

Dénitrification dans les aquifères de socle : Etat des connaissances pour une gestion des eaux souterraines

Denitrification in hard-rock aquifers: state of knowledge for groundwater management

Hélène Pauwels⁽¹⁾, Alexandre Boisson⁽¹⁾, Sarah Ben Maamar⁽²⁾, Virginie Vergnaud-Ayraud⁽²⁾, Alexis Dufresne⁽²⁾, Luc Aquilina⁽²⁾

(1) BRGM, Avenue Claude Guillemin, BP 36009, 45060 Orléans Cedex 02, France
h.pauwels@brgm.fr

(2) OSUR, Université de Rennes 1-CNRS, Rennes, France;

I. INTRODUCTION

La dénitrification, transformation des nitrates en une espèce gazeuse (N_2O ou N_2) pouvant s'échapper dans l'atmosphère, constitue un atout majeur pour la qualité des eaux, tant vis-à-vis du bon état des masses d'eau que de la qualité des eaux souterraines destinées à l'alimentation en eau potable. Ce processus est connu pour opérer naturellement dans divers contextes géologiques et notamment dans les aquifères de socle à condition que les donneurs d'électrons appropriés soient disponibles. Ici, nous synthétisons un ensemble de travaux conduits à travers la Bretagne, région dont la qualité des eaux est fortement impactée par les activités agricoles, mais dont la contamination en nitrate reste malgré tout atténuée par la dénitrification. Nous abordons les processus mis en jeu, les outils disponibles pour les mettre en évidence, leur cinétique et la question critique de la durabilité du processus.

II. CONTEXTE GEOLOGIQUE ET DENITRIFICATION

II. 1 Variation spatiale des teneurs en nitrates

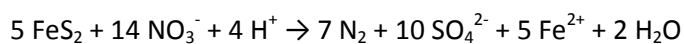
Depuis plusieurs décennies, des études sur le comportement des nitrates sont réalisées sur l'ensemble du massif Armoricaïn avec des sites d'études situés dans le granite Hercynien ou les schistes du Briovérien. Cette région fortement impactée par les activités agricoles, présente des teneurs élevées en nitrate dans les eaux de surface. Néanmoins, dans les eaux souterraines, si des teneurs très élevées, pouvant dépasser 100 mg/l ont été rencontrées à quelques mètres de profondeur, une diminution des concentrations en nitrates avec la profondeur a été observée à maintes reprises. Deux raisons majeures peuvent expliquer cette chute des teneurs en nitrate observée avec la profondeur :

- la mise en place d'une dénitrification ;
- la présence d'eaux anciennes qui n'ont jamais été contaminées par la pollution agricole.

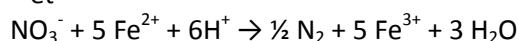
Depuis sa mise en évidence sur la laiterie de Ploudaniel dans les années 80, le processus de dénitrification a été largement étudié sur l'ensemble de la Bretagne (e.g. Pauwels et al., 1998, 2010 ; Faillat et al., 1999, Ayraud et al., 2006; Tarits et al., 2006 ; Roques et al., 2014). Par ailleurs, une stratification des eaux, et notamment la présence d'eaux plus anciennes en profondeur, rechargées avant l'intensification des activités agricoles, a été mise en évidence par l'utilisation des traceurs environnementaux que sont les CFC et le SF₆ (Ayraud et al., 2008 ; Aquilina et al., 2012). La relation précédemment observée entre les teneurs en nitrates et la teneur en tritium (Pauwels et al., 2000) atteste également du lien entre la teneur en nitrate et la décennie au cours de laquelle l'eau s'est infiltrée. Ces études ont montré que l'extension des processus de dénitrification en profondeur restait fortement limitée et que ces processus sont principalement actifs dans la partie altérée des aquifères ou lors des perturbations anthropiques que constituent l'exploitation pour l'eau potable.

