni d'un groupe de pompage primaire et secondaire qui permet d'obtenir un vide de l'ordre de  $10^{-7}$  torr. Il est indispensable d'une part, de maintenir la source à une pression suffisamment faible pour que les gaz résiduels soient négligeables devant les gaz analysés, et d'autre part d'éliminer rapidement, à la fin de l'analyse, les gaz introduits dans le système d'échantillonnage.

. Une Source d'ions construite par des matériaux magnétiques. La source doit présenter :

- Un rendement suffisant et indépendant de la masse,
- Une bonne stabilité des différentes tensions qu'elle reçoit. ces tensions doivent pouvoir être mesurées et faciles à contrôler.

3: photo du spectromètre de masse

3a: Sdm au complet

3b: Sdm + accessoires

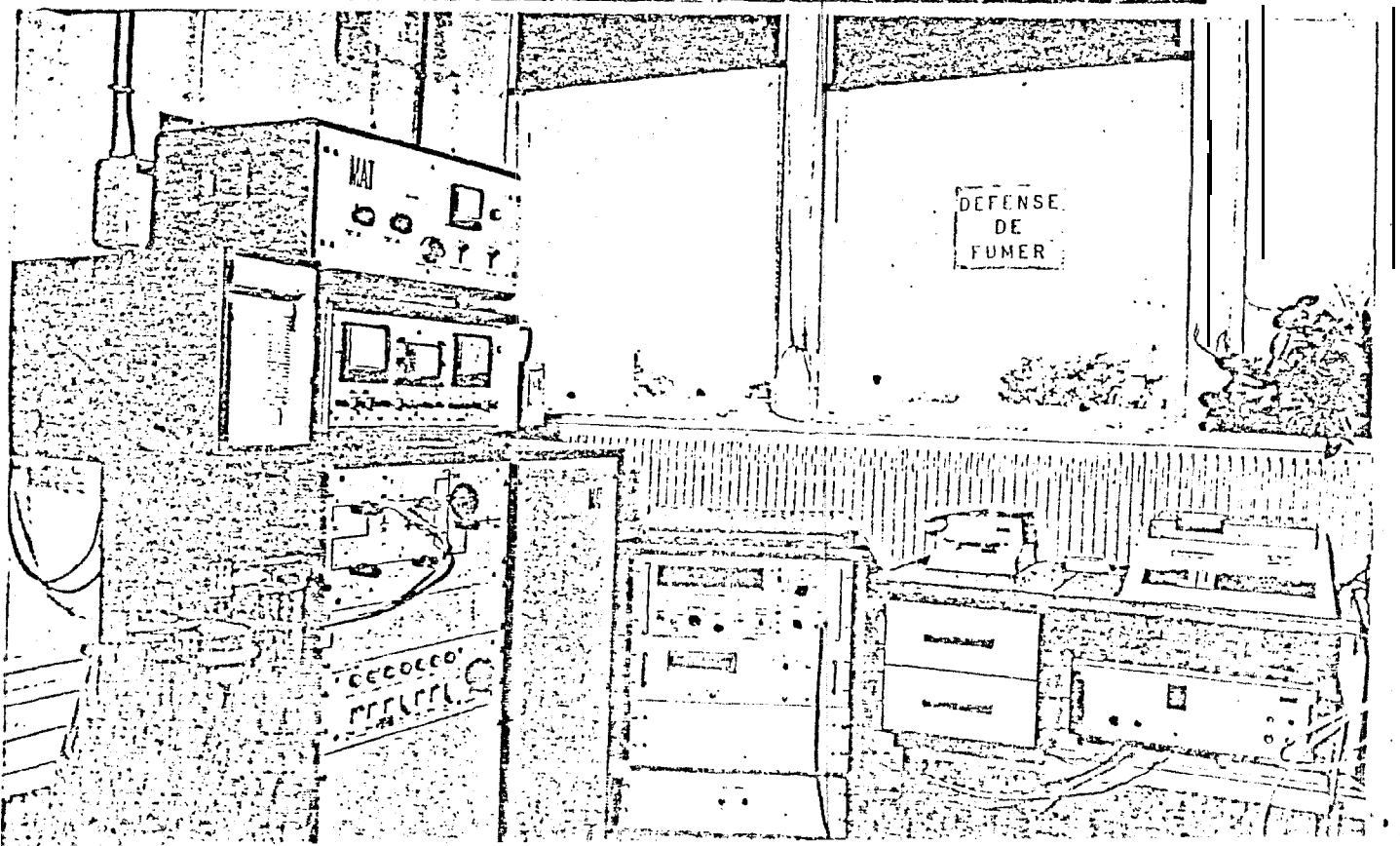
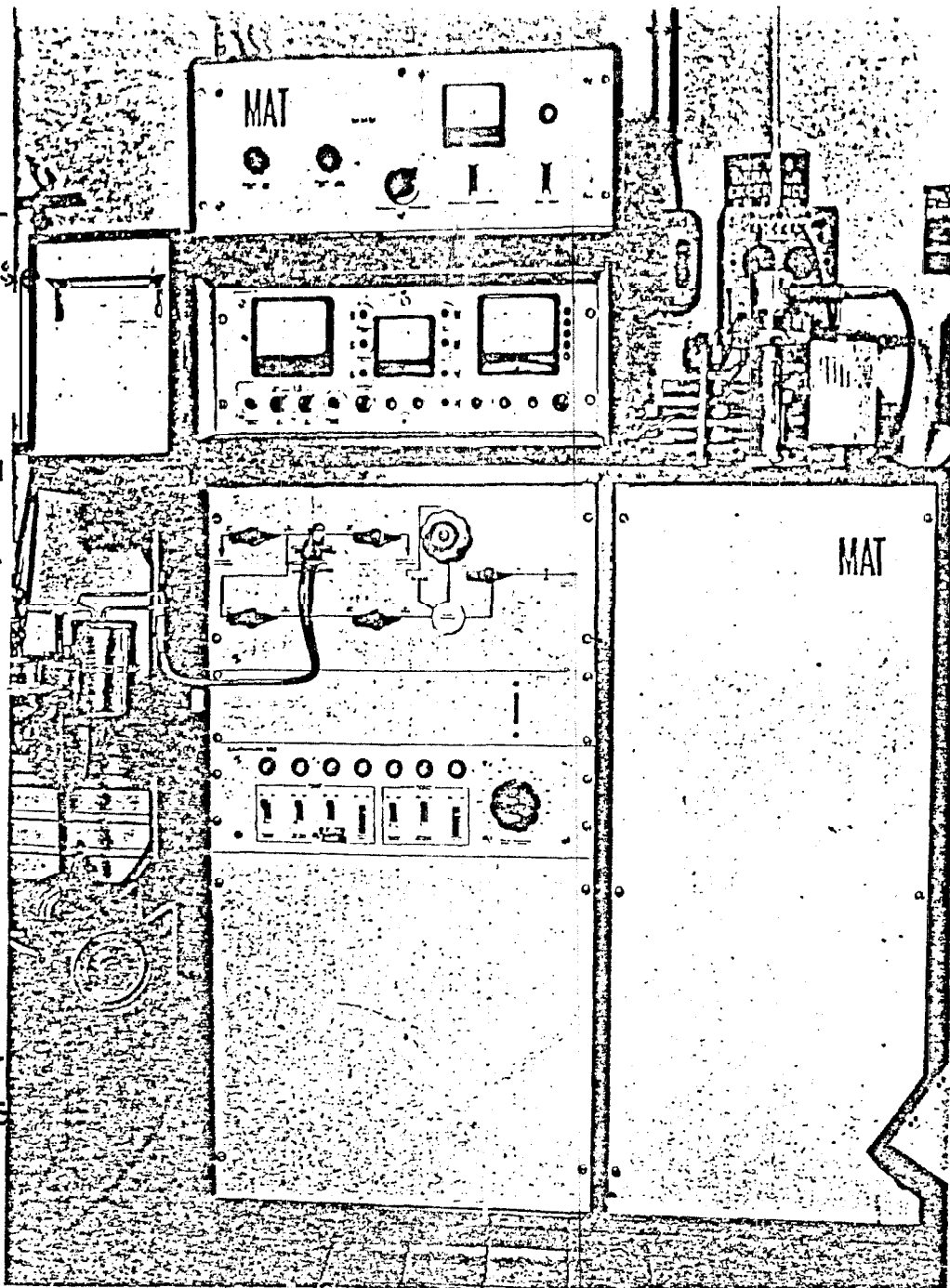
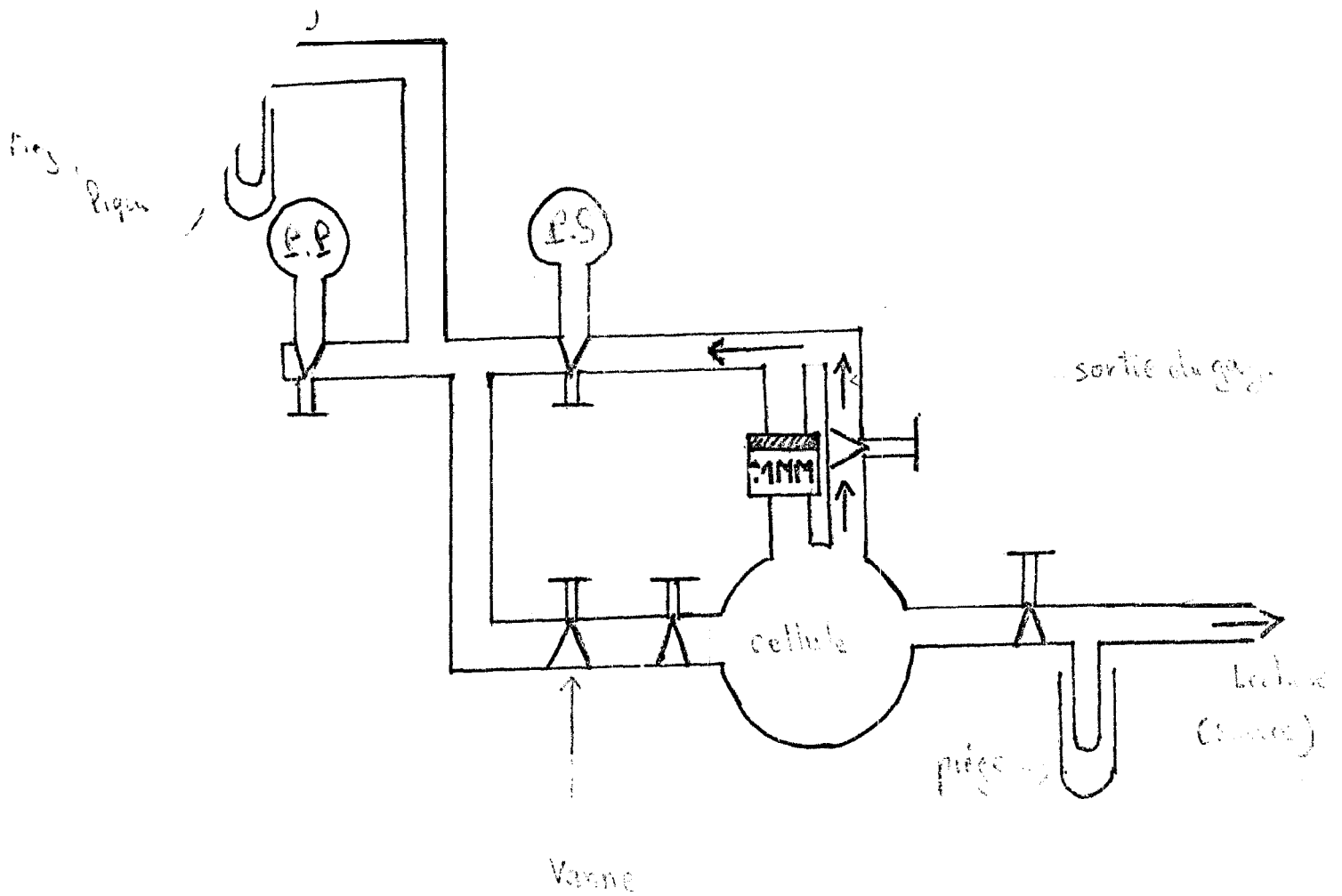


