

SECRETARIAT D'ÉTAT CHARGÉ DE L'ENVIRONNEMENT
ET DES RISQUES NATURELS MAJEURS - SRETIE

14, boulevard du Général Leclerc
92524 NEUILLY-SUR-SEINE CEDEX



mise en évidence in situ de la dénitrification naturelle dans les eaux souterraines

A. Landreau
A. Mariotti

avec la collaboration des Services Géologiques Régionaux
Nord-Pas-de-Calais, Bretagne, Champagne-Ardennes

mai 1989
89 SGN 398 EEE

BUREAU DE RECHERCHES GÉOLOGIQUES ET MINIÈRES
SERVICE GÉOLOGIQUE NATIONAL
Département Eau - Environnement - Energie
B.P. 6009 - 45060 ORLÉANS CEDEX 2 - France - Tél.: (33) 38.64.31.72

RESUME

Depuis plusieurs années, sur recommandation de l'intergroupe Azote, le Service de la recherche, des études et du traitement de l'information sur l'environnement (Secrétariat d'Etat à l'Environnement), a lancé un programme de recherches sur les phénomènes de dénitrification dans les sols et les eaux : identification et quantification, études des mécanismes.

C'est dans ce cadre que le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (1) et l'Université de PARIS VI (2) ont mené des travaux ayant pour objet la mise en évidence in situ de la dénitrification naturelle dans les eaux souterraines (contrat SRETIE 86 280).

Les travaux réalisés sont présentés dans ce rapport qui se compose de trois parties :

- 1/ Un rappel des acquis des précédents travaux qui montrent que dans certaines conditions hydrogéologiques, on observe une dénitrification naturelle dans les eaux souterraines. L'étude de l'évolution du δ isotopique ^{15}N des nitrates semble être un bon indicateur qui permet notamment de différencier sans ambiguïté le phénomène de dénitrification de celui d'une dilution (méthode du traçage isotopique naturel).
- 2/ Un essai de quantification de la dénitrification par injection d'une solution de nitrates dans un aquifère et suivi de son évolution au cours du temps. Deux approches différentes ont été employées pour évaluer la dénitrification :
 - l'une consistant à comparer la quantité initialement injectée (200 g de NO_3^-) à celle récupérée après un temps de séjour dans l'aquifère d'environ 40 heures,
 - l'autre par étude de l'évolution du δ isotopique ^{15}N . Il ressort de ces deux approches un défaut de bilan qui se situe entre 15 et 20 %. Ce défaut de bilan peut être attribué à la dénitrification, sachant qu'un traçage isotopique naturel effectué préalablement avait montré l'existence du processus dans la nappe étudiée (craie du nord de la France - site d'Emmerin).
- 3/ La recherche sur une vingtaine de points d'eau de l'existence d'une dénitrification naturelle dans les aquifères concernés, par emploi du traçage isotopique naturel (^{15}N). Ces points d'eau concernent deux types d'aquifères : les aquifères en milieu de socle fissuré du Massif Armoricain et l'aquifère de la craie en Champagne, sous recouvrement alluvial.

(1) Service Géologique National - Département Eau, Environnement et Energie

(2) Université Pierre et Marie Curie - INRA - Laboratoire de Biogéochimie Isotopique

INTRODUCTION

Ce rapport constitue la synthèse des travaux menés conjointement par le Bureau de Recherches Géologiques et Minières et l'Université de Paris VI dans le cadre du contrat de recherche réalisé pour le compte du Ministère de l'Environnement (3) .

Trois parties distinctes composent ce rapport :

- 1/ La reproduction d'un article sur la dénitrification naturelle dans les eaux, publié dans la revue internationale GEOCHIMICA et COSMOCHIMICA ACTA, vol 52, N° 7, 1988 - " ^{15}N isotope biochemistry and natural denitrification process in groundwater : application to the chalk aquifer of northern France" (A. MARIOTTI, A. LANDREAU, B. SIMON).

Cet article est une synthèse des travaux menés entre 1984 et 1987 sur la dénitrification naturelle dans les aquifères. L'ensemble de ces travaux a été mené dans le cadre d'un programme de recherche pluriannuel lancé par le Ministère de l'Environnement (Direction de la Prévention des Pollutions et SRETIE - intergroupe Azote).

- 2/ Une approche quantitative de la dénitrification par injection d'une solution de nitrates dans l'aquifère et suivi de son évolution au cours du temps,
- 3/ La mise en évidence de la dénitrification dans les formations aquifères autres que la craie du Nord de la France qui a fait l'objet, jusqu'à maintenant d'études approfondies. Deux types d'aquifères ont été étudiés : les formations fissurées de Bretagne (granites et schistes) et les formations alluvionnaires (nappes des alluvions en Champagne crayeuse).

(3) SRETIE inter-groupe "Azote" - Contrat n° 86.280

PREMIERE PARTIE

¹⁵N ISOTOPE BIOGEOCHEMISTRY AND NATURAL
DENITRIFICATION PROCESS IN GROUNDWATER

Application to the chalk aquifer of northern France

A. MARIOTTI* - A. LANDREAU** - B. SIMON*

* Université Pierre et Marie Curie - INRA, Laboratoire de Biogéochimie isotopiques T26, 4^e étage, 4 place Jussieu, 75252 PARIS CEDEX 05, France

** BRGM, Service Géologique National, BP 6009, 45060 Orléans Cédex, France

Reprinted from

GEOCHIMICA et COSMOCHIMICA ACTA

Vol. 52, N°7, July 1988

¹⁵N isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: Application to the chalk aquifer of northern France

ANDRÉ MARIOTTI¹, ALAIN LANDREAU² and BÉATRICE SIMON¹

¹Université Pierre et Marie Curie—INRA, Laboratoire de Biogéochimie des Isotopes Stables,
T 26, 4^{ème} étage, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cédex 05, France

²BRGM Service Géologique National, BP 6009, 45060 Orléans Cédex, France

(Received November 23, 1987; accepted in revised form April 6, 1988)

Abstract—The use of ¹⁵N natural isotope tracing in an aquifer contained within chalk rocks in northern France indicates that, under certain hydrogeological conditions, major denitrification occurs. At the boundary where the aquifer becomes confined, the nitrate concentrations decrease in the direction of groundwater flow accompanied by an exponential increase in ¹⁵N (expressed in δ¹⁵N) of the residual nitrate. This is characteristic of kinetic isotope effects, which accompany the reduction of the nitrate ion during denitrification. Hydrogeochemical and bacteriological observations confirm this process. Natural isotope tracing also permits this process to be distinguished from local dilution with nitrate-free surface water, which would entail a major drop in nitrate values without ¹⁵N isotopic enrichment.

A model is proposed to explain the relatively small observed magnitude of the isotopic fractionation effect.

INTRODUCTION

POLLUTION OF GROUNDWATER by nitrates is a major worry for environmentalists and administrators of water quality. However, evaluation of the seriousness of this problem must take into account the chemical behavior of the nitrate ion in the groundwater environment and, in particular, the possibilities for denitrification, which here designates the biological or chemical processes that lead to a reduction of the NO₃⁻ ion to N₂O and/or N₂. Excluded are all the processes in which nitrogen passes beyond the zero oxidation state, such as the reduction to NH₄⁺, which cannot be considered as a natural purification process of groundwaters, NH₄⁺ still being a contaminant.

Numerous observations have been made of major decreases in nitrate content of aquifers, either with depth or in the direction of groundwater flow (EDMUNDS and WALTON, 1983; ANDERSEN and KRISTIANSEN, 1984; see also review in MARIOTTI, 1986). It is tempting to attribute such variations to the denitrification process; however, other processes could be invoked, such as dilution with waters that have a low or zero nitrate content (old waters, for instance), or assimilation by vegetation with a deep root system in the case of shallow groundwaters. Finally, there is the possibility of bacterial immobilization. However, microbes prefer to assimilate nitrogen in the form of ammonia rather than nitrate, and large quantities of organic carbon are needed for this assimilation. This last condition is rarely satisfied for groundwaters destined for human consumption. These remarks show that beyond the mere observation of decreases in nitrate contents, it is highly important to define the processes responsible for such decreases.

Methods for identifying denitrification in groundwaters include: (i) the hydrogeochemical method which locates the denitrification process in a redox gradient that generates a sequence of oxidation-reduction reactions; (ii) the dissolved dinitrogen-supersaturation method; (iii) the isotopic method which uses ¹⁵N natural-abundance variations. Their conditions for application and limitations were recently reviewed (MARIOTTI, 1986).

The isotopic method was applied in the present study in order to demonstrate that denitrification occurs in the chalk aquifer of northern France at the boundary between unconfined and confined zones (MARIOTTI and LANDREAU, 1985).

PRINCIPLES, EQUIPMENT AND METHODS

Principle of the use of natural-isotope tracing

During denitrification, the break of the chemical bonds between N and O brings about a fractionation of the nitrogen isotopes (UREY, 1947; BIGELEISEN, 1965). Numerous authors have observed and measured this isotopic fractionation on bacteria in cultures (WELLMAN *et al.*, 1968; DELWICHE and STEYN, 1970; BRYAN *et al.*, 1983) or on soils in incubation (BLACKMER and BREMNER, 1977; CHIEN *et al.*, 1977; MARIOTTI *et al.*, 1982a). In all experiments approximating natural conditions, the isotopic fractionation was found to be normal: the nitrate which is the substrate for the reaction became progressively enriched in ¹⁵N, whereas the gaseous products, such as N₂ and/or N₂O, were depleted in ¹⁵N.

During a single-step unidirectional reaction, the ¹⁵N content of the nitrate is a simple function of the progress of the reaction. If one represents this progress as C/C₀, where C stands for the concentration of the substrate at time t, C₀ for this concentration at time t = 0, and if the isotopic composition is expressed in δ units, commonly used for measurements of natural isotope abundance variations:

$$\delta^{15}\text{N}\% = [(R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}}) - 1] \times 1000, \quad \text{with}$$

$$R = [^{15}\text{N}^{14}\text{N}] / [^{14}\text{N}^{14}\text{N}]$$

then, the classical equation of Rayleigh is written as:

$$\delta_t = \delta_{t0} + \epsilon \ln C/C_0 \quad (1)$$

where δ_t represents the isotopic composition of the substrate at time t and δ_{t0} that of the initial substrate. Factor ε of Eqn. (1) is the isotopic enrichment factor of the reaction, related in a straightforward manner (MARIOTTI *et al.*, 1981) to the isotopic fractionation factor, α, ratio of the rate constants of the two isotopic species: ε = 10³(α - 1).

In this manner, in a single-step unidirectional process, the isotopic composition of the nitrate (δ¹⁵N) undergoing denitrification increases proportionally with the logarithm of the residual nitrate fraction. We were able to observe (MARIOTTI *et al.*, 1982a) that this theoretical relationship, valid for a single-step, non-reversible reaction, can be very well applied to the denitrification process in soils, which is much more complex and takes place in several steps.

Among the other processes that could lead to a noticeable decrease of the nitrate concentration are, for shallow groundwaters, assimilation

through root systems and dilution with waters being nitrate-free or having a very low nitrate content.

Assimilation of the nitrate ion, even though it results in a breaking of the N-O bond as in denitrification, is not commonly accompanied by isotopic enrichment. MARIOTTI *et al.* (1982b) showed that this process could cause ^{15}N enrichment only under very special conditions, where a high ratio between the substrate (NO_3^-) and the enzyme responsible for reduction (nitrate reductase) allow saturation of the enzymatic reduction step. This only occurs during a very short period (a few days) in the life of a plant. For mature plants, the isotopic-enrichment factor for the uptake and assimilation of the nitrate ion is close to zero (KOHL and SHEARER, 1980; MARIOTTI *et al.*, 1980).

Dilution with nitrate-free water causes a lowering of the nitrate concentration without changing the isotopic composition. However, in the case of groundwater dilution with water that has a lower nitrate concentration, a lowering of the nitrate concentration and a change in the nitrogen isotopic composition in the mixture are observed where the isotopic compositions of the two components are different. In this case, if δ and Q are, respectively, the isotopic composition and the nitrate amount ($Q = V \cdot C$, where V stands for the water volume and C for the N-NO_3^- concentration), and indices a and b refer to the two nitrogen sources and m refers to the mixture, the mass and isotopic balances are $Q_m = Q_a + Q_b$ and $\delta_m Q_m = \delta_a Q_a + \delta_b Q_b$, from which it can be shown that:

$$\delta_m = \frac{Q_a(\delta_a - \delta_b)}{Q_m} + \delta_b \quad (2)$$

This equation indicates how the progressive mixing between two waters of types "a" and "b" is expressed by a hyperbolic evolution of the isotopic composition of the mixture as a function of the concentration. Such dilution can resemble a denitrification process with a very strong reduction of the nitrate concentration if the diluting water has a very low, but not zero, nitrate concentration and a very high $\delta^{15}\text{N}$; in that case, the dilution causes a lowering of the concentration of the mixture whose isotopic composition increases. Let us consider the following example: a "b" water, whose N-NO_3^- concentration is $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ and with a $\delta^{15}\text{N}$ of $+4\text{‰}$, is diluted by water "a" with a low nitrate concentration ($0.2 \text{ mg N-NO}_3^- \cdot \text{l}^{-1}$) and a very high isotopic composition at 20‰ . By considering the water volumes in question, V_a and V_b , one can calculate the isotopic composition and concentration of the mixture (Table 1 and Fig. 1, unbroken line). Both table and figure show that the dilution rate must be very high (the ratio of diluting mass and initial mass must be above 5) in order for the isotopic composition variation to reach 1.5‰ , which is to say that it exceeds the natural isotopic noise level.

In Fig. 1, the theoretical change that would correspond to a denitrification process (dashed line) is superimposed on the theoretical change of the mixture through dilution. The denitrification follows Eqn. (1) and is such that the initial (δ_i and C_i) and final (δ_f and C_f) isotopic compositions and concentrations will be the same for both denitrification and dilution. From this follows: $20 = 4 + \epsilon \ln [0.2/10]$, or $\epsilon = -4.1\text{‰}$. The isotopic evolution of nitrate during this theoretical denitrification process follows the relationship: $\delta = -4.1 \ln C + 13.4$. The two processes, denitrification and dilution, cannot

$\frac{V_b}{V_a}$	C_m $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	δ_m ‰
"b" water unmixed	10.0	4.0
100	9.9	4.0
20	9.5	4.0
10	9.1	4.0
5	6.7	4.2
1	5.1	4.3
0.2	1.8	5.5
0.1	1.1	6.7
0.02	0.4	12.0
0.01	0.3	14.7
"a" water unmixed	0.2	20.0

Table 1: Theoretical change in nitrate concentration (C_m) and ^{15}N isotopic composition (δ_m) during the mixing of two waters: - "a": $C_a = 0.2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $\delta_a = 20\text{‰}$; - "b": $C_b = 10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $\delta_b = 4\text{‰}$. V stands for volume of water.

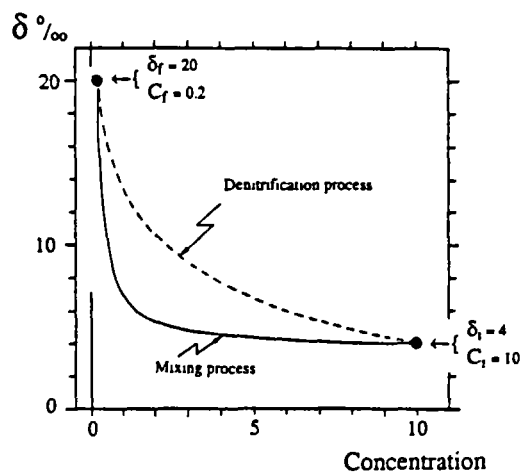
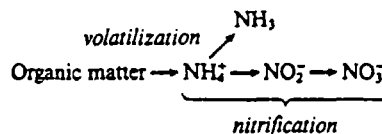


FIG. 1. Theoretical evolution of the isotopic composition and the concentration of an element during a mixing process or an isotopic fractionation (e.g. denitrification) process. The unbroken line represents the hyperbolic evolution of the isotopic composition of the nitrogen in the nitrate during dilution of a water whose initial concentration is $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, with an initial $\delta^{15}\text{N}$ of $+4\text{‰}$, with another water of very low concentration ($0.2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) and very high $\delta^{15}\text{N}$ ($+20\text{‰}$). The dashed line shows the exponential change of the isotopic composition during an isotope-fractionating process, with initial and final values identical to those in the first case. In this theoretical case, the isotopic enrichment factor (ϵ) would be about -4.1‰ .

be mistaken for each other; they are clearly different in a $\delta^{15}\text{N}$ -concentration diagram as shown in Fig. 1. More precisely, isotopic fractionation will give a linear relation between $\delta^{15}\text{N}$ and $\ln [\text{N-NO}_3^-]$ (Eqn. (1)); a mixing process will give a linear relation between $\delta^{15}\text{N}$ and the inverse of the concentration of the nitrogen quantity $[\text{N-NO}_3^-]^{-1}$ (Eqn. (2)).

Dilution can only cause ^{15}N isotopic enrichment of the mixture if the nitrates contained in the diluting water, themselves in low concentration, are also strongly enriched in ^{15}N . Such nitrates may derive from organic pollution. According to the classical scheme for mineralization of the organic matter:



the volatilization of ammonia that accompanies this process provokes a fractionation of the nitrogen isotopes, if the NH_4^+ stage is prolonged. This fractionation strongly enriches the residual ammonium in ^{15}N (KIRSHENBAUM *et al.*, 1947; KREITLER, 1975; MARIOTTI, 1982). KREITLER (1979) measured the isotopic concentration of nitrates deriving from oxidation of organic matter of animal excrement and obtained $\delta^{15}\text{N}$ in the range of $+10$ to $+22\text{‰}$. HEATON *et al.* (1983) obtained $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ values that fell between $+9$ and $+19\text{‰}$ in a phreatic aquifer polluted by nitrates of animal origin. MARIOTTI (1982, 1984), in similar situations, measured isotopic compositions between $+10$ and $+24\text{‰}$. The recent bibliographical synthesis by HEATON (1986) reviews these data.

We measured the isotopic composition of nitrates present in city-sewer water of Rouen (France) and at the exit of a septic tank of a single dwelling-house: the isotopic composition of the nitrogen in these nitrates is enriched in ^{15}N ($> +10\text{‰}$) but does not exceed $+13.5\text{‰}$.