II. 2 Les donneurs d'électrons

Plusieurs donneurs d'électrons sont susceptibles d'être à l'origine de la dénitrification ; la matière organique, les minéraux sulfurés, tels que la pyrite, et le fer des minéraux étant les plus souvent mentionnés. Dans les aquifères de socle, on trouve des minéraux sulfurés et des minéraux contenant du fer. La réaction autotrophe avec la pyrite est souvent considérée comme étant la réaction principale de dénitrification dans ce milieu (Pauwels et al., 1998 ; Conan et al., 2003 ; Tarits et al., 2006), elle s'écrit :



et



Les signatures isotopiques des sulfates, en particulier la diminution du $\delta^{34}\text{S}$, témoignent du rôle de la pyrite dans le processus de dénitrification observés sur plusieurs sites bretons (Pauwels et al., 2010). Cependant bien qu'une augmentation des concentrations en sulfates soit souvent observée, la stœchiométrie de la réaction est rarement respectée (Boisson et al., 2013 ; Pauwels et al., 1998 ; Tarits et al., 2006).

Contrairement aux sols où elle est largement présente et permet une dénitrification principalement hétérotrophe, la matière organique est peu présente dans les aquifères de socle. En fait, le processus hétérotrophe peut être largement développé dans les zones humides sur quelques mètres de profondeurs. Il a également été mis en évidence hors zone humide à certaines périodes de l'année mais reste contraint à la zone d'altérites (Pauwels et al., 1998) où la présence de bactéries dénitrifiantes hétérotrophes a été observée (Pauwels et al., 2000). Cette présence est d'ailleurs confirmée par une étude en cours, réalisée à une échelle plus large de la Bretagne. Ainsi, bien que les conditions environnementales et notamment la présence de bactéries permette le développement de dénitrification hétérotrophe, ce processus reste toutefois insuffisant pour expliquer l'écart à la stœchiométrie.

La mise en place de réactions complémentaires ou annexes, impliquant notamment des minéraux du Fe²⁺ (Tarits et al., 2006) et/ou de précipitations de minéraux sulfatés a été proposée (Pauwels et al., 2000), mais l'existence de ces réactions doit être confirmée pour permettre une représentation complète de la réaction et des modélisations prédictives plus fiables. La cinétique de réactivité des silicates de fer (Postma, 1991) a longtemps été jugée trop lente pour être significative. Mais, plusieurs études récentes confortent cette possibilité. D'une part, des études de laboratoire en batch (Boisson, 2011) ont notamment non seulement montré un impact limité de l'ajout de pyrite sur la réaction de dénitrification, mais également une corrélation entre potassium et fluor qui semblerait plutôt indiquer un impact de la biotite sur la réaction. Des investigations supplémentaires restent nécessaires pour conforter ces hypothèses qui pourraient être vérifiées en appliquant notamment des traceurs isotopiques. D'autre part, une étude en cours, s'intéressant à la composition des communautés microbiennes sur la base d'un séquençage d'ARNr 16s et portant sur 3 sites bretons, révèle la présence et l'activité de *Gallionellaceae* dont plusieurs membres de la

famille utilisent le fer comme donneur d'électrons. Ces bactéries présentes initialement dans le milieu pourraient agir au fur et à mesure des arrivées d'eaux impactées par les activités agricoles.

La dénitrification est une chaîne de réactions : $\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$ et les donneurs d'électrons peuvent varier à chaque étape. Il y a très peu de connaissance disponible sur ce sujet, quelque-soit le contexte de réaction. Néanmoins la complexité a été illustrée en laboratoire au cours d'expériences de circulation d'eau chargée en NO_3 à travers une colonne de schistes du Briovérien contenant de la pyrite et en présence de *Thiobacillus denitrificans*. Le processus autotrophe n'a pu être amorcé qu'après ajout d'une source de carbone organique qui a initié une réaction hétérotrophe (André et al., 2011).

III. MISE EN EVIDENCE DE LA DENITRIFICATION ET CINETIQUE

III. 1 Les outils chimiques et isotopiques

La dénitrification entraîne la production de N_2 gazeux et celle de N_2O quand le processus n'est pas complet. Néanmoins une simple analyse de ces gaz ne permet pas de mettre en évidence la présence de dénitrification. En particulier, le N_2O est également produit dans les sols lors de la nitrification et la part de N_2O produite dans le sol et entraînée vers les eaux souterraines reste inconnue. Le diazote (N_2) est le principal constituant de l'atmosphère. Ainsi, lors de la recharge, l'eau est naturellement chargée en N_2 , l'occurrence de la dénitrification est alors accessible par comparaison aux teneurs en gaz de l'atmosphère.