Schéma dispositif d'introduction  
du Spectromètre de Masse



P.P. : pompe primaire

P.S. : pompe secondaire

A.R. : appareil de mesure

- Une bonne dispersion énergétique relative des ions assez faibles pour obtenir le maximum de résolution.
- Une bonne stabilité de la température fournie par un filament de tungstène chauffé entre 100 et 250 °C
- Un système analyseur qui permet la séparation des ions effectuée par un secteur magnétique.
- Un collecteur qui reçoit les ions dans la cage de Faraday à la sortie du tube analyseur.
- Un amplificateur - enregistreur : les signaux sont amplifiés et transmis à l'enregistreur sous forme de pics, Un atténuateur est placé à la sortie de l'amplificateur.

Balayage du spectre : les pics sont très bien séparés car l'appareil à une bonne résolution. Il se fait dans le sens des masses croissantes : 28 - 29 - 30 - 28 - 29 - 30.

Le spectromètre est relié à d'autres appareils complémentaires pour gagner surtout du temps dans les travaux de routine et aussi supprimer les erreurs commises par les travaux manuels. Il s'agit :

d'un voltmètre numérique avec une précision de  $10^{-4}$  permettant de relever directement l'amplitude des pics et de contrôler la remise à zéro ;

Un indicateur de masse ;

Un interface pour l'entrée des données dans le calculateur ;

Un calculateur muni d'un programme approprié. Voir photo du spectromètre de masse et accessoires (F3).

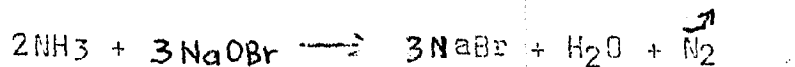
#### - Principe

L'échantillon d'azote gazeux  $N_2$  est envoyé dans la source sous un vide de  $10^{-7}$  torr environ. Un faisceau d'électrons émis par le filament sur la trajectoire bombarde les molécules d'azote. Ces derniers se fragmentent au cours de leur ionisation et on obtient des atomes positifs qui se séparent suivant le rapport de leur masse et charge. Les signaux reçus sont collectés dans la cage de Faraday puis sont transmis à l'enregistreur qui les affiche sous forme de pics. Les hauteurs de pics (nombre d'ions) sont proportionnelles à la pression partielle du gaz ou à la concentration molaire. Les pics 28, 29 et 30 sont respectivement caractéristiques des molécules de masse 28 ( $^{14}N$ ,  $^{14}N$ ), 29 ( $^{15}N$ ,  $^{14}N$ ) et 30 ( $^{15}N$ ,  $^{15}N$ ).