Generally speaking, one can consider that the nitrates deriving from domestic (sewers) or agricultural organic pollution (manure), are enriched in ^{15}N and the most known observations in all climatic and geographical conditions of such enrichment fall between $+10$ and $+20\text{‰}$, whereby the latter value is rarely exceeded.

It is postulated here that the denitrification process can be clearly distinguished from dilution or from assimilation of nitrate-nitrogen by monitoring the natural isotopic ^{15}N content of residual nitrate.

Study area and hydrogeological context

A report by CAULIER and PRÉAUX (1983) identified a particularly interesting area in which denitrification could be studied. This area is in the Chalk aquifer of northern France, between the towns of Lille and Douai (Fig. 2).

In view of its easy exploitation, the Chalk aquifer within Senonian and Upper Turonian rocks forms the main groundwater resource of this region. Groundwater within the Chalk flows mainly in the fissure network, which is strongly developed in the valleys where the main well-fields supply the major urban areas. The aquifer is recharged by rain water that infiltrates in areas of outcrop or where the superficial material is permeable. The aquifer is mostly unconfined in areas where no argillaceous superficial cover is present, and mostly confined below Tertiary clays or Quaternary sandy-clay alluvium, in which case the potentiometric surface is above the base of the impervious cover.

The potentiometric map of the aquifer (CAULIER and PRÉAUX, 1983) as shown in Fig. 2, indicates that in the south (area of the Fiers well-field) the unconfined aquifer feeds the confined part with north-easterly flow. In the north, around Lille, a potentiometric dome causes divergent flow that feeds the confined parts of the aquifer, especially in the north and west, where the main well-fields of La Carnoye, Emmerin, Houplin and Les Ansereuilles are found.

Nitrate measurements carried out on a large number of the wells shown in Fig. 2, indicate major and rapid lowering of nitrate levels where the aquifer passes from unconfined to confined. Within several hundred meters, such values can change from more than 10 to less than $0.2 \text{ mg N-NO}_3^- \cdot \text{l}^{-1}$.

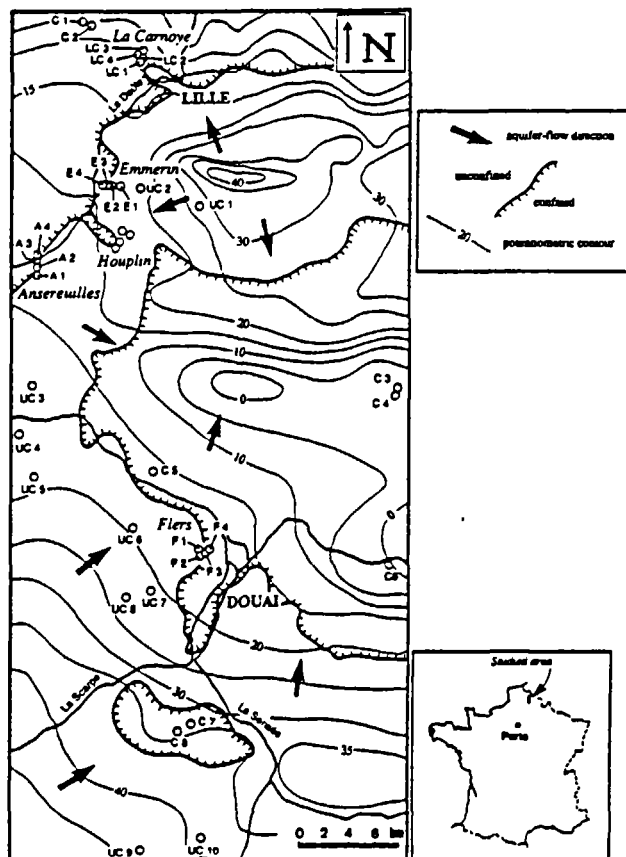


FIG. 2. Location map of samples and summary hydrogeological data of the study area.

Number of sampled well	Sampling date	N-NO_3^- mg l^{-1}	$\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ ‰
UC1	XI.1983	26.1	8.7
-	III.1984	23.0	9.7
UC2	XI.1983	21.6	8.4
-	II.1984	27.7	9.9
UC3	XI.1983	5.2	9.4
UC4	XI.1983	15.3	8.4
UC5	II.1984	12.8	13.3
UC6	II.1984	3.1	6.2
UC7	XI.1983	9.0	5.5
UC8	II.1984	10.1	6.9
UC9	III.1983	5.8	3.8
UC10	XI.1983	7.0	3.0

Table 2: Nitrate-nitrogen content and isotopic composition in the unconfined zone of the chalk aquifer

For our study, which had as its aim to see whether denitrification is at the origin of such drastic reduction in nitrate concentrations, we selected wells, boreholes, and, in a few rare cases, observation wells (piezometers) located on either side of the unconfined/confined boundary and, as much as possible, in the direction of flow within the aquifer. Most of the selected wells are pumped continuously for drinking water and samples are therefore representative of average compositions. A few wells with rather large pumping rates are used to supply industrial water. In the Emmerin site, three PVC-cased piezometers were used for sampling the groundwaters. These were sampled after pumping had removed a volume of water at least ten times that contained within the well. Depth of the static water level varied generally from about 2 m to about 30 m below surface.

Analytical equipment and methods

Chemical analyses were carried out by colorimetric methods (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) or by atomic absorption (Fe_{total} , Mn^{2+}). Total dissolved organic carbon was analysed on a CHN-type (Carlo Erba) instrument, and dissolved oxygen was measured with a field oxymeter. The only measurements of dissolved oxygen and Eh that are presented in this paper are those for which it was possible to lower an oxymeter or Eh-measuring probe into the hole. The isotopic ^{15}N analyses were carried out according to an earlier-described method (MARIOTTI and LÉTOLLE, 1978). Isotope analysis is performed on a Finnigan Mat Delta E mass spectrometer, fitted with multiple ion collectors and dual inlet system equipped for rapid switching between reference and sample. $\delta^{15}\text{N}$ are expressed *versus* atmospheric nitrogen as a standard. Analytical precision is better than 0.2‰.

RESULTS AND DISCUSSION

1. Study of the unconfined part of the aquifer

Ten sampling points were selected (UC 1–10, Fig. 2). Chemical and nitrate-nitrogen-isotope analyses are shown in Table 2. Nitrate concentrations vary between 3 and 27 $\text{mg N-NO}_3^- \cdot \text{l}^{-1}$ and $\delta^{15}\text{N}$ varies from +3 to +13‰. In fact, two groups of values can be distinguished which correspond to two distinct areas with different land use:

—a southern area, largely agricultural (UC 6–10), is defined by $\delta^{15}\text{N}$ between +3 and +7‰ (mean = +5‰, standard deviation = 1.6‰).

—a northern area, urbanized, is distinctly more enriched in ^{15}N (UC 1–5): the $\delta^{15}\text{N}$ values are commonly between +8 and +10‰ with one value as high as +13.3‰ (mean = +9.9‰, s.d. = 2.0‰).

This observation is in agreement with the results obtained by using natural ^{15}N isotope tracing for identifying the source of nitrogen pollution (KREITLER, 1975, 1979; MARIOTTI, 1982, 1984; HEATON, 1986). The southern area is agricultural and shows ^{15}N isotope compositions that are relatively low,

depending on the nitrogen percentage of fertilizer that contributes to the aquifer pollution (nitrogen fertilizer is characterized by low ¹⁵N isotope composition, between 0 and +3‰). The groundwater of the northern, urbanized, area is clearly subjected to pollution by nitrogen of domestic origin, which, as was said above, is characterized by nitrate that is ¹⁵N-enriched through the partial volatilization of ammonia during mineralization of organic matter.

These wells will serve as reference for the study of the well-fields located at the boundary between the confined and unconfined parts of the aquifer.

2. Study of the well-fields straddling the boundary between confined and unconfined parts of the aquifer

All well-fields straddling the boundary between confined and unconfined parts of the aquifer are shown on Fig. 2. Only samples from wells that had been pumping for several days were studied.

2.1 The La Carnoye and Emmerin well-fields. These two sites, both located in the northern part of the studied zone, show very similar behaviour. Results of chemical and isotopic analyses are shown in Table 3. The reference wells in the unconfined part of the aquifer are UC 1 and UC 2. One can see how, in the flow direction of the aquifer, the nitrate levels become increasingly lower from 20 to less than 1 mg N-NO₃⁻ · l⁻¹. In the Emmerin well-field, one well (E1) was studied. Well UC 1 in the unconfined part of the aquifer serves as a reference and we sited three piezometers exactly on the confined-unconfined boundary (E2 to 4). The results are shown in Fig. 3, along with a geological section of the area.

The recorded variations are comparable to those described by EDMUNDS (1973, 1976) and EDMUNDS and WALTON (1983), in which there is a sequence of redox reactions in the flow direction of the aquifer. A clear redox barrier is present, underlined by the disappearance of dissolved oxygen and ni-

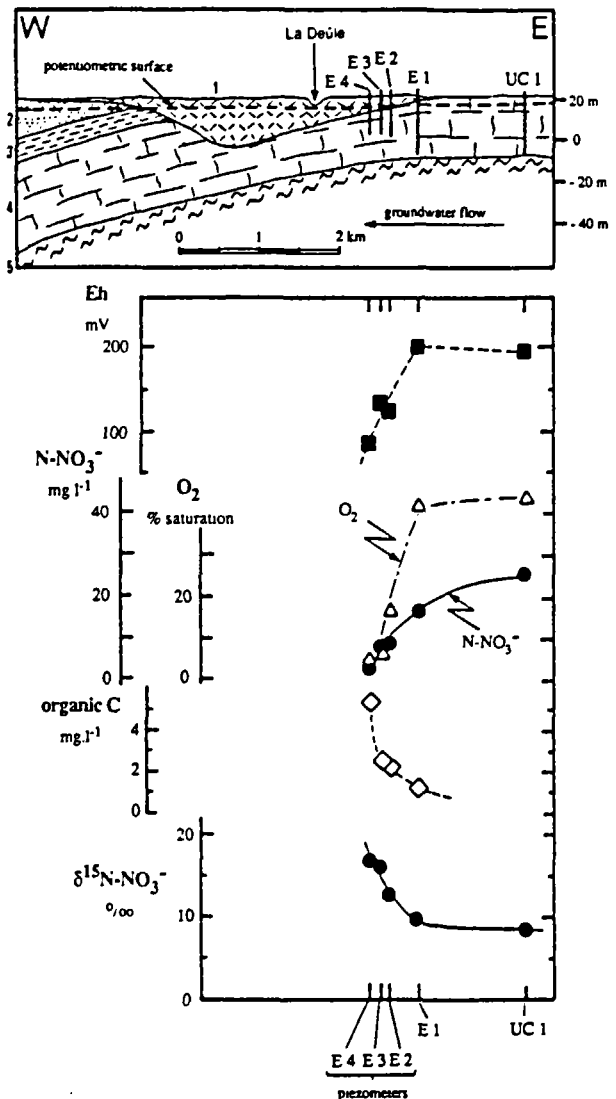


FIG. 3. Hydrochemical and isotopic variations within the aquifer in the presumed flow direction in the Emmerin well-field. A redox barrier can easily be located. Lithostratigraphic units: 1, Alluvial deposits (Quaternary); 2, sands (Landenian); 3, clays (Landenian); 4, chalk (Seno-Turonian); 5, marls (middle Turonian).

Well	Date	N-NO ₃ ⁻ mg l ⁻¹	Organic C mg l ⁻¹	Fe _t mg l ⁻¹	Mn ²⁺ mg l ⁻¹	δ ¹⁵ N-NO ₃ ⁻ ‰	O ₂ % satur	Eh mV
UC 1	XI.1983	26.1	-	-	-	8.7	-	203
-	III.1984	23.0	-	-	-	9.7	-	178
UC 2	XI.1983	21.6	-	-	-	8.4	-	-
-	II.1984	27.7	-	-	-	9.9	-	-
E 1	XI.1984	14.5	-	-	-	10.0	-	103
-	V.1985	16.7	1.8	0.03	0.01	8.5	-	135
-	VI.1985	16.8	1.3	0.06	0.01	9.7	10.5	204
-	X.1986	20.7	-	-	-	9.0	-	-
E 2	VI.1985	9.1	2.3	0.06	0.10	12.7	9.5	125
-	X.1986	11.4	-	-	-	12.2	-	-
E 3	VI.1985	7.6	2.5	0.05	0.04	16.4	6.3	133
-	X.1986	10.2	-	-	-	14.0	-	-
E 4	XI.1984	1.1	-	-	-	24.8	-	67
-	V.1985	2.7	7.1	0.44	0.08	16.3	-	82
-	VI.1985	3.3	5.4	0.30	0.20	16.8	5.5	82
-	X.1986	3.9	-	-	-	18.7	-	-
LC1	XI.1983	7.1	-	0.04	-	14.8	-	-
-	XI.1984	5.3	-	0.11	0.06	16.4	-	-
-	V.1985	5.7	1.5	0.06	0.01	13.5	-	-
LC2	III.1984	3.6	-	0.05	-	19.7	-	-
-	XI.1984	1.8	-	0.04	0.18	24.0	-	-
-	V.1985	2.2	2.4	0.01	0.02	18.2	-	-
LC3	XI.1983	0.6	-	0.08	-	25.7	-	-
-	III.1984	0.9	-	0.08	-	22.2	-	-
-	Xi.1984	1.0	-	0.09	0.17	25.5	-	-
-	V.1985	1.4	2.1	0.13	0.06	20.7	-	-
LC4	III.1984	0.23	-	0.22	-	31.2	-	-
-	XI.1984	0.24	-	0.39	0.23	30.2	-	-
-	V.1985	0.80	3.4	0.29	0.05	29.0	-	-

Table 3 : Chemical and isotopic analysis of La Carnoye and Emmenn well-fields. UC 1 and UC 2 were chosen as reference points of the unconfined zone of the aquifer.

trate, with a very distinct enrichment in ¹⁵N. Such enrichment was detected during several sampling campaigns in both the Emmerin and La Carnoye well-fields. Figure 4 shows how this lowering in nitrate values correlates with an exponential increase of δ¹⁵N, according to the relation: δ¹⁵N = 24.1 - 4.9 ln N-NO₃⁻ (r = 0.97). With only the sampling points in the well-field being considered, without the values from reference wells UC 1 and UC 2, a very similar result is obtained: δ¹⁵N = 24.1 - 5.0 ln N-NO₃⁻ (r = 0.97).

On the other hand, there is no linear correlation between δ¹⁵N and the inverse of the nitrate concentration (Fig. 5). The change of the δ¹⁵N value with the N-NO₃⁻ concentration is characteristic of isotopic fractionation and not of dilution, for which one would see a linear relationship between δ¹⁵N and [N-NO₃⁻]⁻¹. The very high δ¹⁵N values, (more than +31‰), confirm the fact that no dilution occurs with waters

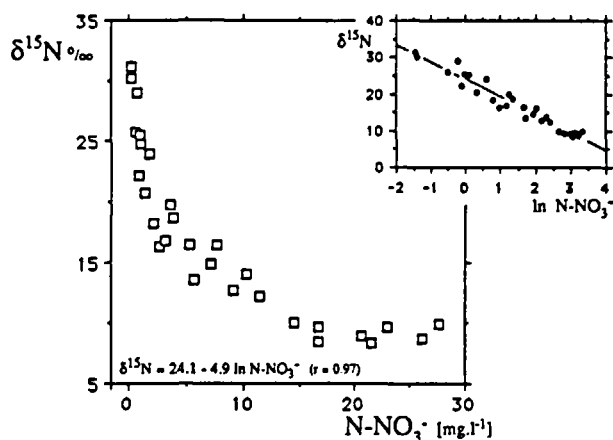


FIG. 4. Relation between concentration and nitrate isotopic composition of nitrate in the La Carnoye and Emmerin well-fields. The inset shows the semi-logarithmic representation of this curve. Points UC 1 and UC 2 for samples from the unconfined aquifer serve as reference.

with a low nitrate content caused by organic pollution, despite being in an urbanized area where this potentially could be a problem.

The process that explains the disappearance of nitrate, accompanied by isotopic enrichment in the order of -5‰ , can only be denitrification, as is also confirmed by the relationship between nitrate values and iron and manganese levels on the La Carnoye site (Fig. 6). This indicates that the redox level of the aquifer is within the range where denitrification is possible. In a redox-potential gradient in a closed system (CHAMP *et al.*, 1979; STUMM and MORGAN, 1981), the oxides in the aquifer are reduced following the sequence: O_2 , NO_3^- , Mn[IV] , Fe[III] , SO_4^{2-} , etc. . . . Denitrification is thus situated between the disappearance of dissolved oxygen by aerobic respiration and the appearance in solution of Mn^{2+} and Fe^{2+} ions, if the corresponding minerals occur in the aquifer. In these wells, the Mn^{2+} and Fe^{2+} concentrations are only high where the nitrate levels are lowest (Fig. 6). Table 3 also shows the presence of organic carbon dissolved in the water

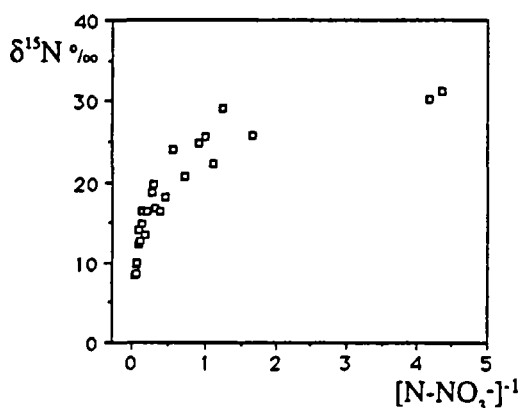


FIG. 5. $\delta^{15}\text{N}$ plotted against the inverse of nitrate concentration for the La Carnoye and Emmerin well-fields. No linear relationship exists between the parameters indicating that it is not a mixing curve between two sources of nitrate.

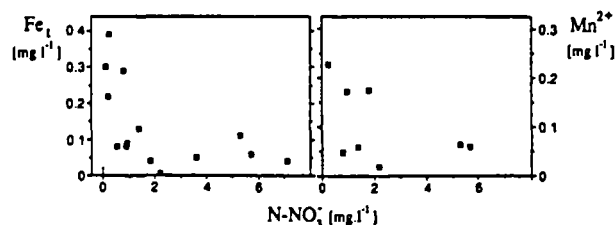


FIG. 6. Relationship between nitrate, and iron and manganese contents for the La Carnoye well-field.

from these wells, with the highest values occurring where denitrification is strongest.