La contamination agricole engendre non seulement des teneurs élevées en NO_3 , mais également en Cl, et le rapport NO_3/Cl s'est montré utile pour suivre le processus de dénitrification (Pauwels et Talbo, 2004). Néanmoins, en profondeur, les eaux pauvres en NO_3 (teneurs sous la limite de détection) présentent des salinités assez variables, certaines pouvant atteindre ou dépasser la salinité des eaux souterraines peu profondes et très impactées par les activités agricoles. En fait, cette salinité a pour origine l'intrusion marine datant de 2 millions d'années (Armandine Les Landes, 2014, Aquilina et al., 2015). Ainsi une salinité élevée et l'absence de nitrates ne sont pas indiscutablement les témoins d'un processus intense de dénitrification, mais peuvent témoigner d'une contribution, même très modeste, d'une eau marine très ancienne.

La dénitrification entraîne un fractionnement des isotopes de l'azote et de l'oxygène des nitrates (Mariotti et al., 1988), qui permet de mettre le processus en évidence. Mais il est nécessaire de disposer d'une quantité suffisante de nitrates pour effectuer cette analyse, qui devient impossible lorsque la chute des nitrates est si importante que la concentration passe sous la limite de détection, ce qui est souvent le cas dans le socle Armoricaïn.

Dans les aquifères de socle et en particulier sur le massif Armoricaïn, les isotopes ^{34}S et ^{18}O des sulfates montrent une très large variabilité avec des $\delta^{34}\text{S}$ qui varient de -11 à +25 ‰ et des $\delta^{18}\text{O}$ entre -1 et +20 ‰. Cette variabilité est liée aux apports azotés de l'activité agricole et à la mise en place de réactions redox et de processus d'interaction avec la roche. Cet outil isotopique marque particulièrement la nature du processus de dénitrification. Ainsi, dans un bassin agricole, les signatures isotopiques en sulfates permettent de différencier différents types d'eaux souterraines (Figure 1):

- les eaux récentes peu contaminées ou chargées en nitrates par l'activité agricoles mais non dénitrifiées (en vert) ;
- les eaux dénitrifiées par un processus hétérotrophe dans les zones humides (en bleu) ;
- les eaux dénitrifiées par interaction avec un minéral sulfuré (en rouge);
- Un mélange (en magenta) d'eaux plus au moins dénitrifiées avec des eaux salées anciennes (en rose).

Les isotopes des sulfates fournissent des clefs supplémentaires pour le management des ressources en eaux souterraines dans les aquifères de socle. Par exemple, ils permettent de suivre l'efficacité d'une zone humide et notamment de déterminer si la faible teneur en nitrate est la résultante de la dénitrification dans la zone humide ou d'un apport substantiel d'eau souterraine dénitrifiée en profondeur.

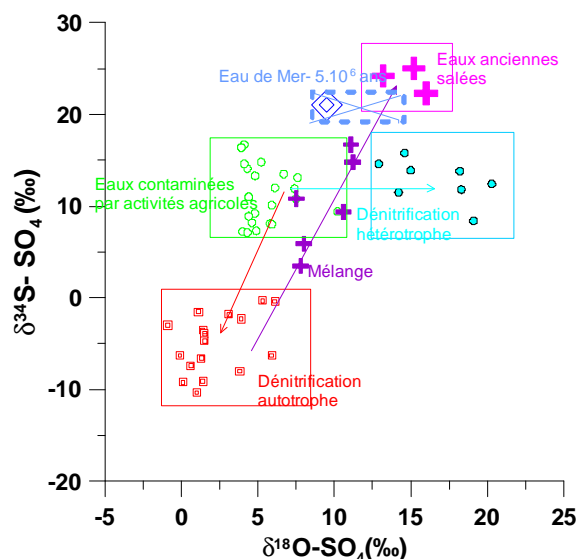


Figure 1 – Evolution des rapports isotopiques des sulfates en aquifères en socle – identification des processus à l'origine de l'abatement des teneurs en nitrates

III. 2 Les tests in-situ

Les réactions de dénitrification et leurs cinétiques sont souvent bien appréhendées en laboratoire, dans des environnements aux propriétés physiques et chimiques connues. Cependant en milieu naturel l'hétérogénéité des flux, caractéristique des aquifères de socle, fonction du développement des réseaux de fractures, induit une hétérogénéité de la réactivité géochimique plus importante et difficilement contrainte, donc peu reproductible en laboratoire. Cette hétérogénéité des flux à l'échelle de la fracture, du puits de la profondeur nécessite des mesures et investigations in situ à différentes échelles ainsi que des développements techniques. Les tests sur sites, consistant en une injection de NO_3 dans un aquifère, permettent à la fois de mettre en évidence la capacité du milieu à dénitrifier, de mieux contraindre les réactions mises en jeu et d'aborder les cinétiques de réactions.