423 - Analyses

Après dosage chimique, l'azote est sous forme de sulfate d'ammonium que l'on traite avec l'hypobromite de sodium pour la conversion en azote gazeux suivant la réaction :



Un dispositif de pompage est indispensable pour travailler sous vide à environ  $10^{-6}$  torr.

La méthode à l'hypobromite est dérivée de la méthode de Rittenberg qui consiste à prendre des appareils en verre qui portent son nom, et composés de deux parties :

- Une partie avec rodage  $\theta$  et deux boules,
- Une autre avec rodage  $\theta$  et une sortie de gaz.

Dans une boule on met un à deux ml d'hypobromite concentré dilué à demi avec de l'eau distillée.

Dans l'autre on met l'échantillon sous forme de sulfate d'ammonium. On procède à la lyophilisation après congélation de l'échantillon et l'hypobromite à l'azote liquide (à  $-196$  °C à une atmosphère) pour éviter une conversion anticipée due aux sous-bresauts, sous vide des solutions non congelées. Après dessiccation complète de l'échantillon, on réchauffe l'hypobromite et on effectue la conversion en basculant l'hypobromite dans la boule contenant l'échantillon. La conversion est immédiate : dégagement d'azote gazeux  $\text{N}_2$  recueilli en ampoules pour les échantillons destinés au spectromètre optique, introduit directement dans l'appareil pour les analyses au spectromètre de masse.

424 - Erreurs d'analyses

Deux types d'erreurs influencent les résultats donnés par le spectromètre de masse. Ces erreurs ont une importance d'autant plus grande que les échantillons ont de faibles teneurs :

- Les fuites au niveau du système d'introduction ou de l'appareil même de Rittenberg qui se traduisent par une entrée d'air qui dilue l'azote de l'échantillon et diminue l'excès isotopique. Cette erreur peut se corriger avec la détermination des teneurs en Argon (pic 40) ou en oxygène (pic 32) qui sont des gaz de l'air. Nous avons adapté la correction avec l'argon qui est possible dans le cas où le volume d'air introduit n'est pas trop important par rapport au volume de gaz à analyser. Pour les échantillons à fortes teneurs isotopiques supérieures à 5 %, la contamination par l'air n'est pas gênante car les calculs peuvent être effectués directement

avec les pics 29 et 30, leurs valeurs étant peu ou pratiquement pas affectées par la présence d'air,

Les parasites au niveau du système électronique lorsque les échantillons sont pauvres en azote et à faible teneur isotopique, les parasites provoqués par des signaux extérieurs à l'appareil pouvant modifier notablement les résultats obtenus par calcul automatique. On a constaté qu'avec un pic de masse 29 de tension inférieure à 50 mvolts, ces parasites peuvent faire varier facilement les résultats d'un excès du simple au double. Dans ce cas on préfère enregistrer l'échantillon sur papier graphique car l'enregistreur est indépendant du système voltmètre - calculateur,

Exemple : soit un échantillon de solde :

	pic 23	pic 28	R	T	E
Energ. mV	31,6	3580	0,008827	0,423	0,061
Calc. mV	33,9	3643	0,009305	0,463	0,101

⇒ une erreur de 4,0 % sur la valeur calculée à partir des pics

T = teneur isotopique

E = excès isotopique

Energ. : enregistreur

Calc. : calculateur - voltmètre

R : rapport  $\frac{\text{pic 29}}{\text{pic 28}}$

#### 425 - Expressions des résultats

On suppose que la combinaison des atomes se fait au hasard et deux à deux.

$$\text{formule générale : } \% \text{ } ^{15}\text{N} = \frac{\frac{1}{2} h^{29} + h^{30}}{h^{28} + h^{29} + h^{30}} \times 100$$

$h^{28}$  = pic 28 des molécules d'azote ( $^{14}\text{N} \text{ } ^{14}\text{N}$ )

$h^{29}$  = pic 29 des molécules d'azote ( $^{15}\text{N} \text{ } ^{14}\text{N}$ )

$h^{30}$  = pic 30 des molécules d'azote ( $^{15}\text{N} \text{ } ^{15}\text{N}$ )

La formule générale est valable dans tous les cas mais inconvenient est que le pic 30 n'est pas toujours mesurable, il a donc été trouvé la méthode de résolution suivante,

..//..

soit  $p$  la fréquence d'atome d'azote 14

soit  $q$  la fréquence d'atome d'azote 15

$$(p + q)^2 = p^2 + 2pq + q^2 \text{ avec } p + q = 1$$

- Cas des teneurs peu enrichies ( $< 5\%$ )