At the Emmerin site, some water samples were taken during drilling of piezometers E2 and E4. These samples, not filtered in the field, contained fine particles in suspension which were derived from the aquifer rock. They underwent chemical analysis upon their arrival at the laboratory, as well as after four days storage at room temperature. Table 4 shows that during this period, the denitrification process continued in the sample bottles, in the presence of the rock particles in suspension. The isotopic compositions after four days storage lie on the same straight line in Fig. 4 as samples that were taken after pumping in the piezometers and wells (see also Table 3).

2.2 The Flers well-field. Four wells (F 1 to 4) were sampled, and in addition wells UC 7 and 8 provided reference samples in the unconfined part of the aquifer. A good linear relationship exists between $\ln \text{N-NO}_3^-$ and $\delta^{15}\text{N}$ ($\delta^{15}\text{N} = 17.8 - 5.0 \ln \text{N-NO}_3^-$; $r = 0.94$; Fig. 7). The isotopic enrichment factor is -5‰ , like that in the La Carnoye and Emmerin well-fields. These calculations were performed by eliminating one value corresponding to a very low nitrate concentration ($0.05 \text{ mg N-NO}_3^- \cdot \text{l}^{-1}$). The isotopic compositions measured on samples with very low concentrations are obtained by "spiking" the initial sample with a given quantity of nitrate of a known isotopic composition. Values so measured are subject to an error range that is considerably larger than that affecting direct measurements. If the correlation is calculated by omitting the three values that correspond to the lowest nitrate concentrations, all of which were measured in the same above described manner, the relationship remains comparable to the preceding one: $\delta^{15}\text{N} = 17.7 - 4.8 \ln \text{N-NO}_3^-$; $r = 0.91$.

In all the wells of this well-field, the total dissolved organic carbon contents fall between 1 and $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

2.3 The Ansereuilles and Houplin well-fields. The former well-field is located along the Deûle river and the latter along the Seclin canal. This study area is characterized by hydraulic

Piezometer well	Depth of sampling m	First N-NO ₃ ⁻ concentration measurement mg.l ⁻¹	Second N-NO ₃ ⁻ concentration measurement mg.l ⁻¹	$\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ ‰
E 2	3.0	2.5	0.3	-
-	16.7	6.3	2.7	16.4
E 3	3.0	5.1	2.8	17.0
-	6.2	6.0	1.2	24.1
-	6.2	5.9	2.0	23.5
-	16.8	6.8	1.0	27.5

Table 4 : Variation with time of the nitrate concentration in water samples taken during drilling in two piezometers in the Emmerin well-field. The second measurement was made 4 days after the first and $\delta^{15}\text{N}$ was measured only then.

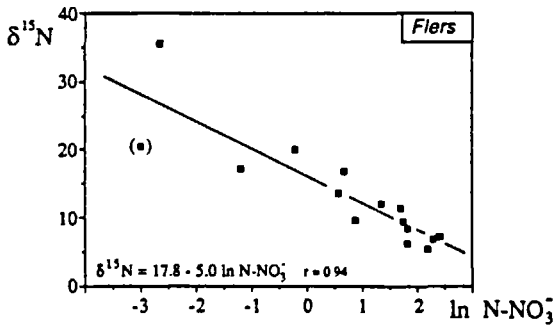


FIG. 7. Relationship between isotopic composition and the logarithm of nitrate-nitrogen concentration for the Flers well-field (the point between brackets was not considered in calculating the correlation).

interconnection between the chalk aquifer and the water courses. The water of the alluvial aquifer of the Deûle river was subjected to detailed chemical analyses (TALBOT *et al.*, 1985). This water is clearly reducing and nitrate-free (maximum value $0.4 \text{ mg N-NO}_3^- \cdot \text{l}^{-1}$, but usually less than $0.1 \text{ mg N-NO}_3^- \cdot \text{l}^{-1}$). Nitrate concentrations for waters from the wells and piezometers of the well-field, fall between 17 and $0.6 \text{ mg N-NO}_3^- \cdot \text{l}^{-1}$. In Fig. 8, all isotopic results from both well-fields are shown and are compared with the neighbouring well-fields (La Carnoye, Emmerin). On this concentration *versus* isotopic composition diagram, it is clearly shown that the lowering of nitrate levels at Ansereuilles and Houplin is not accompanied by an enrichment in ^{15}N . Figure 9 indicates that the lowering of nitrate level at Les Ansereuilles is probably due to mixing with essentially nitrate-free water from the alluvial aquifer. The percentage of alluvial water mixed with the chalk-aquifer water decreases from the Deûle river to the S-SE (from A4 to A1); denitrification cannot explain the strong lowering of nitrate concentration. The natural-isotopic tracing clearly shows its value, by enabling a distinction between denitrification processes and simple dilution with nitrate-free water.

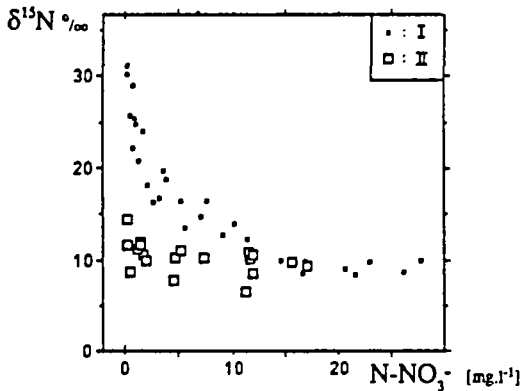


FIG. 8. Comparison of the isotopic variations of waters from the Emmerin and La Carnoye well-field (I) with those from the Ansereuilles and Houplin well-fields (II). In the last case, the absence of ^{15}N enrichment allows rejection of the hypothesis of denitrification to explain the fall in nitrate levels.

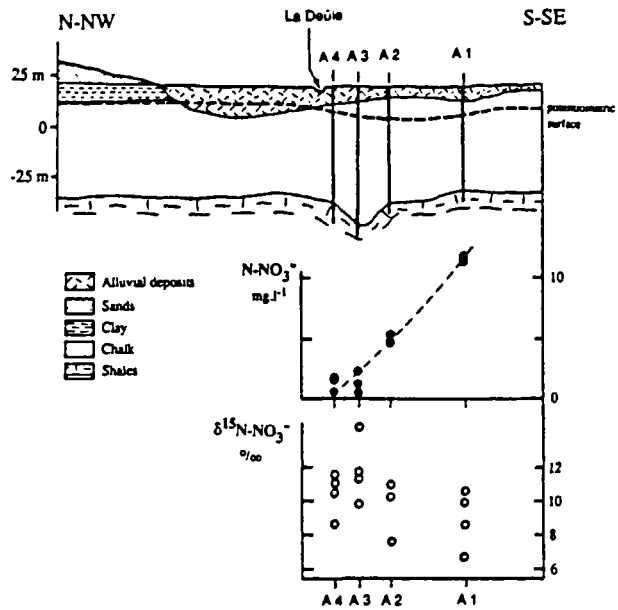


FIG. 9. Simplified geological section across the Les Ansereuilles well-field showing wells and piezometers and variations in nitrate content and $\delta^{15}\text{N}$. The absence of isotopic enrichment with lowering of nitrate level shows that the chalk aquifer is most likely influenced by dilution with nitrate-free water from the alluvial aquifer of the Deûle, rather than by denitrification.

3. Isotopic composition in the confined part of the aquifer

The wells in which samples were taken (Fig. 2, C1 to 8) are located in an area where the tertiary argillaceous cover is thick (3 to 60 m), the potentiometric surface being between 10 and 30 m below ground surface.

The nitrate levels are very low, the average value being $0.06 \text{ mg N-NO}_3^- \cdot \text{l}^{-1}$ (standard deviation: 0.06) and $\delta^{15}\text{N}$ is commonly negative, ranging between $+1.3$ and -7.4‰ (Table 5). Such values of nitrogen isotopic composition, which are uncommon in such an environment, are close to those recorded by one of us (A.M.), during a study of nitrate migration in the unsaturated zone above the chalk aquifer in Champagne, northeastern France. This study was carried out within the military camp of Mailly, below natural vegetation consisting of bushes and wild-grass (the so-called "savar"). The isotopic composition of the nitrate in water extracted from drill cores during drilling is shown in Table 6; the average value is $-5.3 \pm 1.0\text{‰}$. Here we are dealing with nitrates that were synthesized naturally by the decomposition of organic

Well number	Sampling date	N-NO ₃ ⁻ mg.l ⁻¹	δ ¹⁵ N-NO ₃ ⁻ ‰
C 1	XL.1984	0.05	- 1.8
C 2	V.1985	0.10	- 7.4
C 3	XL.1983	0.05	- 2.4
C 4	II.1984	0.07	- 2.7
-	V.1984	0.08	- 3.1
C 5	III.1984	0.23	+ 1.3
C 6	III.1984	0.02	- 2.4
-	V.1984	0.05	- 5.8
C 7	III.1983	0.01	- 2.3
-	V.1984	0.01	- 5.2
C 8	III.1984	0.01	+ 0.9

Table 5: Nitrate content and $\delta^{15}\text{N}$ in the confined part of the chalk aquifer.

Depth cm	$\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ ‰
0-25	-4.4
25-50	-4.6
50-75	-4.7
100	-5.6
200	-4.7
300	-6.2
400	-4.6
500	-7.5
600	-4.4
700	-5.1
800	-6.0

Table 6: Isotopic composition of nitrates in water extracted from drill cores from the non-saturated zone above the chalk aquifer in Champagne, NE France (Maily military camp).

matter in these virgin soils on the Chalk and that have not been modified by agricultural practices. It seems logical to attribute the same natural origin to the nitrates that are present in the typically-confined part of the chalk aquifer in northern France, in water that may be quite old (not chemically modified by modern agricultural practices). In any case, such nitrates in very low concentrations should not be considered to be the residue of a denitrification process, in which case they would be markedly enriched in ¹⁵N.

4. Bacteriological study of the aquifer and its host rock

We summarize here the results of a bacteriological study at the sites described above. It was carried out on water from wells where isotopic tracing had shown that denitrification occurs. Additionally it was possible during drilling of piezometer E4 at Emmerin to sample the cores and the water in the core at various depths. A bacteriological study was also carried out on these samples.

The total bacteria count on water samples obtained by pumping on the wells, as established by epifluorescence microscopy, is about 10^3 and 10^4 cells \cdot ml⁻¹. Microscopy, counts from selected cultures and the measurements of bacterial metabolic-activity all show clearly (BIANCHI *et al.*, 1986) that numbers and metabolic activity of the bacteria are both low and mainly oriented towards autotrophic processes of the oxidative type. Various searches for bacteria capable of reducing nitrate confirm the low numbers of such microorganisms in the water sampled after pumping. The numbers of heterotrophic microflora that would be capable of reducing NO₃⁻ to NO₂⁻ are restricted to a few dozen \cdot ml⁻¹; maximum value were found in well E2 at Emmerin (440 bacteria \cdot ml⁻¹) and in well F3 at Flers (2500 bacteria \cdot ml⁻¹). The number of bacteria able to reduce NO₃⁻ to dinitrogen is limited to a few units, except in wells E2 and F3, where, respectively, 190 and 2300 units \cdot ml⁻¹ were counted. In any case, microflora occurring freely in circulating water cannot play a significant role in reducing nitrate levels.

In piezometer E4 on the Emmerin site, the bacteriological study of waters extracted during drilling at various depths up to 16 m shows the presence of heterotrophic denitrifying bacteria and of chemolithotrophic denitrifying bacteria of the *Thiobacillus denitrificans* type. There too, however, the numbers of such microorganisms are low, with maximum values being 2000 heterotrophic denitrifying bacteria and 800 *T. denitrificans*.

On the other hand, the bacteriological study carried out on core samples sampled during drilling of the piezometer (SIMON, 1986), shows clearly the presence of many denitrifying bacteria that are related to the host rock of the aquifer. The number of bacteria that, in anaerobic culture caused nitrogen gas to form, is about 10^5 and 10^6 bacteria \cdot g⁻¹ for the heterotrophic bacteria as well as for *T. denitrificans*.

This study shows that the main bacterial denitrification activity is caused by bacteria that adhere strongly to the host rock. It seems to be impossible to establish whether the denitrification process is heterotrophic or of the chemolithotrophic type that was described from a deep aquifer in northern Germany by KÖLLE *et al.* (1983), with pyrite acting as electron donor. Study of the host rock in piezometer E4 at Emmerin (SIMON, 1986) has shown organic matter and pyrite at some depths, both of which can play a role in releasing the necessary electrons for denitrification.

5. The isotopic fractionation factor

At those sites where denitrification could be proven by means of natural isotope tracing, the isotopic enrichment factor (ϵ) is uniform, varying from -4.7 to -5.0‰. These values are similar to those found by WILSON (1986) in the Nottinghamshire Triassic Sandstone aquifer: $-7.8 \pm 0.5\%$, and by ALY (1975): -5.3‰. On the other hand, VOGEL *et al.* (1981) and HEATON *et al.* (1983) describe a denitrification process from a sandy aquifer in western Kalahari desert, that shows a much higher isotopic-enrichment factor of $-30 \pm 6\%$. Excepting this last value, the isotopic enrichment factors associated with denitrification in groundwaters are generally much smaller than those found in the soil or in laboratory experiments (see references mentioned above, § Principles), in marine environment (-30 to -40% ; CLINE and KAPLAN, 1975), or calculated values. Two hypothesis can be advanced to explain those observations.

The first hypothesis derives from the observations described in MARIOTTI *et al.* (1982a) and MARIOTTI (1982). They show that isotopic enrichment factors can vary between -33 and -5‰ during denitrification of nitrates or nitrites in various soil types and are correlated with the denitrification rate constant (*i.e.* first order); the higher the denitrification rate constant (high temperature or high concentration of electron source), the lower the isotopic effect (Fig. 10). One can therefore conclude that denitrification may be a very rapid process in the studied aquifer. VOGEL *et al.* (1981) estimate that the denitrification process in the Kalahari aquifer they studied is very slow (about 14,000 years would be needed to reduce all the nitrate) and observe an elevated isotopic fractionation factor: $-30 \pm 6\%$ (see above).

A second hypothesis can explain these low isotope fractionation effects. Let us consider the denitrification process in the aquifer, occurring in water flowing along a channel with a rectangular cross-section of width "l" and height "h". Denitrification starts at boundary, $x = 0$, beyond which denitrification occurs (Fig. 11). The nitrate concentration is a function of x and, if the system is in steady-state, this concentration at any given point is not a function of time. The water flow feeding the system has a constant concentration C_0 for $x \leq 0$; for $x > 0$, C_x decreases with increasing x due

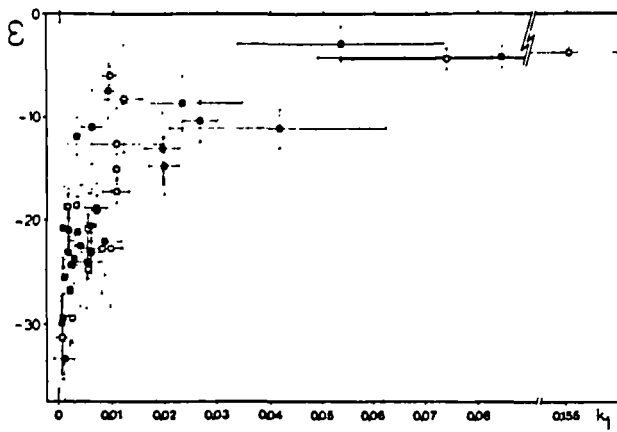


FIG. 10. Relationship between isotopic enrichment factor ϵ and isotopic rate constant k_1 (first order). The denitrification substrate is either nitrite (solid square) or nitrate (open square). Experiments were carried out on soils from the Dijon area, France (MARIOTTI, 1982; MARIOTTI *et al.*, 1982a) that were incubated with variable conditions of temperature and electron donor concentration. Some measurements also derive from literature (CHIEN *et al.*, 1977; BLACKMER and BREMNER, 1977). The error on k_1 increases with increasing value of k_1 ; this is due to the fact that when the denitrification rate constant increases, this reaction becomes zero order.

to denitrification. In a small volume unit ($l \cdot h \cdot dx$), the nitrate inflow during time dt is: $v \cdot l \cdot h \cdot C_x \cdot dt$.

The nitrate outflow has two components:

- the nitrate flux at the exit of the small volume unit: $v \cdot l \cdot h \cdot C_{x+dx} \cdot dt$
- that which is denitrified in a hypothetically first-order process: $l \cdot h \cdot dx \cdot C_x \cdot k \cdot dt$.

At the steady-state:

$$v \cdot l \cdot h \cdot C_x \cdot dt = v \cdot l \cdot h \cdot C_{x+dx} \cdot dt + l \cdot h \cdot dx \cdot C_x \cdot k \cdot dt$$

from which one can easily derive the classical equation:

$$C_x = C_0 e^{-(k/v)x} = C_0 e^{-kx}$$

Writing the same equation for the rare isotope (here ^{15}N), one arrives back at Eqn. (1):

$$\begin{aligned} \delta_x &= \delta_0 + \epsilon \ln(C_x/C_0) = \delta_0 + 10^3(\alpha - 1) \ln(C_x/C_0) \\ &= \delta_0 + 10^3[(k^*/k) - 1] \ln(C_x/C_0) \end{aligned}$$

where k^* and k represent, respectively, denitrification rate constant for the heavy (rare) and light (abundant) isotopes (MARIOTTI *et al.*, 1981).

If we then consider a model (Fig. 11) where a second nitrate sink exists, which also corresponds to a first-order kinetic process (rate constant k'), it follows that:

$$C_x = C_0 e^{-(k+k')x}$$

For the isotopes, if ϵ' is the isotope enrichment factor of this second nitrate sink, the equation becomes:

$$\delta_x = \delta_0 + \frac{\epsilon + p\epsilon'}{1 + p} \ln(C_x/C_0), \quad \text{where } p = k'/k. \quad (3)$$

This means that the isotopic change is of the same Rayleigh-type of process as that of the first system considered (Eqn.

(1)) but apparently with a lower isotope enrichment factor: $[(\epsilon + p\epsilon') \cdot (1 + p)^{-1}]$. Indeed, if $\epsilon' < \epsilon$, then $[(\epsilon + p\epsilon') \cdot (1 + p)^{-1}] < \epsilon$.

The question is: what can this second nitrate sink be?