A l'échelle du puits et de son proche entourage, cela consiste en essais de push-pull ou de traçage entre puits où les NO_3 sont injectés dans l'aquifère simultanément à un traceur réactif (Br) avant d'être de nouveau pompés dans le puits qui a servi à l'injection après un temps d'interaction ou dans un puits adjacent après transfert. Cette technique a été utilisée sur le socle breton, à Ploemeur (Boisson et al., 2013) et à Naizin (Pauwels et al., 1998). Dans les 2 cas, des cinétiques remarquablement rapides ont été mesurées, correspondant à une division par 2 des concentrations en nitrates en un peu moins de 1,5 jour à Ploemeur et sur une période comprise entre 2 et 8 jours à Naizin. Ces valeurs sont à comparer à celles obtenues dans d'autres contextes et présentées dans la littérature. Dans un aquifère sableux avec de la pyrite, Postma (1990) trouve une cinétique de dénitrification du même ordre de grandeur, par contre Frind et al. (1990) montrent que plus de 2 années de transfert sont nécessaires pour atteindre un abatement identique. Ce type de test in-situ permet une quantification des sous-produits de réaction (NO_2^- , N_2O) et en conséquence d'aborder la production potentielle de protoxyde d'azote (N_2O), puissant gaz à effet de serre dont la contribution des eaux souterraines reste très peu étudiée (e.g. Hiscock et al., 2003).

III. 3 Les paramètres de la cinétique de dénitrification

Outre l'obtention de valeurs cinétiques potentiellement utiles pour les modèles de simulation des l'évolution des teneurs en NO_3 , les tests réalisés in-situ ont permis de montrer que la cinétique n'était pas une donnée spatialement uniforme, avec l'existence de zones plus ou moins actives dans les fractures, les fissures ou la matrice rocheuse (Pauwels et al., 1998).

Les paramètres de la cinétique de dénitrification ont été étudiés à la fois par des expérimentations en laboratoire et les tests in-situ précédemment cités (André et al., 2011 ; Boisson et al., 2013, 2014). Dans les 2 cas, la quantification des sous-produits de la réaction a permis de développer des modèles de réaction en chaîne particulièrement utiles pour déterminer l'ensemble des paramètres dont dépend la vitesse de dénitrification. Ces principaux paramètres identifiés comprennent:

- la teneur en nitrate ;
- la nature du donneur d'électron et la composition chimique globale de la phase aqueuse. L'enthalpie libre de la réaction avec la pyrite est très élevée, permettant de négliger l'effet thermodynamique et donc la composition chimique de l'eau sur la cinétique de réaction. Par contre, lorsque des réactions moins énergétiques sont impliquées (e.g. avec certains minéraux du fer), le facteur thermodynamique devient important ;
- la teneur en donneur d'électron ;
- la quantité de biomasse. De ce fait, le développement des populations microbiennes peut entraîner une augmentation du taux de réaction au cours du temps;
- la vitesse d'écoulement. Ce dernier point a été démontré lors d'une expérimentation en milieu synthétique (Boisson et al., 2014) conduites avec des écoulements continus et maîtrisés.

Ainsi, dans un milieu, en présence d'un donneur d'électron donné, les interactions entre écoulements, biofilms et nitrates qui se mettent en place et impactent la vitesse de dénitrification peuvent être synthétisées par le schéma suivant :