$p^2$	correspond	au nombre de molécules	28	$N_2$
$2pq$	"-	"-	"-	29
$q^2$	"-	"-	"-	30

$$R = \frac{h^{29}}{h^{28}} = \frac{2qp}{q^2} = \frac{2p}{q}$$

$$\Rightarrow \% \text{ } ^{15}\text{N} = \frac{q}{p+q} \times 100 = \frac{\frac{R}{2}}{1+\frac{R}{2}} \times 100$$

$$\boxed{\% \text{ } ^{15}\text{N} = \frac{100R}{2+R}}$$

- Cas des teneurs enrichies ( $> 5\%$ )

$$R' = \frac{h^{30}}{h^{29}} = \frac{q^2}{2pq} = \frac{q}{2p}$$

$$\Rightarrow \% \text{ } ^{15}\text{N} = \frac{q}{p+q} \times 100 = \frac{2R'}{1+2R'} \times 100$$

$$\boxed{\% \text{ } ^{15}\text{N} = \frac{200R'}{1+2R'}}$$

Excès isotopique = teneur isotopique - teneur iso. naturelle

### 4.3 - Conclusion

Les échantillons des essais entrepris au cours de ce stage ont été analysés essentiellement au spectromètre de masse variant GD 150. Le spectromètre de masse constitue encore la meilleure technique pour l'analyse isotopique rapide et précise d'éléments stables, elle demeure malgré les progrès réalisés exigeante et les coûts en investissement et en fonctionnement sont assez élevés. Aussi pour les analyses isotopiques de l'azote, les structures se tournent vers le spectromètre optique. Vu sa performance, le spectromètre de masse reste

nécessaire pour tracer la courbe d'étalonnage du spectromètre optique.

Les avantages du spectromètre optique par rapport au spectromètre de masse sont d'une part les prix plus bas à l'achat comme à l'entretien et d'autre part la possibilité de réaliser des déterminations isotopiques sur des quantités d'azote moléculaire de l'ordre de quelques  $\mu\text{g}$ . L'inconvénient majeur réside dans la relative inexactitude des mesures pour les faibles teneurs ce qui exclut, par exemple, l'emploi de cette technique lors d'essais agronomiques au champ où l'utilisation d'engrais fortement marqués, voire appauvris est un impératif économique.

Par ailleurs, il est impossible de contrôler, par une détermination d'oxygène ou d'argon, une éventuelle contamination par l'air atmosphérique cause fréquente d'erreurs analytiques donc il apparaît nécessaire de faire des répétitions de dosage dans le temps. Cependant les performances obtenues doivent contribuer à développer l'utilisation de l'azote 15.

#### 5 - EXPERIENCES REALISEES

Trois expériences sur sol sont menées pendant le stage.

- Une expérience en flacons mis à incuber à l'étuve pour déterminer les conditions et la vitesse de dénitrification du sol dior ;
- et deux expériences en pots de 200 g de sol pour étudier respectivement ;

- . le devenir de l'engrais azoté minéral dans le sol,
- . l'arrière effet de la fumure azotée appliquée au champ

Trois types de sol sont étudiés :

- . sol dior : sol sableux ferrugineux peu lessivé
- . sol Nioko : sol sableux ferrugineux lessivé (rouge)
- . sol Séfa : sol sableux ferrugineux lessivé (beige)

Caractéristiques des sols :

- . Matière organique : 0,3 % à 0,7 %
- . Argile + Limon : 4 à 5 %
- . Azote : 0,2 à 0,4 %

### 51 - Dénitrification sur sol dior

Des flacons de 20 g de sol sans culture sont placés à l'étuve à 25 °C. Deux traitements sont étudiés : sol avec et sans compost. On apporte des nitrates marqués : 2 mg de N/flacon. Le sol est amené à une humidité identique à celle de la capacité au champ. Celle-ci est réajustée avec de l'eau distillée tous les deux jours pour éviter la dessiccation en surface.

A la fin de l'expérimentation, on constate une dilution de l'excès isotopique de 13 % pour le sol sans compost et de 23 % pour le sol avec compost. Le bilan des nitrates étant assez équilibré, on peut conclure à l'existence de deux effets antagonistes :

- Une dénitrification marquée par une perte d'azote 15 ;
- Une minéralisation de la matière organique du sol se traduisant par une augmentation des nitrates : voir courbe 1 et 2.

### 52 - Devenir de l'engrais minéral azoté

C'est un essai en pots placés à la serre aux environs de 25 °C avec culture de Ray Grass (300 mg de graines/pot).