The porosity of chalk can reach 40% in volume (DE MAR-SILY, 1981). The limitation of the kinematic porosity of chalk is, among other reasons, due to the existence of "cul-de-sac" pores (dead-end pores) which represent more than 90% of the whole chalk porosity. The water contained in such pores is virtually immobile. Under such conditions, the denitrification process, catalysed by bacteria fixed on the walls of such pores, can continue and be completed. Within such pores, the nitrate concentration will be lower than in neighbouring flow paths, where water circulates; in this manner a concentration gradient can be established, causing a molecular diffusion of nitrate towards such pores which effectively act as a nitrate sink. The diffusion of the nitrate ion should present a low or null isotope effect (ϵ') because of solvation, which diminishes the mass difference between the two isotopic species: $^{15}\text{NO}_3(n\text{H}_2\text{O})$ and $^{14}\text{NO}_3(n\text{H}_2\text{O})$ and, consequently, the isotope effect associated with diffusion. In any case, the isotope enrichment factor associated to this diffusion process, ϵ' , is lower than the isotope enrichment factor associated to denitrification.

In this manner, the water located in the kinematic porosity of the chalk, which is the greater part of that which will be tapped in the well, presents two sink functions for nitrate: denitrification as well as the molecular diffusion of nitrate towards a porosity where water is much less mobile. This diffusion is caused by a concentration gradient, maintained by denitrification within the immobile water of the "cul-de-sac" pores. This process can also explain the low value of the measured isotope effect.

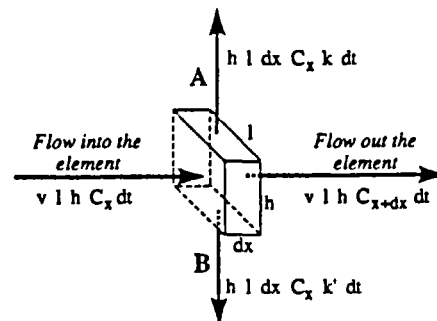
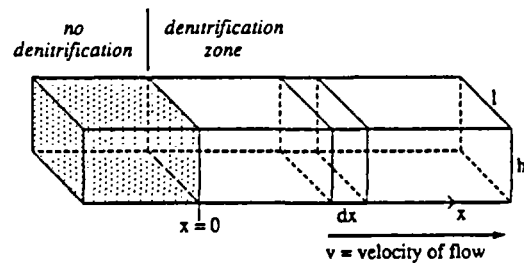


FIG. 11. Model of isotopic fractionation in groundwater flow in an aquifer. A stands for denitrification process; B for another sink of nitrate with a lower isotope effect, ϵ' ; k and k' are the first-order rate constants of these two processes.

Nevertheless, it is possible that both processes invoked above are acting simultaneously; isotope effect associated with denitrification, ϵ , being lowered by a very rapid kinetic of nitrate reduction, and diffusion toward dead-end pores (the greater part of chalk porosity) with very small (or null) isotope effect playing the role of a second sink function for nitrate.

CONCLUSIONS

Natural isotopic tracing is an effective method to study denitrification processes in groundwaters. The method is easy to implement, if restricted to following the changes in the isotopic composition of the nitrate ion during the process. Monitoring the isotopic composition of dissolved molecular nitrogen, part of which may derive from denitrification, may at first sight seem to be a method perfectly complementary to the one presented here. In fact, it seems less easy to implement, because:

—a sampling system is required that avoids all contact between deep groundwater and the atmosphere, which is not always possible especially on drinking water wells.

—it is imperative to measure accurately all "extra air" and "excess nitrogen" (VOGEL *et al.*, 1981) before calculating the isotopic composition of dinitrogen that derives from denitrification.

—finally, it is not evident that there is a simple Rayleigh relationship between the isotopic composition of dissolved molecular dinitrogen deriving from denitrification and the state of progress of the reaction (WELLMAN *et al.*, 1968).

The advantage of working on the nitrate ion alone is that this is easily stabilised against chemical or biological degradation where samples cannot be analysed immediately after sampling.

Natural isotope tracing, as presented in this paper, allows the identification of denitrification from the "conservative" portion of the process, the isotope composition of the residual nitrate ion. For this reason, this method is well-adapted to the environment of natural groundwaters, whose access (wells and piezometers) is by necessity limited and not always ideally located, being remote from where the process actually takes place.

On the studied site in northern France, one can clearly see the zones where denitrification plays an essential role in the disappearance of nitrates, as opposed to areas where dilution with alluvial nitrate-free waters is predominant. In this area, denitrification seems limited to the boundary between the unconfined and confined parts of the aquifer. Where the aquifer is entirely confined under a clay cover of up to 60 m thickness, nitrate has a very low concentration and is impoverished in ^{15}N , which shows that the nitrate has no geochemical link whatsoever with nitrate that underwent denitrification. Such nitrates could thus be "ancient" nitrates, and could originate from the decomposition of organic matter in virgin soils, unperturbed by cultivation practices.

On those sites where denitrification occurs, it seems probable that this process is of biological origin; denitrifying bacteria, which strongly adhere to the host rock of the aquifer, are present. These can be either heterotrophic bacteria or chemolithotrophic bacteria of the *Thiobacillus denitrificans* type, since both potential electron donors (organic carbon and pyrite) are present in the aquifer rock.

The observed isotopic fractionation is low, which can be explained either by the known relationship between the isotope fractionation factor and the denitrification rate constant, or by a process where diffusion simultaneously plays a role in the lowering of the nitrate levels. It would be important to establish which of these processes is really operative. If the small value of the isotopic effect can be explained by a high denitrification rate constant, this could indicate that a change in the hydrogeological conditions, caused by an increase in the pumping rate for instance, should not engender a notable loss in the denitrification potential.

The deterioration by nitrate of the quality of French groundwater gives further impetus to research into conditions where the water quality might re-establish itself naturally, even if the true problem remains that of attacking the source of pollution, and even if the treatment of drinking water by nitrate removal seems a simple and elegant (but expensive!) solution.

The present work shows that a new tool exists to search for natural purification situations. It now remains to investigate whether or not such situations are common, to define the functioning of the process and to calculate the denitrification potential as well as its possible modification through changes in the pumping rate. This should enable new guidelines to be established for the siting of new water wells, even though they may only be applicable locally.

Acknowledgements—This study was made possible thanks to the financial support by the Ministère de l'Environnement (SRETIE, Groupe "Azote") and the Ministère de la Recherche et de l'Enseignement supérieur. Thanks are extended to A. Bath, H. R. Krouse and D. B. Wenner for critical reading and helpful comments for the improvement of the manuscript.

Editorial handling: G. Faure

REFERENCES

- ALY A. I. M. (1975) ^{15}N Untersuchungen zur anthropogenen Störung des natürlichen Stickstoffzyklus. Dissertation, TH Aachen, 89p.
- ANDERSEN L. J. and KRISTIANSEN H. (1984) Nitrate in groundwater and surface water related to land use in the Karup Bassin, Denmark. *Environ. Geol.* 5, 207–212.
- BIANCHI A., GARCIN J. and RAULT P. (1986) Recherches sur la microflore et les activités dénitrifiantes dans les nappes. Rapport Ministère de l'Environnement SRETIE 4353, Paris, 28p.
- BIGEISEN J. (1965) Chemistry of isotopes. *Science* 147, 463–471.
- BLACKMER A. M. and BREMNER J. M. (1977) Nitrogen isotope discrimination in denitrification of nitrates in soils. *Soil Biol. Biochem.* 9, 73–77.
- BRYAN B. A., SHEARER G., SKEETERS J. L. and KOHL D. H. (1983) Variable expression of the nitrogen isotope effect associated with denitrification of nitrite. *J. Biol. Chem.* 258, 8613–8617.
- CAULIER P. and PRÉAUX C. (1983) Recherches sur l'origine et le devenir des composés azotés détectés dans certains aquifères captifs. Secteur captif de la nappe de la Craie dans la région Nord de la France (feuilles de Lille-Carvin-Douai). Interprétation des données existantes. Rapport BRGM, Service Géologique régional Nord-Pas-de-Calais, 83 NPC 38, 12p.
- CHAMP D. R., GULENS J. and JACKSON R. E. (1979) Oxidation-reduction sequences in ground water flow systems. *Can. J. Earth Sci.* 16, 12–23.
- CHIEN S. H., SHEARER G. and KOHL D. H. (1977) The nitrogen isotope effect associated with nitrate and nitrite loss from water-logged soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 41, 63–69.
- CLINE J. D. and KAPLAN I. R. (1975) Isotopic fractionation of dissolved nitrate during denitrification in the Eastern Tropical North Pacific Ocean. *Mar. Chem.* 3, 271–299.

- DELWICHE C. C. and STEYN P. L. (1970) Nitrogen isotope fractionation in soils and microbial reactions. *Environ. Sci. Technol.* **4**, 929-935.
- EDMUNDS W. M. (1973) Trace element variations across an oxidation-reduction barrier in a limestone aquifer. In *Proc. Symp. on Hydrogeochem. and Biogeochem.*, Tokyo, 1970 (ed. E. INGERSON), Vol. 1, pp. 500-520. Clarke, Washington D.C.
- EDMUNDS W. M. (1976) Groundwater geochemistry—controls and processes. In *Groundwater Quality, Measurement, Prediction and Protection*. Water Res. Center, Medmenham, pp. 115-147.
- EDMUNDS W. M. and WALTON N. R. G. (1983) The Lincolnshire limestone—Hydrogeochemical evolution over a ten-year period. *J. Hydrol.* **61**, 201-211.
- HEATON T. H. E. (1986) Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review. *Chem. Geol. Isot. Geosci.* **59**, 87-102.
- HEATON T. H. E., TALMA A. S. and VOGEL J. C. (1983) Origin and history of nitrate in confined ground waters in the western Kalahari. *J. Hydrol.* **62**, 243-262.
- KIRSHENBAUM I., SMITH J. S., CROWELL T., GRAFF J. and MC KEE (1947) Separation of the nitrogen isotopes by the exchange reaction between ammonia and solutions of ammonium nitrate. *J. Chem. Phys.* **15**, 440-446.
- KOHL D. H. and SHEARER G. (1980) Isotopic fractionation associated with symbiotic N_2 fixation and uptake of NO_3^- by plants. *Plant Physiol.* **66**, 51-56.
- KOLLE W., WERNER P., STREBEL O. and BÖTTCHER J. (1983) Denitrifikation in einem reduzierenden Grundwasserleiter. *Vom Wasser* **61**, 125-147.
- KREITLER C. W. (1975) Determining the source of nitrate in groundwater by nitrogen isotopes studies. Thesis. Univ. Texas, Austin. Bur. Econ. Geol., Rep. Invest. n°83, 57p.
- KREITLER C. W. (1979) Nitrogen-isotope ratio studies of soils and groundwater nitrate from alluvial fan aquifers in Texas. *J. Hydrol.* **42**, 147-170.
- MARIOTTI A. (1982) Apports de la géochimie isotopique à la connaissance du cycle de l'azote. *Mém. Sc. Terre Univ. Curie, Paris*, n°82-13. 476p.
- MARIOTTI A. (1984) Utilisation des variations naturelles d'abondance isotopique en ^{15}N pour tracer l'origine des pollutions des aquifères par les nitrates. IAEA SM-270/11 Intern. Coll. "Isotope Hydrology 1983", Vienna, pp. 605-633.
- MARIOTTI A. (1986) La dénitrification dans les eaux souterraines, principes et méthodes de son identification: une revue. *J. Hydrol.* **88**, 1-23.
- MARIOTTI A., GERMON J. C., HUBERT P., KAISER P., LÉTOLLE 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**, 413-430.
- MARIOTTI A., GERMON J. C. and LECLERC A. (1982a) Nitrogen isotope fractionation associated with the $NO_3^- \rightarrow N_2O$ step of denitrification in soils. *Can. J. Soil Sci.* **62**, 227-241.
- MARIOTTI A. et LANDREAU A. (1985) Etude du transfert et de l'évolution des nitrates dans les aquifères au moyen du traçage isotopique naturel ^{15}N . Actes du Congrès Intern. "Nitrates dans les eaux", Paris, 22-24 Oct. 1985.
- MARIOTTI A. and LÉTOLLE R. (1978) Analyse isotopique de l'azote au niveau des abondances naturelles. *Analyses* **6**, 421-425.
- MARIOTTI A., MARIOTTI F., AMARGER N., PIZELLE G., NGAMBI J. M., CHAMPIGNY M. L. and MOYSE A. (1980) Fractionnements isotopiques de l'azote lors des processus d'absorption des nitrates et de fixation de l'azote atmosphérique par les plantes. *Physiol. Vég.* **18**, 163-181.
- MARIOTTI A., MARIOTTI F., CHAMPIGNY M. L., AMARGER N. and MOYSE A. (1982b) Nitrogen isotope fractionation associated with nitrate reductase activity and uptake of NO_3^- by Pearl Millet. *Plant Physiol.* **69**, 880-884.
- MARSILY G. DE (1981) *Hydrologie quantitative*. Masson, Paris, 215p.
- SIMON B. (1986) Apports de la biogéochimie isotopique à la connaissance de la dénitrification dans les eaux souterraines. Thèse 3^{ème} cycle Univ. P.M. Curie, Paris, 163p.
- STUMM W. and MORGAN J. J. (1981) *Aquatic Chemistry—An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters* (2nd edn.). Wiley-Interscience, 780p.
- TALBOT A., PHILIPPART A., BAILLY S. and CARON C. (1985) Champs captants des Ansereuilles, d'Emmerin et d'Houplin-Ancoisnes. Modélisation des écoulements souterrains et des transferts de masse: acquisition des données. *Rapport BRGM, Service Géologique régional Nord-Pas-de-Calais*, 85 AGI 063 NPC. 24p.
- UREY H. C. (1947) The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc.*, 562-581.
- VOGEL J. C., TALMA A. S. and HEATON T. H. E. (1981) Gaseous nitrogen as evidence for denitrification in groundwater. *J. Hydrol.* **50**, 191-200.
- WELLMAN R. P., COOK F. D. and KROUSE H. R. (1968) Nitrogen 15: Microbiological alteration of abundance. *Science* **161**, 269-270.
- WILSON G. B. (1986) Isotope geochemistry and denitrification processes in groundwaters. Ph.D. thesis. Univ. of Bath, 242p.

DEUXIEME PARTIE

APPROCHE QUANTITATIVE DES PHENOMENES DE DENITRIFICATION NATURELLE DANS LES AQUIFERES

2.1 - PRINCIPE DE L'EXPERIMENTATION

L'expérimentation a consisté à injecter dans un aquifère, préalablement reconnu par la méthode du traçage isotopique naturel, comme étant le siège de phénomènes de dénitrification naturelle, une quantité déterminée de nitrates. Ces nitrates migrent dans l'aquifère sous l'effet de l'écoulement naturel de la nappe d'eau souterraine. Après un temps de séjour donné (quelques jours). Ce traceur injecté est ensuite récupéré par pompage dans l'ouvrage ayant servi à l'injection. les quantités de nitrates ainsi récupérées (concentration x volume pompé) sont :

- corrigées de l'effet de dilution par comparaison avec les résultats obtenus par injection d'un traceur supposé parfait, c'est-à-dire sans interaction physico-chimique avec la matrice minérale de l'aquifère et sans évolution biochimique. Le traceur utilisé dans le cas présent est l'ion bromure (Br^-).
- comparées à la quantité injectée.

D'autre part, le $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates, a été déterminé sur l'eau récupérée par pompage. Le $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates de l'eau de la nappe et de la solution injectée a été préalablement déterminé. Cette mesure nous servira, comme le principe en est rappelé dans le texte de la publication donné au chapitre 1, à mettre en évidence la dénitrification sur ce stock de nitrate injecté.

La figure 2.1. schématise le principe de cette expérimentation.

2.2 - CHOIX DU SITE D'EXPERIMENTATION

L'ouvrage choisi pour l'expérimentation est le piézomètre PZ 24 décrit dans la thèse de B. SIMON (1986, p. 115-132 ; cette thèse a été communiquée en plusieurs exemplaires, au SRETIE, groupe Azote). Ce piézomètre, situé en aval du champ captant d'Emmerin (59), capte la nappe de la craie sous recouvrement alluvionnaire (nappe semi-captive). Il a été démontré dans le cadre de la thèse précédemment citée, que dans ce secteur, les faibles teneurs en nitrates contenues dans l'eau de la nappe s'expliquent par un processus de dénitrification naturelle.

Les figures 2.2. et 2.3. donnent les principales caractéristiques du site choisi.