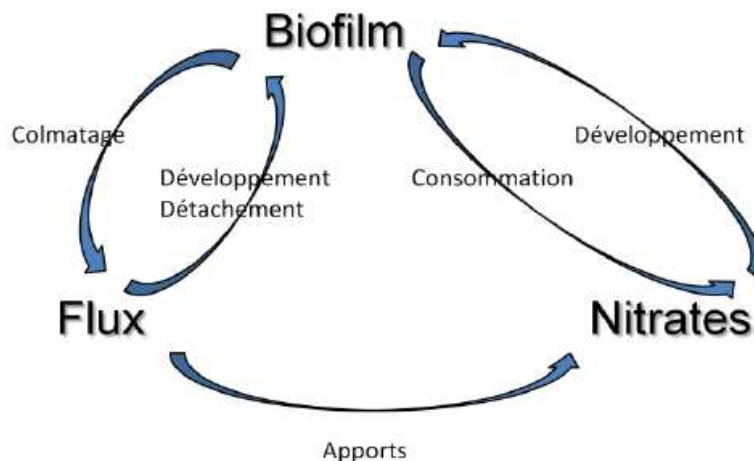


Figure 2 – Interactions entre écoulements, biofilms et nitrates

La cinétique de dénitrification dans le système aquifère à large échelle est donc contrôlée par un ensemble de systèmes dénitrifiants locaux, à l'échelle de la fracture, de la fissure ou du pore. Une compréhension de l'ensemble des processus à l'échelle d'un site est nécessaire pour aborder la réactivité globale du site.

IV. DURABILITE DU PROCESSUS

IV.1 Quantification

Compte-tenu de l'importance des activités agricoles en Bretagne, la quantification et la durabilité du processus de dénitrification sont des paramètres clefs de l'évolution future des teneurs en nitrates dans les eaux souterraines. La contribution globale annuelle des eaux souterraines à l'alimentation des rivières se situe, selon les bassins versants, entre 35 et 85 % (Mougin *et al.*, 2008 ; Aquilina *et al.*, 2012), ainsi la qualité des rivières bretonnes dépend fortement de la dénitrification en milieu souterrain et de l'évolution du processus au cours du temps. La quantification du processus peut être abordée à l'échelle du site sur la base d'un bilan chimique ou de modèles de mélange (Roques *et al.*, 2014). La cinétique extrêmement rapide du processus de dénitrification conduit à un taux de dénitrification très important lorsque le pompage dans l'aquifère sollicite des niveaux très chargés en nitrates : des teneurs faibles en NO_3 ont ainsi été observées à Saint-Brice correspondant à près de 100% d'abattement (Roques *et al.*, 2014). A l'échelle du bassin, des modèles inverses ou distribués ont été utilisés pour quantifier la dénitrification qui, comparée aux vitesses de transfert, peut alors être considérée comme instantanée. Ainsi, sur le bassin du Coët-Dan, les résultats obtenus par Pinault *et al.* (2001) et Conan *et al.* (2003) convergent vers une contribution très significative d'eau dénitrifiée au fonctionnement des cours d'eau : 25% du flux d'eau provenant du milieu souterrain a été dénitrifié par réaction avec la pyrite et 65% des nitrates lessivés vers le milieu souterrain disparaîtraient par dénitrification. Ces deux études restent ponctuelles, vraies pour le bassin du Coët-Dan, mais ne présument en rien de la contribution globale des eaux souterraines dénitrifiées à l'ensemble des cours d'eau bretons.

IV.2 Durabilité

Les nombreuses études réalisées ont considérablement fait évoluer les connaissances sur les réactions de dénitrification en contexte de socle. Cependant, l'évolution de la réactivité ainsi que sa durabilité restent relativement peu connues. La quantification des transferts de nitrates sur un bassin a conduit certains auteurs à estimer la durabilité du processus. La durabilité de la réaction autotrophe sera d'abord contrainte par la quantité du donneur d'électron dans la phase solide et des quantités de nitrates lessivés vers les eaux souterraines. Sur ces bases simples, le processus apparaît durable et pourrait continuer à épurer les eaux souterraines bretonnes pendant plusieurs centaines, voire milliers d'années, si aucune modification des quantités d'intrants n'était apportée (Pauwels *et al.*, 2000 ; Conan *et al.*, 2003). Néanmoins, les mêmes auteurs soulignent qu'il s'agit d'une vision extrêmement optimiste et irréaliste puisqu'elle ne tient pas compte de l'accessibilité de la phase réactive, notamment de la pyrite. Or, l'hétérogénéité, caractéristique de l'aquifère de socle, implique que toute la pyrite ou tout autre donneur d'électron solide n'est pas nécessairement facilement accessible à une réaction avec les nitrates. On peut d'ailleurs noter dans plusieurs cas alors qu'on n'observe pas que de dénitrification dans un aquifère, que la mise en pompage provoque en revanche une forte chute des concentrations en nitrate (Tarits *et al.*, 2006 ; Roques *et al.*, 2014). Celle-ci est sans doute à attribuer à la modification des chemins qu'empruntent les flux qui permettent d'activer de nouvelles surfaces réactives. D'ailleurs, les vitesses de dénitrification différentes selon le milieu de circulation des eaux observées lors de tests in-situ (Pauwels *et al.*, 1998) doivent s'expliquer par cette hétérogénéité de distribution et d'accessibilité de la pyrite. Dans les zones, *a priori* très accessibles, telles que les fissures et fractures dans lesquelles les eaux circulent, la disponibilité va se réduire par épuisement et l'accessibilité peut diminuer en raison de précipitations à la surface des minéraux qui deviennent moins réactifs.