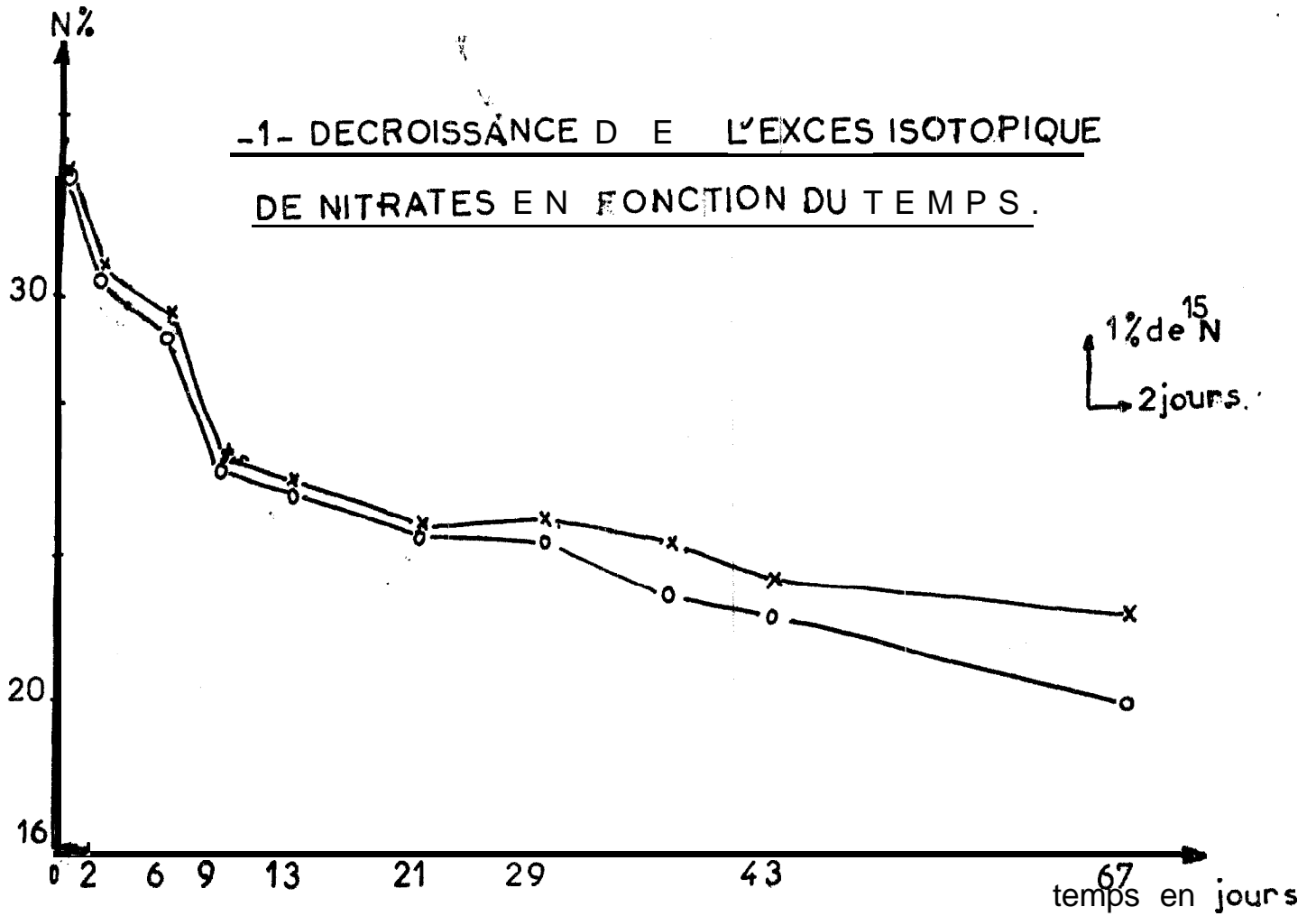
Nous avons appliqué trois engrais azotés fortement enrichis en azote 15 (excès égal à 31 %) :

- . sulfate d'ammonium
- . nitrates de calcium
- . urée dont 30 mg de N par pot, à trois types de sol de Sénégal (sol dior, sol Nioko et sol Séfa). Une seule coupe du Ray Grass est effectuée.

Dans l'ensemble les pertes en azote minéral varient entre 7 à 15 % sauf dans le cas du sol dior par lequel on note une mauvaise absorption du sulfate d'ammonium, les pertes s'élèvent à 22 %. Les percolats étant récupérés et recyclés, ces pertes peuvent être attribuées au phénomène de dénitrification. On note aussi une meilleure immobilisation du sulfate d'ammonium dans les trois sols. Les différents sols ne paraissent pas avoir un comportement identique vis à vis des trois engrais étudiés bien que leur coefficient d'utilisation ne soit pas très différent : le sol dior aurait préféré l'engrais nitraté, le sol Nioko l'engrais ammoniacal et le sol Séfa de même : voir tableau des résultats n° I. Dans chaque cas, on note une meilleure absorption de l'engrais et moins de pertes.

# ESSAI. DENITRIFICATION SOL DIOR

-1- DECROISSANCE DE L'EXCES ISOTOPIQUE  
DE NITRATES EN FONCTION DU TEMPS.



-2- QUANTITE D'AZOTE NITRIFIEE  
EN FONCTION DU TEMPS.