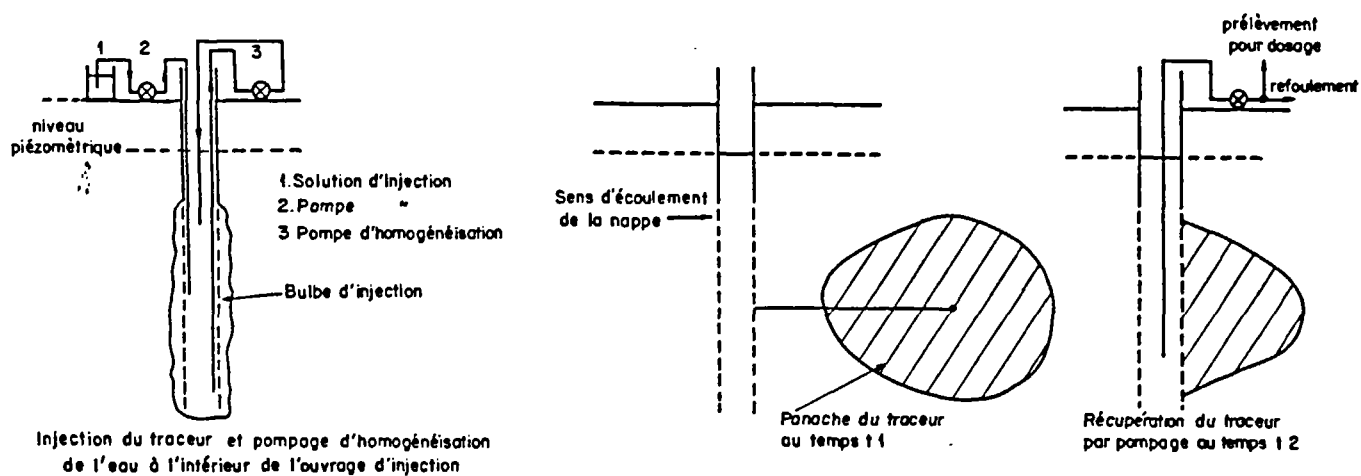


Figure: 2.1 – PRINCIPE DE L'EXPERIMENTATION

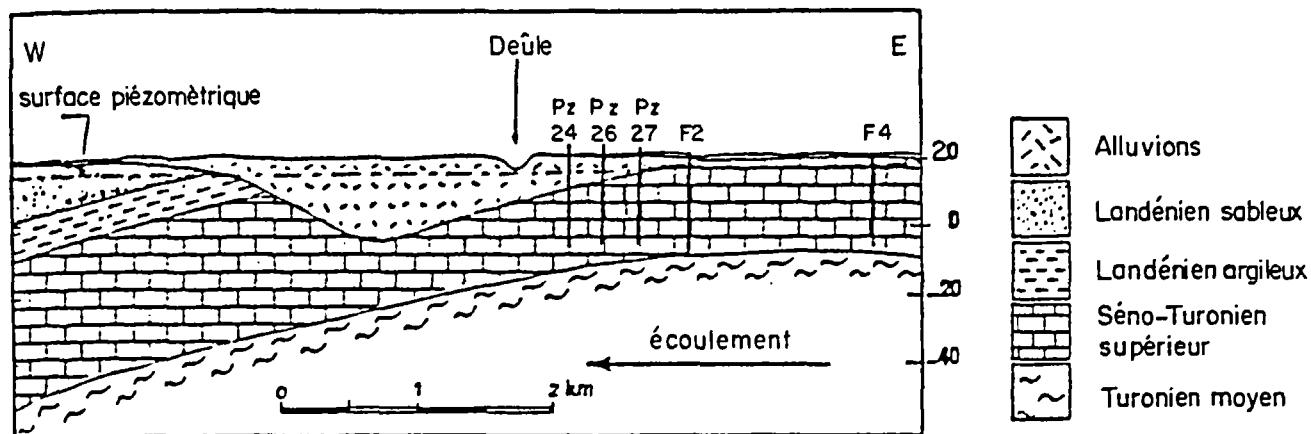


Figure:2.2– COUPE GEOLOGIQUE SOMMAIRE DU SECTEUR FAISANT L'OBJET DE L'EXPERIMENTATION

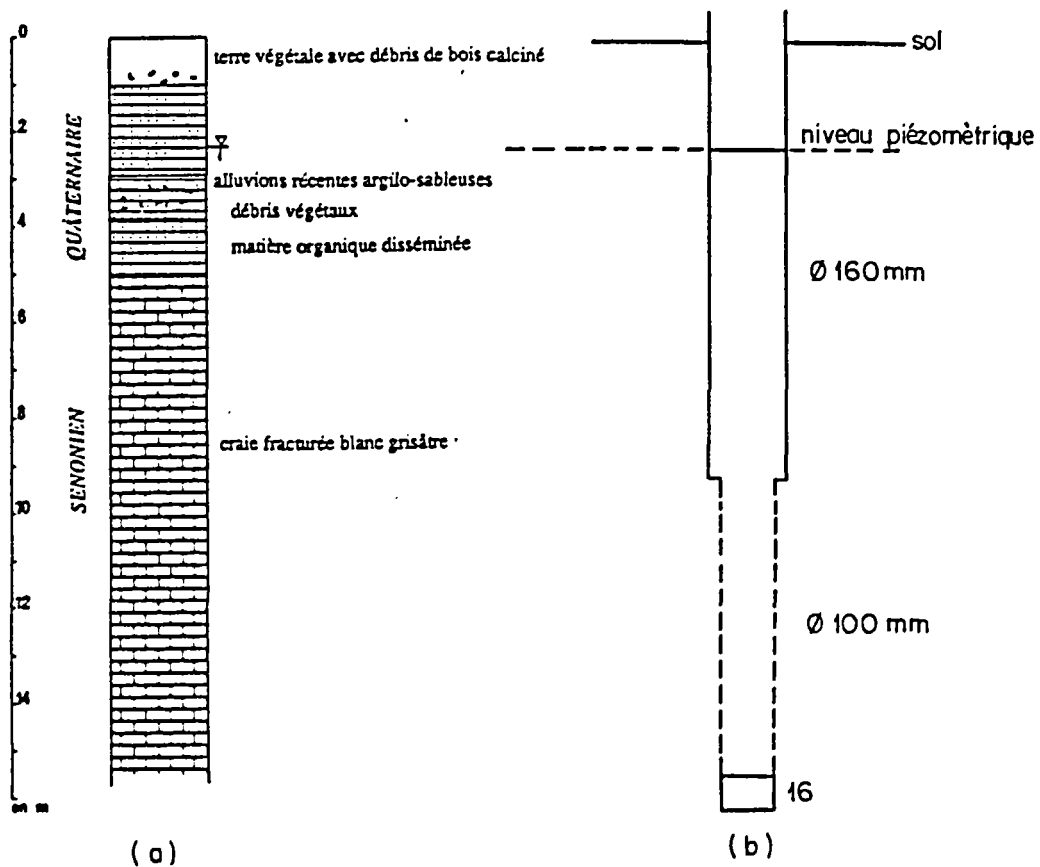


Figure: 2.3 – (a)-COUPE LITHOLOGIQUE DU PIEZOMETRE Pz 24
(b)-CARACTERISTIQUES TECHNIQUES DU PIEZOMETRE Pz24

2.3 – PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Nous avons procédé aux opérations suivantes, successivement :

- Détermination de la teneur naturelle en nitrates de l'eau extraite de l'ouvrage PZ 24. Pompage à 3 m³/h pendant 2^h15 - Prélèvements réguliers et mesures in situ par colorimétrie des nitrates. - Arrêt du pompage lorsque les valeurs mesurées se stabilisent.

Durée du pompage	NO ₃ mesuré in situ (mg/l)	NO ₃ mesuré en laboratoire (mg/l)
t = 0'	7.5	-
t = 15'	6.2	-
t = 25'	11.5	8.2
t = 35'	9.7	-
t = 45'	11.0	-
t = 60'	8.8	8.0
t = 75'	8.4	-

Tableau 2.1. - Teneurs en nitrates de l'eau de la nappe

En prenant les valeurs mesurées en laboratoire, plus fiables que les indications données par la mesure in situ, on peut considérer que le niveau naturel en nitrates est voisin de 8 mg/l (tableau 2.1.).

Une détermination du $\delta^{15} \text{N}$ des nitrates a également été faite. la valeur est de + 21,6 ‰.

- Injection dans le piézomètre au moyen d'une petite pompe de surface de 10 litres d'une solution aqueuse contenant 200 g de NO₃ et 200 g de Br sous forme respectivement de KNO₃ et KBr.
- Homogénéisation, à l'intérieur du piézomètre, de la solution injectée selon le schéma de la figure 2.1. Pompage à 1 m³/h pendant 85' jusqu'à stabilisation de la conductivité de l'eau.

Durée du pompage	Conductivité électrique de l'eau ($\mu\text{S} \times \text{cm}^{-1}$ à 14°)
t = 0'	7020
t = 5'	7300
t = 15'	6540
t = 25'	6190
t = 40'	5920
t = 55'	5900
t = 65'	5800
t = 75'	5650
t = 85'	5630

Tableau 2.2. - Evolution de la conductivité au cours du temps

Une détermination en laboratoire des concentrations en NO_3^- et Br^- dans l'eau du piézomètre à $t = 85'$ a donné : $\text{NO}_3^- = 1180 \text{ mg/l}$
 $\text{Br}^- = 1140 \text{ mg/l}$

La valeur du $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ de l'eau du piézomètre contenant les traceurs est de $- 4.5 \text{ ‰}$.

En tenant compte de l'effet de dilution de la solution injectée avec l'eau de la nappe initialement contenue dans le piézomètre (concentration = 8.2 mg/l , $\delta^{15}\text{N} = 21.6 \text{ ‰}$) le $\delta^{15}\text{N}$ de la solution injectée est de $- 4.7 \text{ ‰}$.

- Migration de la solution injectée sous l'effet de l'écoulement naturel pendant une durée de $38 \text{ h } 30'$. Pendant cette période, des mesures de concentration de nitrates et bromures ont été réalisées au cours du temps dans l'eau du piézomètre (tableau 2.3.).

Temps	Concentration en NO_3^- (mg/l)	Concentration en Br^- (mg/l)
$t = 0$	1180	1140
$t = 1\text{h}45$	670	670
$t = 3\text{h}55$	538	528
$t = 16\text{h}30$	320	345
$t = 23\text{h}55$	285	290
$t = 38\text{h}30$	225	230

Tableau 2.3 - Evolution au cours du temps des concentrations en nitrates et bromures dans l'eau du piézomètre PZ 24

L'évolution des concentrations indique qu'une partie des traceurs injectés reste à proximité de l'ouvrage d'injection. Ceci avait déjà été observé lors d'un précédent traçage destiné à acquérir les paramètres hydrauliques de la nappe (rapport BRGM 87 SGN 486 EAU).

- Récupération du traceur par pompage dans l'ouvrage d'injection : durée du pompage $275'$ ($2 \text{ H } 35'$), débit moyen de pompage $4 \text{ m}^3/\text{h}$.

2.4 - RESULTATS OBTENUS

Les courbes de restitution des traceurs en fonction du volume pompé sont représentés sur la figure 2.4.

Les deux courbes ont même allure et sont tout à fait similaires à celles obtenues lors d'un précédent traçage (rapport BRGM 87 SGN 486 EAU).

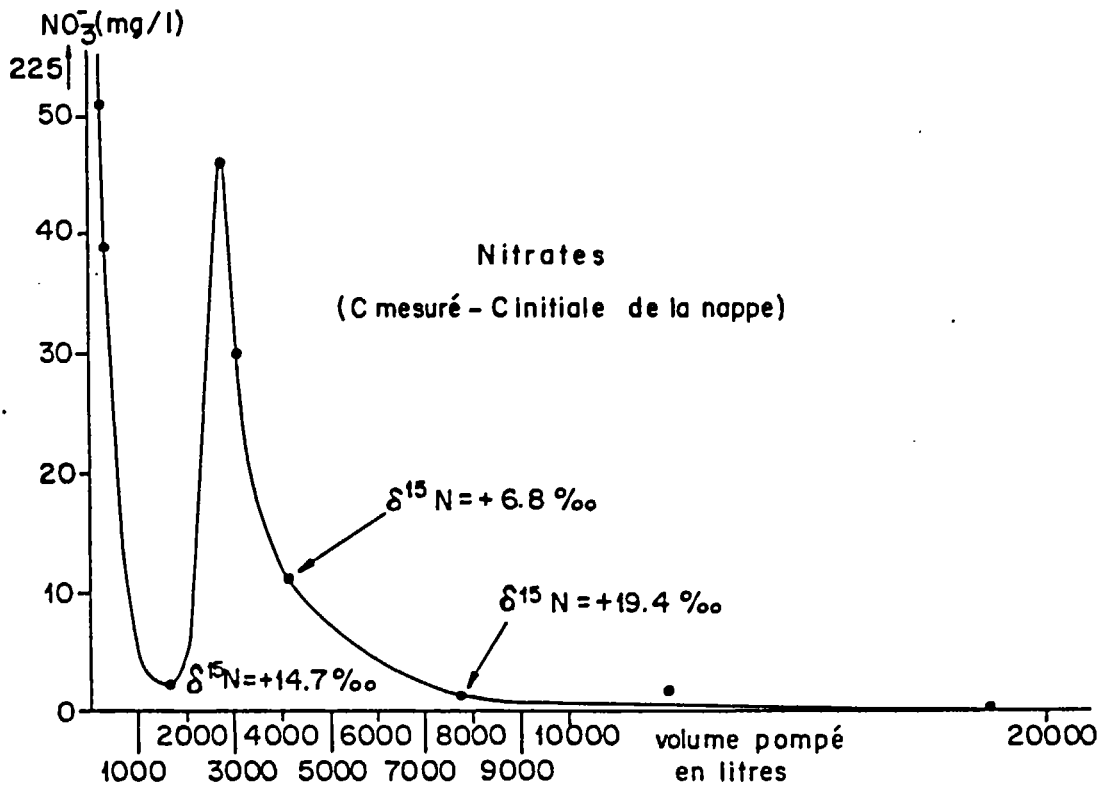
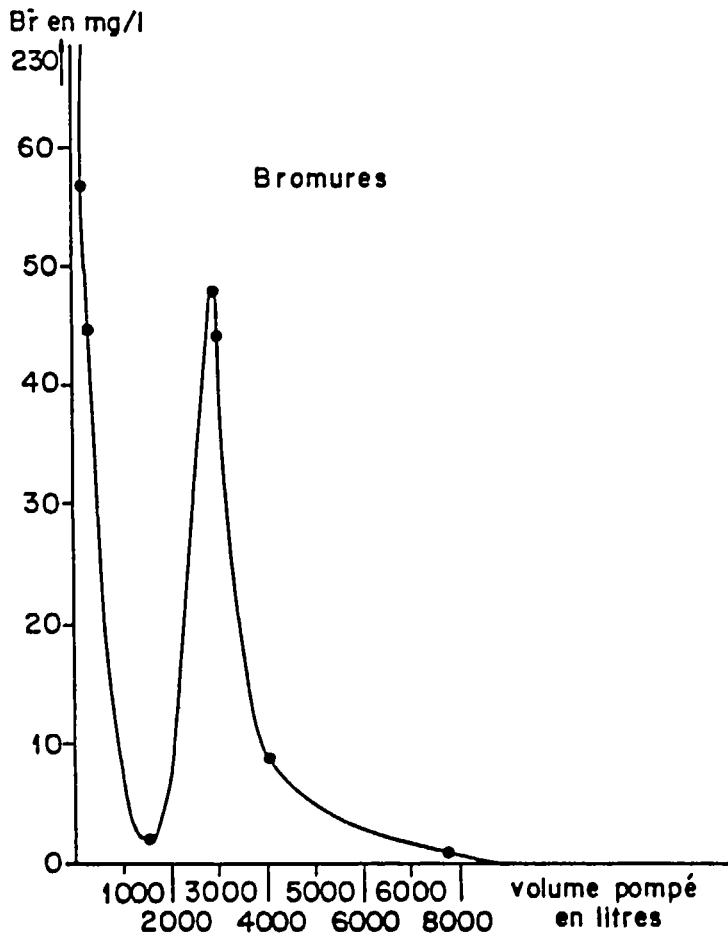


Figure:2.4 - COURBES DE RESTITUTION DES BROMURES ET NITRATES

On observe deux phases distinctes de récupération :

- dans un premier temps, récupération des traceurs restés à proximité du piézomètre,
- dans un second temps, récupération du traceur ayant migré dans la nappe sous l'effet de l'écoulement naturel.

2.5 - INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS

2.5.1 - ESSAI DE CALCUL DE LA QUANTITE DE NITRATES DENITRIFIES PAR EMPLOI D'UN MODELE DE SIMULATION DE LA MIGRATION

Le précédent traçage (juillet 1986) avait permis à partir de la courbe de restitution du traceur injecté, de caler un modèle de simulation de la migration de ce dernier dans l'aquifère. La description de ce modèle a été présentée dans le rapport précédemment cité. Pour ce calage, les paramètres physiques utilisés ont été les suivants :

- porosité envahie par le traceur : $w = 0.21$
- dispersivité longitudinale : $L = 0.55 \text{ m}$
- dispersivité transversale : $T = 0.005 \text{ m}$

A partir de la valeur de la porosité envahie et de la vitesse de Darcy calculée à partir du gradient hydraulique de la nappe (0.3 m/j), il a été déterminé une vitesse réelle de migration du traceur de l'ordre de 0.5 m/j.

Ce même modèle de simulation a été appliqué pour reproduire la courbe de restitution de nitrates et bromures ayant migré dans la nappe sous l'effet de l'écoulement naturel de cette dernière.

La figure 2.5 donne la courbe de restitution obtenue par simulation. A ces courbes sont superposées celles obtenues expérimentalement. Par rapport à la figure 2.4., l'axe des abscisses a été transformé en distance de migration des traceurs à l'aide de la formule de transformation =

$$r^2 = \frac{W}{w \cdot e \cdot \pi}$$

V : volume d'eau pompé
w : porosité envahie par la traceur
e : épaisseur de l'aquifère

- la position sur l'axe du pic de restitution du traceur est en relation directe avec la vitesse de migration du traceur,
- l'amplitude de la concentration en traceur récupéré est en relation avec la quantité de traceur récupéré,
- la largeur du pic est en relation avec la dispersivité longitudinale.