L'accessibilité s'entend vis-à-vis de la phase aqueuse, mais également de la population microbienne. Dans les zones les moins accessibles, seules des réactions purement chimiques, peuvent se produire, après diffusion des ions vers le donneur d'électrons, à condition que le NO_3 ait préalablement été réduit en NO_2 (Parmentier *et al.*, 2014). On ne peut donc exclure, au fur et à mesure de l'épuisement des donneurs

d'électron facilement accessibles, une évolution vers un système où la réaction chimique deviendrait de plus en plus importante au regard de la réaction biologique. L'impact sur la cinétique de réaction ne serait probablement pas négligeable, mais reste à déterminer.

Bien que déterminante pour le futur de la qualité des eaux en Bretagne, la durabilité du processus reste très peu abordée. Le lien clair entre cinétique de réaction et disponibilité des donneurs d'électron indique qu'un suivi temporel de l'évolution des cinétiques de réaction pourrait fournir les premiers indices nécessaires à une estimation de la durabilité.

V. CONCLUSION

Depuis une trentaine d'années, il est reconnu qu'un processus naturel de dénitrification contribue à épurer les eaux souterraines dans le massif Armoricaïn. Ce processus est possible de par la présence naturelle dans l'aquifère de donneurs d'électrons appropriés et d'une population microbienne adaptée. Il semble efficace dans les parties supérieures des aquifères et peut-être mis en œuvre plus profondément lors des modifications des flux souterrains. Au cours du temps, des outils ont été proposés pour mieux appréhender le processus, le mettre en évidence, déterminer sa cinétique. Les mesures réalisées montrent un processus particulièrement rapide, qui ne peut néanmoins être extrapolé à l'échelle de la Bretagne, les sites choisis pour réaliser les mesures ayant au préalable été reconnus pour une forte activité dénitrifiante. Malgré les nombreuses études déjà réalisées, des questions de base subsistent, notamment sur la nature des donneurs d'électrons. Les stœchiométries réactionnelles ne sont pas équilibrées et une des hypothèses à vérifier est la nature multiple des donneurs d'électrons impliqués. Une cartographie du processus et son impact global sur les teneurs en NO_3 des cours d'eau arrivant au littoral restent à évaluer. Une autre question majeure est celle de la durabilité du processus. Au même titre que les temps de transfert des nitrates dans les eaux souterraines, la durabilité du processus de dénitrification souterrain est un paramètre clef de l'évolution future des teneurs en nitrate tant dans les eaux souterraines que dans les eaux de surface. Cependant, pour résoudre précisément cette question de la durabilité, des réponses sur la nature des réactions et leur cinétique doivent encore être apportées.

Références bibliographiques :

- André L., Pauwels H., Dictor M.-C., et al. (2011) Experiments and numerical modelling of microbially-catalysed denitrification reactions. *Chem. Geol.* 287 (3-4), 171-181.
- Aquilina L, Vergnaud-Ayraud V, Labasque T, et al (2012) Nitrate dynamics in agricultural catchments deduced from groundwater dating and long-term nitrate monitoring in surface- and groundwaters. *Science of the Total Environment* 435-436:167–178. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.06.028
- Aquilina L., Vergnaud V., Armandine Les Landes A., Pauwels H. et al. (2015) Impact of climate changes during the last 5 million years on groundwater in basement aquifers. *Scientific Reports* (en révision).
- Ayraud V, Aquilina L, Pauwels H, et al (2006) Physical, biogeochemical and isotopic processes related to heterogeneity of a shallow crystalline rock aquifer. *Biogeochemistry* 81:331–347. doi: 10.1007/s10533-006-9044-4
- Ayraud V, Aquilina L, Labasque T, et al (2008) Compartmentalization of physical and chemical properties in hard-rock aquifers deduced from chemical and groundwater age analyses. *Applied Geochemistry* 23:2686–2707. doi: 10.1016/j.apgeochem.2008.06.001