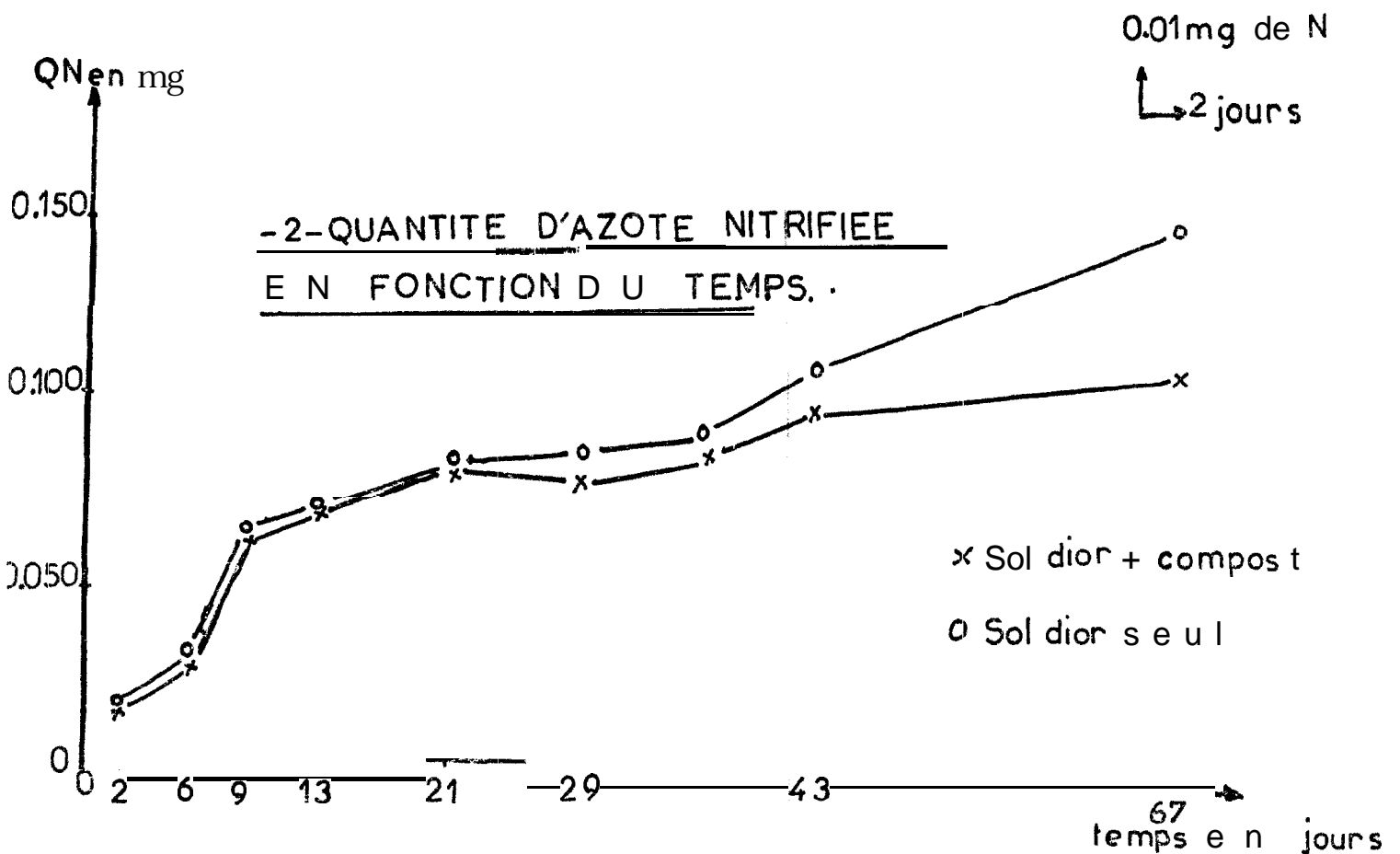


Tableau - I : Coefficient d'utilisation (CU) en %  
moyenne sur cinq répétitions

Traitement	Sol cu	Dior	Nioro	Beigo	$\bar{m}$
AMMONIACALE	1	34,52	67,09	62,61	
	2	14,51	3,96	5,86	
	3	29,35	22,36	21,49	
	Total	78,38	93,41	89,96	87,25
NITRATES	1	65,48	63,72	64,72	
	2	11,87	8,47	5,96	
	3	9,28	12,94	16,49	
	Total	86,63	85,13	87,17	86,31
UREE	1	58,56	61,35	58,07	
	2	11,22	9,02	4,33	
	3	14,43	18,11	26,55	
	Total	84,21	88,48	88,95	87,21

1 = CU plante

2 = CU racine + refus

3 = cl. sol

Essai : devenir de l'engrais azoté dans le sol

53 - Arrière effet de la fumure azotée appliquée au champ

L'essai est en pots comme le précédent mais avec une température à la serre plus élevée, aux environs de 30 °C. L'expérience est effectuée sur le sol Nioro faiblement marqué (0,100% d'excès) et avec quatre traitements : sol en début de cycle avec fumier (DAF) et sans fumier (DSF), en fin de cycle avec fumier (FAF) et sans fumier (FSF). Les prélèvements de sol sont faits en fin de cycle 78 et début de cycle 79.