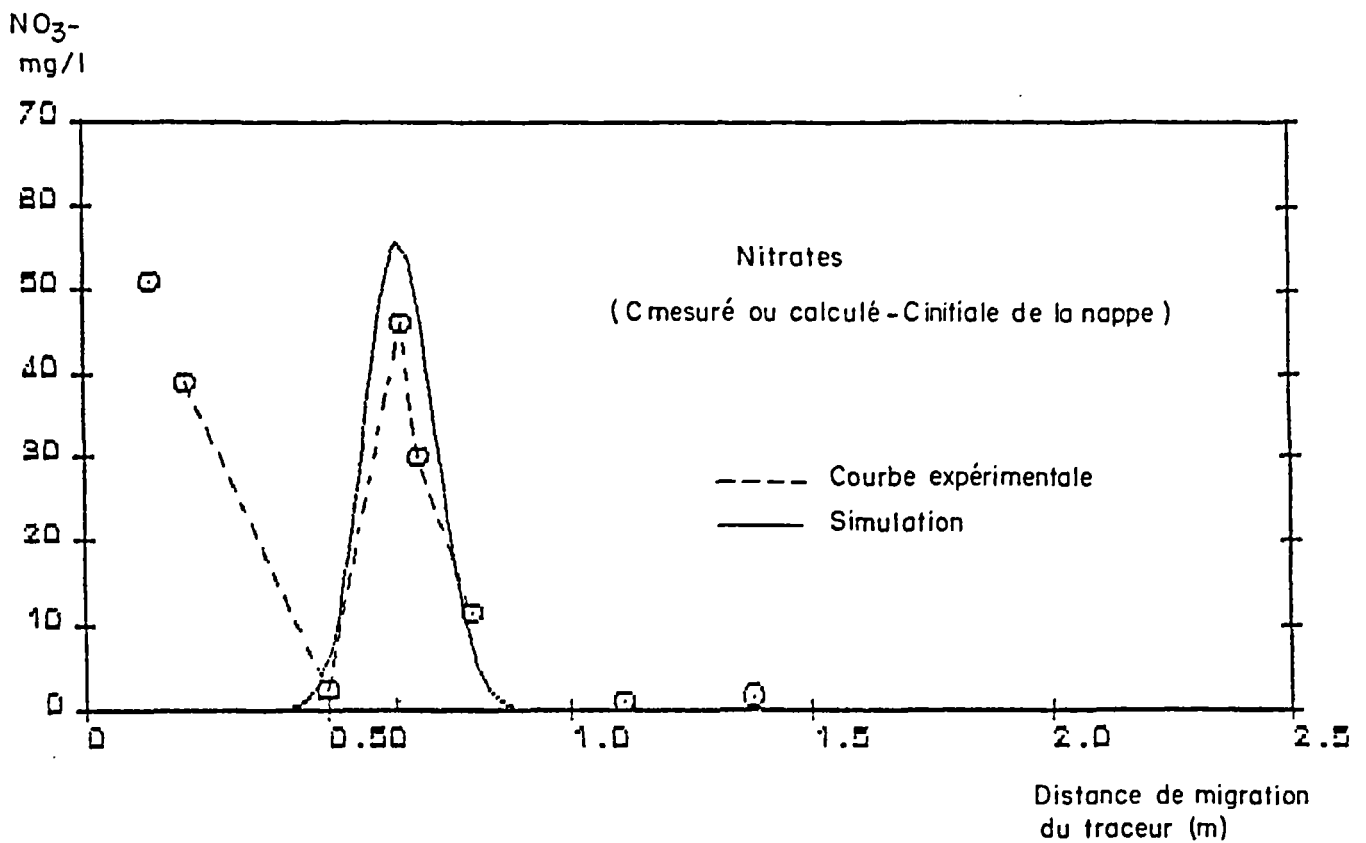
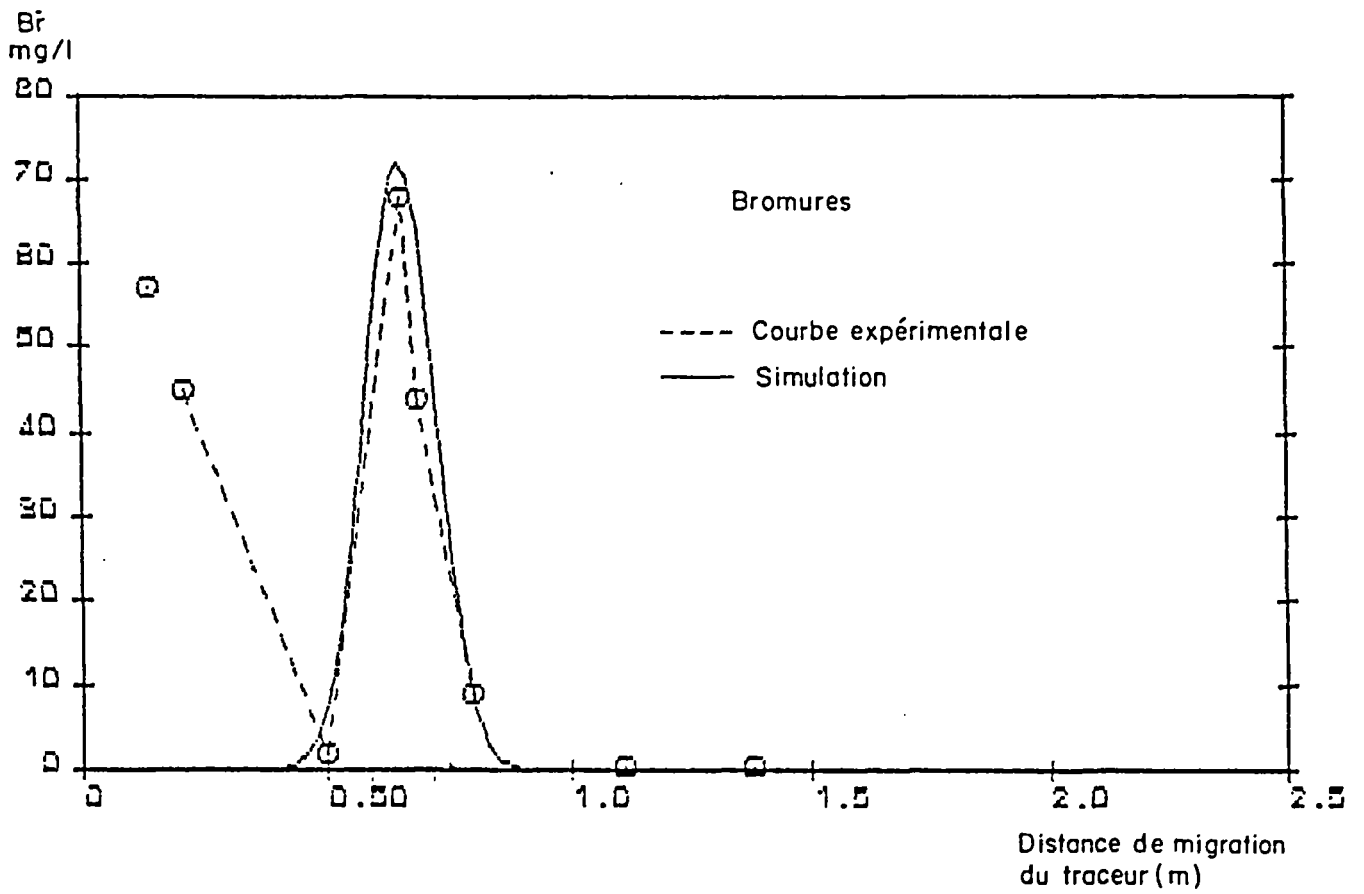


Figure:2.5 – SIMULATION PAR MODELE MATHEMATIQUE DE LA MIGRATION DES TRACEURS INJECTES

La simulation qui restitue de manière très satisfaisante les courbes expérimentales, a été obtenue avec les paramètres suivants :

- temps de séjour dans l'aquifère des traceurs injectés : 40 heures
- porosité envahie : 0,2
- dispersivité longitudinale : 0,004 m
- dispersivité transversale : 0,002 m
- quantité de traceur théoriquement injectés : 130 g pour les bromures et 100 g pour les nitrates.

Commentaires sur les valeurs indiquées

- La porosité envahie a une valeur identique à celle qui avait été calculée par simulation lors du précédent traçage. En prenant en compte cette porosité et la vitesse de Darcy calculée à partir du gradient hydraulique, on obtient une vitesse moyenne de migration des traceurs de l'ordre de 0,3 m/j. Cette faible vitesse peut s'expliquer par le faible gradient hydraulique de la nappe à l'époque où a été menée cette expérimentation.
- Les quantités de traceur théoriquement injectées sont calculées par le modèle et correspondent au comportement d'un traceur parfait que l'on injecte et que l'on récupère en totalité. Cela signifie donc que l'on a récupéré approximativement 130 g de bromures et 100 g de nitrates.

Bromures

La quantité initiale injectée était d'environ 200 g. La courbe de restitution (fig. 2.4.) montre que dans un premier temps, on récupère une partie du traceur resté à proximité de l'ouvrage d'injection. Le calcul à partir de la courbe expérimentale indique que la quantité récupérée jusqu'au premier minimum de la courbe est de 50 g. Au total, la quantité de bromures récupérée est ainsi de 180 g. La quantité injectée étant de 200 g, le taux de restitution est de 90 %, ce qui est très satisfaisant.

Nitrates

Le calcul à partir de la courbe expérimentale de restitution (fig. 2.4.) indique que la quantité récupérée jusqu'au premier minimum de la courbe est de 47 g, soit une quantité très similaire de celle correspondant aux bromures.

La quantité totale de nitrates récupérée par pompage est donc de 147 g (150 g).

En se calant sur la quantité de bromures, on observe donc un déficit d'environ 30 g (soit 16-17 %) de la quantité injectée.

Compte-tenu du fait que les teneurs en azote ammoniacal et en nitrites sont très faibles, voire inexistante, il est tout à fait probable que ce défaut de bilan soit dû, en totalité ou partiellement, à de la dénitrification.

2.5.2 - ESSAI DE CALCUL DE LA QUANTITE DE NITRATES DENITRIFIES, PAR LE SUIVI DE L'EVOLUTION DU $\delta^{15}N - NO_3^-$

Cinq mesures de $\delta^{15}N$ ont été réalisées (cf tableau 2.4)

Origine du prélèvement	Concentration en nitrates (mg/l)	$\delta^{15}N - NO_3^-$ ‰
Nappe : état initial	8,2	+ 21,6
Solution injectée	20 000,0	- 4,7
Pompage de récupération	10,4	+ 14,7
Pompage de récupération	19,5	+ 6,8
Pompage de récupération	9,3	+ 19,4

Tableau 2.4 - Détermination du $\delta^{15}N$

Pour les calculs, nous avons utilisé la valeur du $\delta^{15}N$ correspondant à la teneur la plus élevée en nitrates, soit 19,5 mg/l. En effet, c'est pour cet échantillon que la contribution des nitrates injectés est la plus élevée, compte-tenu de la concentration naturelle de la nappe en nitrates : 8,2 mg/l. C'est donc pour ce prélèvement que la barre d'erreur dans nos calculs sera la plus faible.

Si on considère que le phénomène de dilution du traceur intervient seul, les 19,5 mg/l de nitrates récupérés peuvent se décomposer en :

- 8,2 mg/l apportés par l'eau de la nappe,
- 11,3 mg/l provenant des nitrates injectés.

dans cette hypothèse, on peut calculer le $\delta^{15}N$ théorique des nitrates dans la solution injectée, par un simple calcul de bilan isotopique :

$$19,5 \text{ mg/l} \times 6,8 \text{ ‰} = 8,2 \text{ mg/l} \times 21,6 \text{ ‰} + 11,3 \text{ mg/l} \times X$$

d'où $X = - 3,9 \text{ ‰}$

valeur qui est à comparer au $\delta^{15}N$ réel de la solution injectée, qui est de $- 4,7 \text{ ‰}$. Le léger enrichissement isotopique observé peut être imputé à la dénitrification puisque l'on sait que, au cours de ce processus, les liaisons faisant intervenir les isotopes légers étant plus aisément rompues que celles avec l'isotope lourd, c'est le $^{14}NO_3^-$ qui réagit plus vite que $^{15}NO_3^-$. Le nitrate résiduel (non dénitrifié) s'enrichit donc en ^{15}N .

Ainsi, si cet enrichissement est dû à de la dénitrification, on peut calculer la quantité de nitrate dénitrifiée au cours de l'expérimentation, à partir de l'équation 1 du chapitre 1 de ce rapport

$$\delta_s - \delta_o = \epsilon \cdot \ln (C/Co)$$

Dans ce secteur, la valeur de ϵ , facteur d'enrichissement isotopique est de l'ordre de 5,8 (cf. chapitre 1)

On a donc :

$$\begin{aligned} \delta_s &= - 3,8 \text{ ‰} \\ \delta_{so} &= - 4,7 \text{ ‰} \\ C &= 19,5 \text{ mg/l} \end{aligned}$$

Nous allons calculer Co , concentration de la solution sur laquelle la dénitrification ne s'est pas encore exercée.

$$\begin{aligned} - 3,8 - (- 4,7) &= - 5,8 \ln (19,5 / Co) \\ \text{d'où } Co &= 22,8 \text{ mg/l} \end{aligned}$$

La quantité dénitrifiée doit donc correspondre à :

$$22,8 - 19,5 = 3,3 \text{ mg/l}$$

soit environ 15,5 % de la quantité initiale, ce qui est cohérent avec le calcul fait précédemment par l'autre approche consistant à comparer la quantité de nitrates récupérée par référence aux bromures (on obtenait 16 à 17 % de déficit).

Il est tout à fait évident que les conditions de l'expérience, notamment le temps de séjour des nitrates injectés dans l'aquifère, ne permet pas une importante dénitrification, donc un fort enrichissement en $\delta^{15}N$. Aussi les résultats obtenus par la méthode isotopique sont entachés d'une forte barre d'erreur. toutefois, nous devons observer la bonne concordance avec les résultats obtenus par comparaison à l'évolution du traceur bromure invariant. En tout état de cause, cet exemple illustre clairement ce qui pourrait être les bases d'une méthodologie permettant d'étudier la cinétique de dénitrification dans un aquifère après avoir, par le traçage isotopique naturel mis en évidence l'existence du processus, dans la nappe étudiée.

TROISIEME PARTIE

MISE EN EVIDENCE DE LA DENITRIFICATION
DANS CERTAINES FORMATIONS AQUIFERES

3.1 - AQUIFERE EN MILIEU DE SOCLE FISSURE (MASSIF ARMORICAIN)

3.1.1. - ECHANTILLONNAGE REALISE

* Prélèvements dans des forages dénitrifiants et non dénitrifiants

Ces travaux ont été effectués entre le 17 février et le 4 mars 1988. Les échantillons prélevés sont au nombre de 14 dont 11 supposés au départ "dénitrifiants" et 3 supposés "non dénitrifiants". Ils sont répartis sur trois départements :

- Finistère Nord : 7 dénitrifiants et 1 non dénitrifiant
- Finistère Sud : 2 dénitrifiants et 1 non dénitrifiant
- Ille et Vilaine : 2 dénitrifiants et 1 non dénitrifiant.

Les prélèvements ont été réalisés soit avec une pompe de surface, soit à la sortie du forage pour les ouvrages artésiens ou encore au robinet pour les ouvrages en exploitation (AEP).

Les analyses sur le terrain ont été réalisées avec la trousse HACH (pH, Fer Ferreux, δO_4 , NO_3 et résistivité).

L'Ecole Nationale de la Santé Publique de Rennes (ENSP) a effectué les analyses suivantes : O_2 dissous, Fer total, pH, conductivité, HCO_3^- , TA, TAC, NO_3^-).

Les résultats de ces analyses sont reportés dans le tableau 3.1.

* Description des ouvrages de prélèvement

Rosporden S2

Sondage de reconnaissance non dénitrifiant à la foration, non équipé, situé dans une zone humide, artésien à débit très faible. Avant prélèvement un pompage d'une heure à 5 m³/h a été réalisé, l'eau a toujours été claire.

Rosporden S5

Sondage de reconnaissance dénitrifiant à la foration, non équipé, niveau statique à -2,10 m du sol. Pompage pendant 40 mn à 6 m³/h, eau toujours claire.

Ploudaniel FE III

Forage d'exploitation pour la Coopérative Laitière de Ploudaniel, dénitrifiant à la foration, artésien, équipé en PVC sur toute la hauteur avec cimentation en tête. A chaque arrêt de pompage, l'ouvrage

l'ouvrage redevient très vite artésien et entraîne une grande quantité de fer en suspension. Les échantillons ont été prélevés en artésianisme pendant les séquences d'arrêt.

Ploudaniel II2

Sondage de reconnaissance non dénitrifiant à la foration, situé dans une prairie, non équipé, artésien en période de hautes eaux à environ 1,2 m³/h, le prélèvement a été effectué à la sortie du sondage, eau claire.

Fouesnant F.E.

Forage d'essai situé dans une prairie, dénitrifiant à la foration, équipé en PVC sur toute sa hauteur et cimentation en tête, niveau statique à -2,60 m du sol. Un pompage de 45' à 6 m³/h a été réalisé, eau très trouble pendant les dix premières minutes, claire ensuite avec présence de fer en suspension.

Taulé F.E.

Forage d'essai situé dans le périmètre de la station de pompage, dénitrifiant à la foration, équipé sur toute sa hauteur en PVC, cimentation en tête. Niveau statique légèrement au-dessus du sol, artésien, débit faible. Un pompage à 4 m³/h a été réalisé pendant 40', eau claire. Il faut noter la présence de gélatine fixée au tubage (développement bactérien ?), prélèvement effectué en sortie de pompe.

Plouénan F.E. - Le Rest

Forage d'essai, situé à l'extrémité d'une parcelle de culture de choux-fleurs. Equipé en PVC sur toute la hauteur avec cimentation en tête, dénitrifiant à la foration, artésien débit environ 2 à 3 m³/h. Il faut noter la présence importante de gélatine fixée au tubage, et en suspension (développement bactérien ?). prélèvement effectué en sortie de tête de forage après avoir laissé l'ouvrage s'écouler pendant 1 h ; la gélatine avait pratiquement disparu.

Plouénan - Kergoz

Forage d'essai situé dans une prairie proche de culture de choux-fleurs. ouvrage équipé sur toute sa hauteur en PVC avec cimentation en tête. Dénitrifiant à la foration. Niveau statique à - 0,50 m du sol. pompage pendant 1 h à 5 m³/h, eau claire.

Henvic

Sondage de reconnaissance situé dans le périmètre d'une station de pompage AEP désaffectée, le prétubage acier est resté en place. Ouvrage artésien, débit très faible, dénitrifiant à la foration. Pompage pendant 1 h à 5 m³/h. Eau très sale (rouille) devenant très

vite claire. Présence importante de gélatine dans cet ouvrage disparaissant très rapidement.

Ploudalmezeau

Forage d'essai artésien au débit d'environ 4 m³/h situé dans une prairie, eau claire avec présence de fer en suspension. Légère odeur de putréfaction. la tête de l'ouvrage se situant sous le sol le prélèvement a été effectué à la pompe. Ouvrage dénitrifiant à la foration.

Trébabu

Deux forages d'exploitation AEP distants d'environ 15 mètres et utilisant la même conduite pour rejoindre la station de pompage. Le prélèvement a été effectué à une vanne de vidange sur cette conduite, dépôt de fer sur la tête de sortie. Débit d'écoulement env. 10 m³/h, eau claire. Ouvrages dénitrifiants à la foration.

Parcé

Forage d'exploitation AEP, prélèvement effectué au robinet sur la conduite près du coude de sortie à la tête de forage. ouvrage dénitrifiant à la foration.

Dompierre du Chemin n° 75057

Forage d'exploitation AEP, prélèvement effectué au robinet sur la conduite près du coude de sortie à la tête du forage. Ouvrage dénitrifiant à la foration.

Plouvorn

Sondage de reconnaissance équipé sur toute la hauteur en PVC. Situé en zone de culture, non dénitrifiant à la foration. Pompage à 5 m³/h pendant 1 h, eau très trouble au démarrage s'éclaircissant très vite, le niveau statique sous le sol est à -4,18 m.