- Boisson A (2011) Etude multi-échelles des réactions de dénitrification dans les aquifères hétérogènes : Approches expérimentales de l'influence des écoulements sur la réactivité biogéochimique. *Université de Rennes 1*
- Boisson A, de Anna P, Bour O, Le Borgne T., Labasque T. and Aquilina L.(2013) Reaction chain modeling of denitrification reactions during a push-pull test. *Journal of Contaminant Hydrology* 148:1-11. doi: 10.1016/j.jconhyd.2013.02.006
- Boisson A., Roubinet D., Aquilina L., Bour O., and Davy P. (2014) Impact of flow velocity on denitrification processes at the laboratory scale. *Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss.*, 18, 1-34, 2014. DOI:10.5194/hessd-18-1-2014
- Conan C., Bouraoui F., Turpin N., et al (2003) Modeling flow and nitrate fate at catchment scale in Brittany (France). *Journal of Environmental Quality* 32:2026-2032.
- Faillat JP, Somlette L. and Sicard T. (1999) Nitrate redox and hydrodynamic constraints and vertical hydrochemical zoning in fissure groundwater. The possibility of generalization. *Bull. Soc. Geol. France* 170 (2), 229-240.
- Frind E.O., Duynisveld W.H. M., Strebel O. and Boettcher J. (1990) Modeling of multicomponent transport with microbial transformation in groundwater. The Fuhrberg case. *Water Resources Research* 26, 1707-1719
- Hiscock KM, Bateman AS, Mühlherr IH, et al (2003) Indirect emissions of nitrous oxide from regional aquifers in the United Kingdom. *Environ Sci Technol* 37:3507-3512.
- Mariotti A., Landreau A. and Simon B.(1988) N isotopes biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: Application to the chalk aquifer of northern France. *Geochim, Cosmochim, Acta* 52, 1869-1878.
- Mougin B, Allier D., Blanchin R., Carn A., et al. (2008) - SILURES Bretagne - Rapport final - Année 5 - BRGM/RP-56457-FR
- Parmentier M., Ollivier P., Joulian C., Albrecht A., Hadi J., Grenèche J.M., Pauwels H. (2014) Enhanced heterotrophic denitrification in clay media: The role of mineral electron donors. *Chemical Geology* 390, 87-99.
- Pauwels H and Talbo H (2004) Nitrate concentration in wetlands: assessing the contribution of deeper groundwater from anions. *Water Research* 38 (4), 1019-1025.
- Pauwels H, Kloppmann W, Foucher J-C, et al (1998) Field tracer test for denitrification in a pyrite-bearing schist aquifer. *Applied Geochemistry* 13:767-778. doi: 10.1016/S0883-2927(98)00003-1
- Pauwels H, Foucher J-C, Kloppmann W (2000) Denitrification and mixing in a schist aquifer: influence on water chemistry and isotopes. *Chemical Geology* 168:307-324.
- Pauwels H, Ayraud-Vergnaud V, Aquilina L, Molénat J (2010) The fate of nitrogen and sulfur in hard-rock aquifers as shown by sulfate-isotope tracing. *Applied Geochemistry* 25:105-115. doi: 10.1016/j.apgeochem.2009.11.001
- Postma D. (1990) Kinetics of nitrate reduction by detrital Fe(II)-silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.54, pp. 903-908.
- Postma D., Boesen C., Kristiansen H., Larsen F. (1991) Nitrate Reduction in an Unconfined Sandy Aquifer: Water Chemistry, Reduction Processes and Geochemical Modeling. *Water Resources Research*, vol.27, n°8, pages 2027-2045.
- Pinault J-L, Pauwels H, Cann C (2001) Inverse modeling of the hydrological and the hydrochemical behavior of hydrosystems: Application to nitrate transport and denitrification. *Water Resour Res* 37:2179-2190. doi: 10.1029/2001WR900017
- Roques C, Aquilina L., Bour O. et a. (2014) Groundwater sources and geochemical processes in a crystalline fault aquifer. *Journal of Hydrology* 519, 3110-3128
- Tarits C, Aquilina L, Ayraud V, et al (2006) Oxido-reduction sequence related to flux variations of groundwater from a fractured basement aquifer (Ploemeur area, France). *Applied Geochemistry* 21:29-47. doi: 10.1016/j.apgeochem.2005.09.004