Le témoin est le même sol non marqué avec ou sans apport de compost de mil et ayant reçu de l'engrais fortement marqué à l'azote 15 : 32 % d'excès ; 20 mg d'engrais marqué ou non par pot. Afin de confirmer les résultats de l'expérimentation précédente sur la mauvaise absorption du sulfate d'ammonium sur le sol dior, deux traitements supplémentaires sont étudiés : sol dior avec sulfate d'ammonium et avec urée marquée.

Les expériences sont faites avec culture de Ray - Grass et deux coupes sont effectuées - 300 mg de graines sont apportées au semis/pot. Au cours de cette expérimentation, l'arrosage a été abondant.

Concernant l'arrière effet de la fumure azotée, la quantité d'azote 15 obtenue à l'arrivée est supérieure d'environ 30 % à celle de départ. Le sol est faiblement marqué, ce supplément d'azote 15 peut parvenir d'une contamination par les pots voisins où l'engrais apporté est fortement enrichi. Un calcul sommaire montre qu'un transfert de seulement de 1% de l'azote de l'urée marquée donne une augmentation de 30 % sur les pots faiblement enrichis.

Le bilan en azote total s'avère plus intéressant : les pertes par dénitrification varient de 7 à 12,6 % sauf pour le traitement avec compost où elles sont nulles : voir tableau des résultats n° II.

Les résultats des traitements additionnels confirment la mauvaise absorption du sulfate d'ammonium par la plante à la première coupe. Une meilleure immobilisation de l'engrais dans le sol est vérifiée par la deuxième coupe voir tableau des résultats n° III.

Par contre les pertes d'azote minéral sont énormes, elles varient de 35 à 46 % sauf pour le sulfate d'ammonium (20 %). Compte tenu de l'humidité du sol et de la température de la serre ( $< 30^{\circ}\text{C} >$ ), un certain nombre de conditions étaient requises pour favoriser la dénitrification.



Tableau - II : Bilan en azote total en mg

	qtp	qtRR	qtS	qt	..	Pertes%
DAF	12,8	7,7	50,1	70,7	- 5,2	6,9
DSF	12,8	8,3	52,7	73,8	-10,1	12,0
FAF	10,5	7,2	48,9	66,6	- 9,3	12,2
FSF	12,4	5,7	51,7	69,8	-10,0	12,6
SNAC	17,1	10,3	81,4	108,8	+ 1,6	+ 1,5
SNSC	15,5	9,4	56,9	81,8	- 3,9	4,56
SDU	12,4	7,9	33,2	53,6	- 8,6	13,8
SDS	14,6	8,0	35,2	57,8	- 4,8	7,6

qt = quantité d'azote total

p = plante - RR = racine + refus. S = sol.

SNAC = sol Nioro avec compost

SNSC = sol Nioro sans compost

SDU = sol dior avec urée

SDS = sol dior avec sulfate

Essai arrière effet de la fumure azotée.

Tableau - III : Comportement du sulfate d'ammonium dans le sol dior

		M.S. en mg	N total en mg	%15 N départ	Pertes NM en % fin de culture
Sol dior + Sulfate	1ère C	186	8,04	25,51	
	2e C	217	6,54	24,84	19,7
Sol dior + Urée	1ère C	175	8,96	31,74	
	2e C	163	3,74	7,66	46,22
Sol Nioro + Urée	1ère C	346	7,60	36,65	
	2e C	142	3,50	5,73	35,6

1ère C = première coupe  
 2e C = deuxième coupe  
 M.S. = Matière sèche  
 N = azote  
 N.M. = azote minéral

Essai : arrière effet de la fumure azote : traitement additionnel

54 - Conclusion

Une importante superficie de territoire sénégalais est occupée par les sols aux horizons: de surfaces très sableux et pauvres en éléments minéraux en général, en azote en particulier.

Les expériences suivies pendant ce stage ont permis de cerner certains problèmes posés par ces sols. Nous avons surtout étudiés les pertes par dénitrification qui sont les moins connues, les pertes par lessivage étant éliminées puisque les percolats sont récupérés et recyclés. Nous avons pu constater que des apports trop grands d'eau et une température forte (supérieure à 25°C) entraînaient une immersion d'eau au niveau des racines et une décomposition de la matière organique facilement fermentescible se traduisant par une production abondante de nitrates qui aboutissaient à la formation d'azote moléculaire qui se dégage. Il est donc nécessaire de contrôler ces deux facteurs dans la mesure du possible dans les cultures. Un apport de matière organique réduit les pertes par une meilleure immobilisation de l'azote dans le sol. Notons aussi qu'un choix judicieux de différents engrais selon les divers types de sol est à souhaiter pour une réduction de ces pertes.

---