3.1.2 - RESULTATS ANALYTIQUES OBTENUS

Commune	Identification de l'ouvrage	Mode de prélèvement	Dénitri- fiant/non dénitri- fiant *	pH	Résis- tivité Ω/cm à 20°	O ₂ dissous mg/l	Fer ferreux mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	NO ₃ ⁻ mg/l	HCO ₃ ⁻	δ ³⁴ _S	δ ¹⁵ _N
Rosporden	S2	Pompe	(2)	5,7	5365	8,0	0,03	10	39,0	8,5	+14,6	4,9
Rosporden	S2	Pompe	(1)	5,3	4750	8,4	0,06	20	28,5	5,0	-	7,1
Ploudaneil	FEIII	Artésien	(1)	7,05	900	3,5	1,15	>100	24,0	56,0	+ 0,1	-0,4?
Ploudaniel	Sondage	Artésien	(2)	5,8	2415	6,8	0,05	33	65,0	20,0	+10,0	7,4
Fouenant	FE	Pompe	(1)	5,9	3965	6,0	0,05	28	33,5	16,0	-	7,8
Taulé	FE	Pompe	(1)	6,85	2905	5,6	1,6	65	3,5	84,0	-	0,6
Plouenan	FE Le Res 204-3-41	Artésien	(1)	6,7	2054	0,8	2,0	>100	3,0	104,0	- 6,5	2,3
Plouenan	FE Kergoz 201-3-31	Pompe	(1)	6,25	2038	1,0	3,0	>100	3,5	45,0	- 6,7	2,7
Henvic	Forage	Pompe	(1)	7,1	2330	3,8	0,65	70	10,5	101,0	-	8,0
Ploudal- mezeau	FE 238-1-20	Artésien	(1)	6,35	2037	<0,5	8,8	45	5,0	68,0	4,2	5,1
Trébabu	Captages 273-4-27	Vidange de la conduite	(1)	6,2	2643	1,2	4,0	55	6,0	34,0	+ 2,7	20,9
Parcé	Forage d'explo- itation	Robinet sortie forage	(1)	6,45	3848	3,8	5,0	29	3,5	6,6		
Dompierre du Chemin	Forage d'explo- itation	Robinet sortie	(1)	6,0	3975	3,0	2,2	38	12,0	36,0	- 3,2	8,2
Plouvoen	Sondage F 1K	Pompe	(1)	6,0	4650	7,4	0,06	10	41,0	13,4	+16,5	

* Mise en évidence de la présence ou de l'absence de la dénitrification lors des travaux de foration
 (1) dénitrifiant
 (2) non dénitrifiant

Tableau 3.1 - Résultats physico-chimiques et isotopiques effectués sur l'eau des forages

3.1.3 - PRINCIPAUX COMMENTAIRES SUR LES RESULTATS OBTENUS

3.1.3.1 - Teneurs en nitrates

A partir des teneurs en nitrates, les 14 forages échantillonnés peuvent être classés en trois groupes :

- groupe I (tableau 3.2.) : teneurs approximativement inférieures à 10 mg/l
- groupe II (tableau 3.3.) : teneurs aux alentours de 30 mg/l
- groupe III (tableau 3.4.) : teneurs approximativement supérieures à 40 mg/l

Commune	Identification de l'ouvrage	Teneurs en nitrates mg/l	Caractère dénitrifiant (1) ou non (2) reconnu à la foration
Ploudaniel	FE III	2.0	1
Taulé	FE	3.5	1
Plouenan	FE Le Rest	3.0	1
Plouenan	FE Kergoz	3.5	1
Henvic	Forage	10.5	1
Ploudalmezeau	FE	5.0	1
Trebabu	Captages	6.0	1
Parcé	FE	3.5	1
Dompierre du Chemin	FE	12.0	1

Tableau 3.2 - Groupe de forages pour lesquels l'eau a une teneur en nitrates inférieure ou de l'ordre de 10 mg/l

Commune	Identification de l'ouvrage	Teneurs en nitrates mg/l	Caractère dénitrifiant (1) ou non (2) reconnu à la foration
Rosporden	S5	28.5	1
Fouesnant	FE	33.4	1

Tableau 3.3 - Groupe de forages pour lesquels l'eau a une teneur en nitrates se situant aux alentours de 30 mg/l.

Tout comme le groupe précédent, ces forages lors de la foration avaient été identifiés comme se situant dans une formation favorable à la dénitrification : faibles teneurs en nitrates conjointement avec la présence de pyrite, laissant présumer un processus de dénitrification de type autotrophe. Cependant, au contraire du groupe précédent, les teneurs en nitrates sont relativement élevées, ce qui peut sembler contradictoire avec une dénitrification. Ce point sera développé au paragraphe 3.1.3.5. concernant les mesures du $\delta^{15} N$.

Commune	Identification de l'ouvrage	Teneurs en nitrates mg/l	Caractère dénitrifiant (1) ou non (2) reconnu à la foration
Rosporden	S2	39.3	2
Ploudaniel	Sondage II 2	64.9	2
Plouvorn	Sondage F1 K	41.0	2

Tableau 3.4 - Groupe de forages pour lesquels l'eau a une teneur en nitrates supérieure (ou aux environs) à 40 mg/l

3.1.3.2 - Relation sulfates-nitrates

Sans que l'on puisse parler de corrélation, la figure 3.1., fait apparaître que, à quelques exception près, (Parcé, Dompierre du Chemin, Ploudalmezeau, les forages dont l'eau contient peu de nitrates présentent des teneurs en sulfates supérieures à 50 mg/l. Pour les forages dont l'eau a une teneur plus élevée en nitrates (ex : > 25 mg/l), les concentrations en sulfates sont inférieures à 35 mg/l.

Cette observation permet elle d'affirmer que les faibles teneurs en nitrates sont dues à un processus de dénitrification biochimique de type autotrophe par oxydation des sulfures de la pyrite ou de la chalcopryrite dont la présence a été observée lors des travaux de foration ?

On peut vraisemblablement penser que les sulfates présents dans l'eau proviennent d'un processus d'oxydation des sulfures. Les mesures du $\delta^{34}S$ le confirment a priori (paragraphe 3.1.3.4.). Cependant, cela ne signifie pas pour autant que cette oxydation soit réalisée dans le cadre d'un processus de dénitrification. Il existe cependant de fortes présomptions pour que les teneurs élevées en sulfates déterminées dans l'eau du milieu fissuré Armoricaïn soit dû à un processus de dénitrification :

- les travaux de Kolle et al, ainsi que ceux de Haider ont permis la mise en évidence d'une dénitrification faisant intervenir la pyrite en présence de Thiobacillus denitrificans,

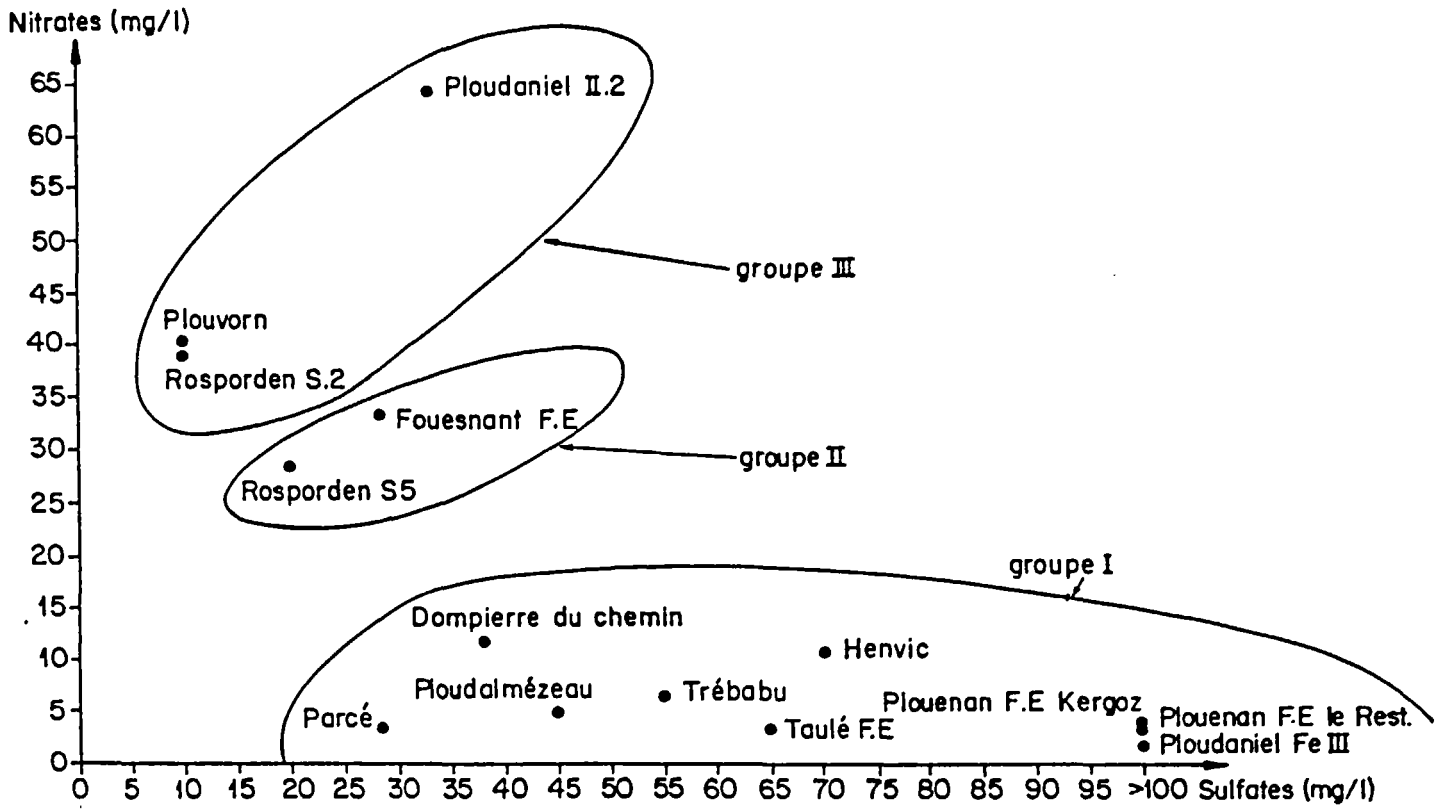


Figure:3.1 – RELATION SULFATES – NITRATES

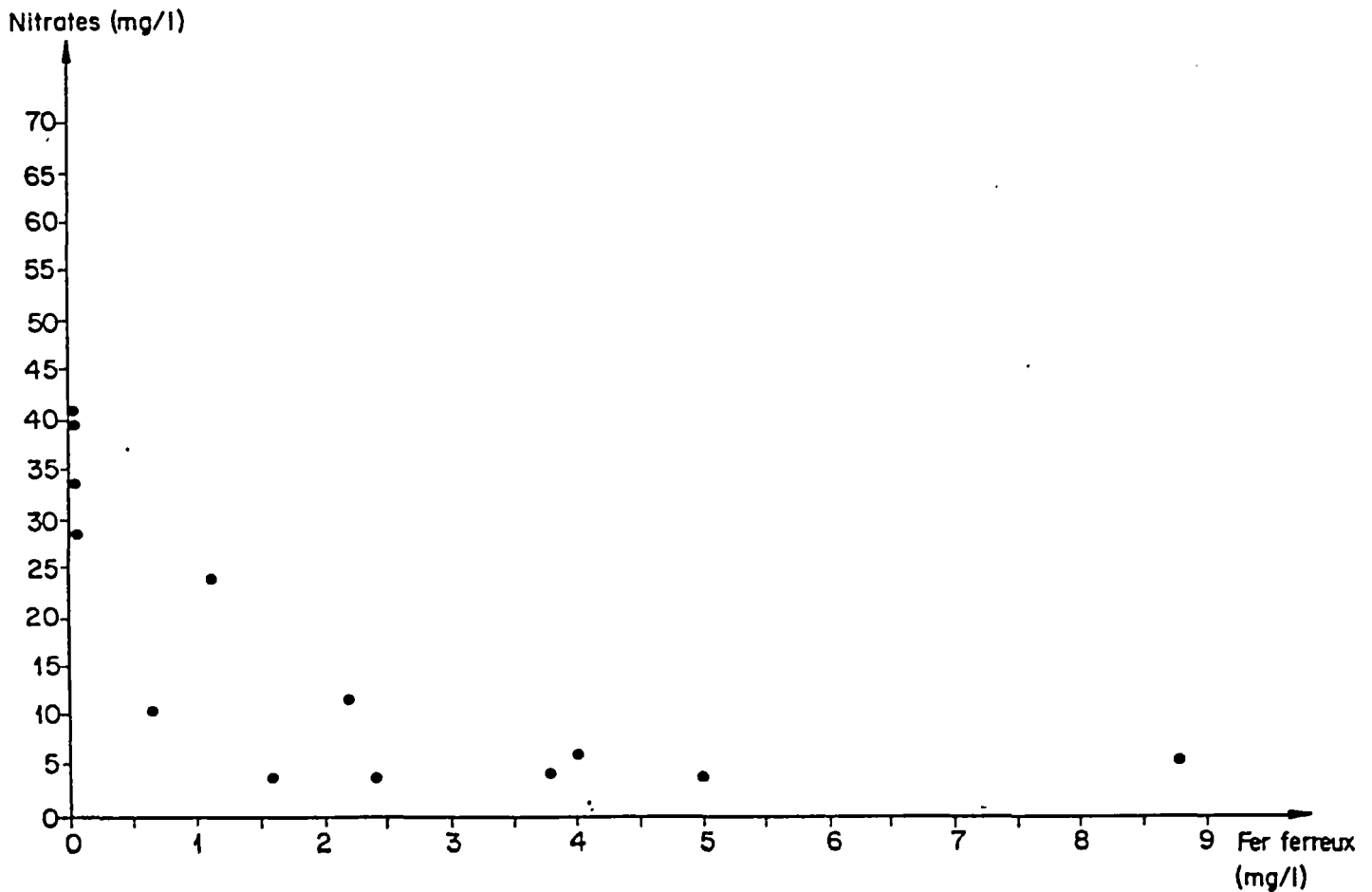
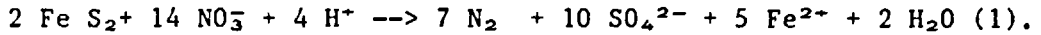


Figure: 3.2 – RELATION FER FERREUX – NITRATES

- la réaction de dénitrification faisant intervenir la pyrite peut s'écrire sous la forme :



Cette réaction indique que pour une mole de nitrates dénitrifiées, il se forme 10/14 moles de sulfates.

A titre d'exemple, si l'on suppose que par ce processus, une eau voit sa teneur en nitrates passer de 50 mg/l à 5 mg/l ($\delta = 0.72$ m moles), il doit se former 0.515 m moles de sulfates soit 50 mg/l.

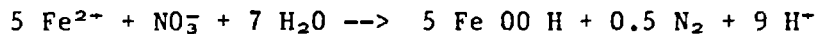
Si l'on considère un bruit de fond en sulfates entre 10 et 30 mg/l, cela peut effectivement expliquer des teneurs élevées en sulfates pour les eaux de ce type d'aquifères.

3.1.3.3 - Relation fer-nitrates

La figure 3.2. fait apparaître une relation maintes fois vérifiée qui montre qu'en présence de fer ferreux à des concentrations supérieures à 0.5 mg/l, les teneurs en nitrates sont faibles (de l'ordre ou inférieures à 10 mg/l).

Cette dépendance peut s'expliquer par une réaction de dénitrification biochimique de type autotrophe faisant intervenir la pyrite (cf réaction (1)).

Si l'on se réfère à la stoechiométrie de cette réaction, à un ion nitrate dénitrifié correspond la formation de 5/14 d'ion ferreux. En reprenant les bases de calcul du paragraphe précédent, une dénitrification faisant passer la concentration en nitrates de 50 mg/l à 5 mg/l devrait produire environ 15 mg de fer ferreux. Les concentrations mesurées dans l'eau sont beaucoup plus faibles, mais cela peut s'expliquer par le fait que les ions Fe^{2+} produit par la réaction 1 peuvent ensuite réagir pour réduire les ions nitrates restant en solution :



3.1.3.4 - Relation isotope $\delta^{34}\text{S}$ - nitrates

L'abaissement observé des teneurs en nitrates étant présumée due à une dénitrification biochimique de type autotrophe faisant intervenir la pyrite ou la chalcoppyrite, des mesures du $\delta^{34}\text{S}$ ont été réalisées sur 9 échantillons.

- Le $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates ayant une origine évaporitique se situe dans la gamme 10 à + 20 ‰,
- Le $\delta^{34}\text{S}$ des sulfures type pyrite est négatif ou proche de zéro. Ainsi, une mesure du $\delta^{34}\text{S}$ effectuée sur un bloc de pyrite provenant d'un gisement exploité dans le massif armoricain a donné une valeur de + 0.2 ‰.

La figure 3.3. fait ressortir deux groupes d'eau :

- un groupe correspondant à des teneurs en nitrates assez faibles (comprises entre 2 et 12 mg/l) et de $\delta^{34}S$ variant entre - 7 et + 5 ‰. Ces eaux ont des teneurs en sulfates, à une exception près, supérieures à 40 mg/l.
- un groupe correspondant à des teneurs en nitrates élevées (supérieures à 40 mg/l) et des valeurs de $\delta^{34}S$ variant entre + 10 et + 17 ‰. Les eaux concernées ont de faibles teneurs en sulfates (inférieurs à 30 mg/l).

Ces observations renforcent l'hypothèse que les faibles teneurs en nitrates observées sur certaines eaux seraient dues à un phénomène de dénitrification biochimique de type autotrophe en raison de la présence de minéraux de type pyrite.

3.1.3.5 - Relation $\delta^{15}N$ - Ln c (c = concentration en nitrates)

Afin de mettre en évidence les phénomènes de dénitrification, les eaux ont été reportées dans un diagramme $\delta^{15}N$ - ln c (fig. 3.4.). Au chapitre 1, il a été montré que lorsque l'on est en présence d'un phénomène de dénitrification, il existe une relation linéaire entre le $\delta^{15}N$ et le logarithme népérien de la concentration. Cette relation linéaire est du type de celle présentée sur la figure 4 du chapitre 1.

Contrairement à notre attente, la figure 3.4. ne fait pas apparaître de relation de ce type. Seul dans ce diagramme, la position du forage de Trébabu semble indiquer une dénitrification.

Cela signifie-t-il que les faibles teneurs en nitrates observées sur l'eau de certains forages ne sont pas dues à un phénomène de dénitrification ?

Une explication plausible à cette absence de relation $\delta^{15}N$ - Ln c peut être la suivante : les aquifères de milieu fissuré Armoricaïn sont des aquifères discontinus dans lesquels l'eau est produite à partir de fissures plus ou moins productives. Lors des forations des forages de reconnaissance, il a été remarqué que dans un certain nombre de situations, les premières venues d'eau avaient des teneurs élevées en nitrates. Par contre, les venues d'eau plus profondes (par exemple entre 50 et 100 mètres) ont des débits plus importants et des faibles teneurs en nitrates dues à de la dénitrification (B. SIMON, 1986 p. 136). Aussi lorsqu'on échantillonne l'eau d'un forage en production, le prélèvement correspond à un mélange entre une eau chargée en nitrates et une eau presque totalement dénitrifiée. On a donc à faire à un phénomène de dilution sans effet sur la valeur du $\delta^{15}N$. Les seules possibilités pour mettre en évidence la dénitrification dans ce type d'aquifère seraient d'effectuer des prélèvements sélectifs soit à différents niveaux dans le forage, soit au cours de l'avancement des travaux de foration et de mesurer le $\delta^{15}N$ - NO_3^- sur les différents échantillons prélevés.

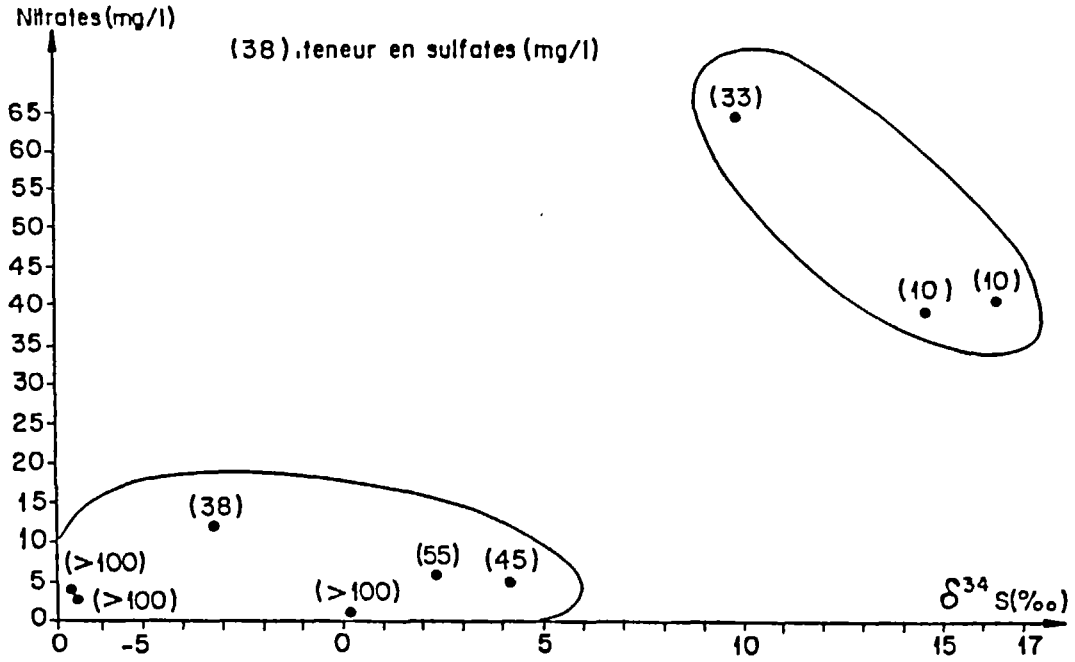


Figure: 3.3 - RELATION $\delta^{34}\text{S}$ - NITRATES

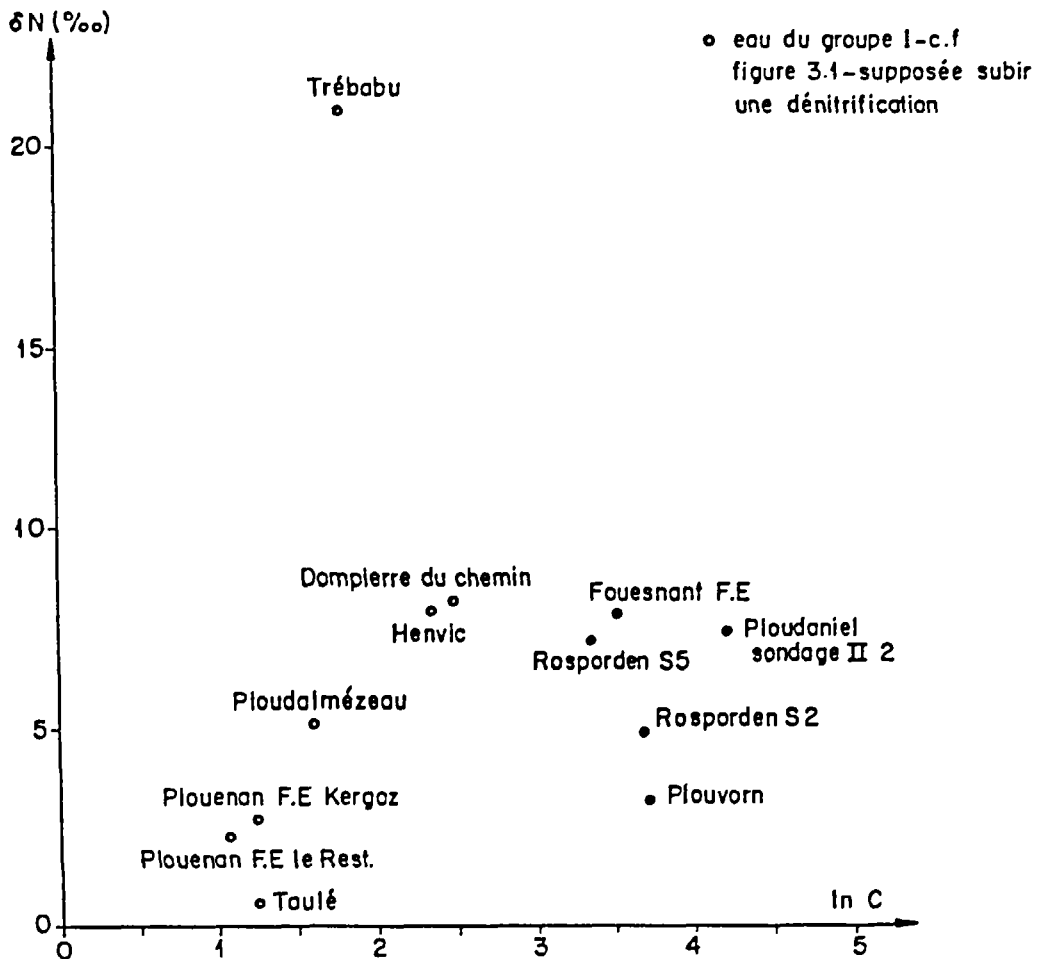


Figure: 3.4 - RELATION $\delta^{15}\text{N}$ - NITRATES (ln C)

3.2 - AQUIFERE CRAYEUX RECOUVERT PAR DES FORMATIONS ALLUVIONNAIRES

Le SRAE Champagne-Ardenne a mis en évidence en Champagne crayeuse l'existence de zones aquifères à faibles teneurs en nitrates (dans les Vallées de l'Aube et de la Seine). Ces travaux publiés (B. BOUTON, P. FROMENT, 1985) donnent comme explication vraisemblable une dénitrification naturelle : "les niveaux argileux et tourbeux des alluvions récentes confèrent au système un caractère captif qui facilite la mise en place d'un milieu réducteur".

Dans le cadre de ses travaux de recherche d'eau, le Service géologique régional de Champagne-Ardenne a également constaté que dans un certain nombre de cas, l'aquifère de la craie en position sous-alluviale possédait des teneurs en nitrates très inférieures à celles de l'eau captée uniquement dans les formations alluviales.

En collaboration avec le Service Géologique de Champagne-Ardenne, 10 échantillons d'eau ont été prélevés dans des ouvrages situés dans des conditions hydrogéologiques telles que celles décrits précédemment. Sur chaque échantillon, les paramètres suivants ont été déterminés : pH, conductivité, nitrates, fer ferreux, $\delta^{15}N$ (cf. tab. 3.5).

3.2.1 - RESULTATS OBTENUS

Voir tableau 3.5 page suivante.

Localisation géographique	Conditions hydrogéologiques	pH	Conductivité $\mu\text{S} \times \text{cm}^{-1} 20^{-2}$	Fer ferreux (mg/l)	Nitrates (mg/l)	$\delta^{15} \text{N}$ ‰
<u>VALLE DE L'AUBE</u>						
Arcy sur Aube	Forage ne traversant que des alluvions	7.4	475	0.26	15.5	
	Craie en position sous alluviale. Forage étanché dans la partie des alluvions	7.35	467	< 0.05	30.5	
<u>VALLE DE L' AISNE</u>						
Commune de Barby	Forage à la craie sur le coteau	7.3	560	< 0.05	53.1	+ 2.8
	Forage à la craie en position ss-alluviale. Etanché dans la partie alluvions	7.2	558	< 0.05	5.7	+ 4.8
Commune d'Asfeld	Forage de 120m captant uniquement l'aquifère de la craie sous recouvrement alluvionnaire	7.3	418	1.8	25	+ 3.0
	Prélèvement provenant de l'eau des alluvions	7.1	547	1.1	7.9	- 3.9 ?
Commune de Gernicourt	Prélèvement provenant de l'eau de la craie située immédiatement sous les alluvions	7.25	465	2.0	1.2	+ 2.6
	Prélèvement captant l'eau de la craie sous les alluvions	7.4	500	< 0.05	24.5	+ 4.4
	Prélèvement captant l'eau de la craie profonde	7.3	521	< 0.05	20.2	+ 4.1

Tableau 3.5 - Résultats analytiques obtenus sur l'eau des aquifères des alluvions et de la craie en région Champagne

3.2.3 - COMMENTAIRES

A une exception près (site de la vallée de l'Aube), il ressort qu'effectivement les eaux de la craie en position sous-alluviale ont des teneurs en nitrates beaucoup plus faibles que celles trouvées dans les eaux des alluvions.

Les alluvions des sites concernés sont constitués de sables et graviers ainsi que de formations argileuses. A titre d'exemple, est présentée la coupe géologique du site de Gernicourt (figure 3.5.)

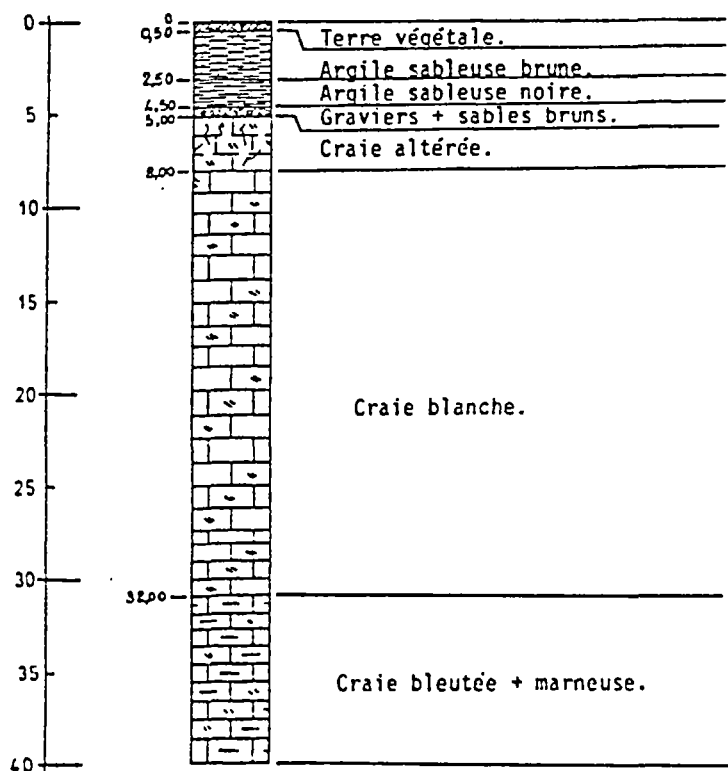


Figure:3.5- COUPE GEOLOGIQUE DU SITE DE GERNICOURT

Sur une épaisseur d'environ 4 mètres, on constate la présence d'argile sableuse pouvant créer dans une formation sous-jacente des conditions réductrices (faible teneur en oxygène) propices à une dénitrification.

Les mesures du $\delta^{15}\text{N}$ montrent qu'il n'en est rien puisque les valeurs correspondantes aux faibles teneurs en nitrates sont similaires à celles de fortes teneurs. D'autre part, les valeurs prises par le $\delta^{15}\text{N}$ indiquent que ces nitrates proviennent pour une large part des engrais de synthèse.

Ainsi les faibles teneurs mesurées ne peuvent être expliquées par la dénitrification. Il peut s'agir d'un simple phénomène de dilution.

CONCLUSIONS

Les travaux antérieurs à ce contrat de recherche ont montré que l'étude de l'évolution du $\delta^{15}\text{N}$ permettait de mettre en évidence dans les aquifères des processus de dénitrification naturelle et notamment de différencier ceux-ci d'un simple effet de dilution. Sur l'eau d'une vingtaine de forage, cet outil a été appliqué. Les valeurs prises par le $\delta^{15}\text{N}$ des eaux à faible teneur en nitrates par comparaison avec celui des eaux à plus fortes teneurs n'a pas permis de trancher en faveur d'une hypothèse de dénitrification. Toutefois, l'étude détaillée des conditions hydrogéologiques montre que l'eau prélevée dans les ouvrages est un mélange entre une eau chargée en nitrates et une eau dénitrifiée provenant des couches plus profondes de l'aquifère. De ce fait, on est en présence d'un phénomène à la fois de dénitrification et de dilution, ce qui rend plus difficile l'interprétation des valeurs prises par le $\delta^{15}\text{N}$. Ceci concerne les eaux des aquifères en milieu de socle fissuré du massif Armoricaïn. Par contre, en ce qui concerne les eaux étudiées de la nappe de la craie de Champagne sous recouvrement alluvial, il semble que les faibles teneurs en nitrates soient essentiellement dues à un effet de dilution.

Cette méthodologie, complétée par une démarche plus classique, se doit d'être employée pour la mise en évidence de tels processus. C'est en ce sens que cette démarche va être appliquée pour une identification à l'échelle du territoire national des situations hydrogéologiques permettant une dénitrification naturelle.

Une autre approche de la mise en évidence de la dénitrification naturelle dans un aquifère a été employée en injectant dans ce dernier une quantité connue de nitrates et en suivant son évolution au cours du temps. Cette approche a permis de préciser les quantités dénitrifiées (environ 15-20 % sur les 200 g de nitrates injectés pour un temps de séjour dans l'aquifère d'environ 40 heures). Mais au-delà de cette mise en évidence de la dénitrification, cette expérimentation avait également pour objectif de jeter les bases d'une méthodologie permettant d'étudier la cinétique de dénitrification dans un aquifère. Ce dernier aspect doit être abordé dès maintenant.

Il importe en effet de préciser, dans une optique de mobilisation de la ressource en eau dans des zones "dénitrifiantes", la pérennité de ces phénomènes en situation de pompages intensifs (accélération des circulations d'eau). L'étude des cinétiques de dénitrification devrait permettre d'apporter des éléments permettant de prévoir l'évolution de ces processus de dénitrification.

Les travaux menés jusqu'à maintenant se poursuivent dans cet esprit dans le cadre de deux contrats de recherches proposés par l'intergroupe Azote du SRETIE :

- identification des principales conditions aquifères du territoire national, lieu d'une dénitrification naturelle,
- expérimentation in situ de quantification de la cinétique de dénitrification naturelle dans les aquifères.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BOUTON B., FROMENT P. (1985) - Mise en évidence de zones aquifères à faibles teneurs en nitrates en Champagne crayeuse. Vallées de l'Eaube et de la Seine. Etat de la situation, hypothèses de travail, méthodologie d'études. *Bull. BRGM*, deuxième série, section III, hydrogéologie, n° 4, 1985
- CAULIER P., PREAUX C. (1983) - Recherches sur l'origine et le devenir des composés azotés détectés dans certains aquifères captifs. Rapport BRGM 83 NPC 38
- CONCHOU O., POWELL B., PINAY G., FUSTEC E. (1987) - Contribution des mesures du potentiel d'oxydo-réduction et du flux d'oxygène à la caractérisation des zones alluviales et de leur fonctionnement. *Sciences de l'eau*, vol. 5, n° 4
- LALLEMAND-BARRÈS A., DEBUISSON J. (1987) - Teneurs en nitrates des nappes phréatiques de la France. Etat des connaissances, 2e édition 1986. Carte à 1/1.500.000. Notice explicative. Rapport BRGM - Ministère de l'Environnement 87 SGN 237 EAU
- LANDREAU A. *et al* (1984) - Dénitrification naturelle dans les aquifères captifs. Symposium international sur l'utilisation des ressources en eau et l'hydrogéologie des substances polluantes. Montréal, 21-23 mai 1984
- MARIOTTI A. (1982) - Apports de la géochimie organique à la connaissance du cycle de l'azote. Mém. Sci. Terre Univ. P. et M. Curie, Paris, n° 82-13 (thèse de Doctorat d'Etat)
- MARIOTTI A. (1986) - La dénitrification dans les eaux souterraines, principes et méthodes de son identification : une revue. *J. Hydrol.*, 88, pp; 1-23
- MARIOTTI A., GERMON J.C. , LECLERC A. (1982) - Nitrogen isotope fractionation associated to the $\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}$ step of denitrification in soils. *Can. J. Soil Sci.*, 62, pp. 227-241
- MARIOTTI A., LANDREAU A. (1985) - Etude du transfert et de l'évolution des nitrates dans les aquifères au moyen du traçage isotopique naturel ^{15}N . Congrès international "Les nitrates dans les eaux". Paris, 20-21-22 novembre 1985
- MARIOTTI A., LANDREAU A., SIMON B. (1988) - ^{15}N isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater. Application to the chalk aquifer of north of France. *Geochimica and Cosmochimica acta (à paraître)*
- SIMON B. (1986) - Apports de la biogéochimie isotopique à la connaissance de la dénitrification dans les eaux souterraines. Thèse 3e cycle Univ. P.M. Curie, Paris, 163 p.

TALBO H. (1985) - Pollution par les nitrates. Observations faites en Bretagne sur la stratification chimique des eaux souterraines. Congrès international "Nitrates dans les eaux", Paris, octobre 1985

réalisation
service
reprographie
du BRGM