

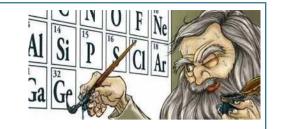
Michaela Blessing, Romain Millot, Emmanuelle Petelet-Giraud, Christophe Innocent

RECORD, Méthodes isotopiques d'identification de l'origine des polluants métalliques et organiques dans les milieux : état de l'art et approche critique d'application, 2010, 115pp, n°09-0138/1A.

http://www.record-net.org/record/synthPDF/Synth_record09-0138_1A.pdf



Points majeurs

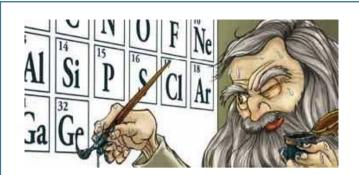


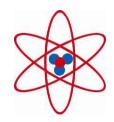
>Attentes de cette étude

- vision actuelle de l'ensemble des études menées et valorisées par la communauté scientifique sur l'utilisation de l'approche isotopique dans la caractérisation des polluants sur un nombre limité de métaux et de molécules organiques.
- mise en évidence de l'apport des outils isotopiques dans la caractérisation et le traçage inverse des sources de pollutions, via l'apport des isotopes dans l'étude des processus de dégradation des molécules.









LA NOTION D'ISOTOPE

1]																2
H																	He
1.008																	4.00
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											В	С	N	0	F	Ne
6.94	9.01											10.81	12.01	14.01	16.00	19.00	20.18
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	CI	Ar
23.00												26.98	28.09	30.97	32.06	35.45	39.95
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	٧	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
39.10	40.08	44.96	47.90	50.94	52.00	54.94	55.85	58.93	58.71	63.55	65.38	69.72	72.59	74.92	78.96	79.90	83.80
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Мо	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te		Xe
85.47	87.62	88.91	91.22	92.91	95.94	98.91	101.07	102.90	106.40		112.40	114.80	118.70	121.80	127.60	126.90	131.30
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ва	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	lr	Pt	Au	Hg	TI	Pb	Bi	Po	At	Rn
132.90	137.30	138.90	178.50	181.00	183.90	186.20	190.20	192.20	195.10	197.00	200.60	204.40	207.20	209.00	(210)	(210)	(222)
87	88	89	104	105													
Fr	Ra	Ac**	Ku	На													

*Lanthanides

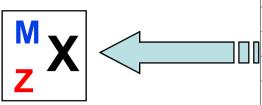
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dv	Но	Er	Tm	Yb	Lu
								_					175.00

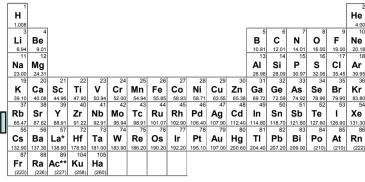
**Actinides

	90			93				97					102	
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
2	232.00	231.00	238.00	237.00	239.10	(243)	(247)	(247)	(251)	(254)	(257)	(256)	(254)	(258)



Les éléments chimiques Rappels





*Lanthanides

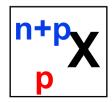
**Actinides

 $\begin{bmatrix} 58 & 59 & 60 & 61 & 62 \\ \textbf{Ce} & \textbf{Pr} & \textbf{Nd} & \textbf{Pm} & \textbf{Sm} \\ 140.10 & 140.90 & 144.20 & (145) & 150.40 & 152.00 & 157.30 & 158.90 & 162.50 & 164.90 & 167.30 & 168.90 & 173.00 & 175.00 \\ \hline \textbf{Pr} & \textbf$

> X : espèce atomique (U, Pb, C, Rb, ...)

- M : nombre de nucléons
 - nucléon : particule du noyau (protons et neutrons)
 - c'est aussi la masse molaire (g/mol), c'est-à-dire la masse de N atomes (N : nombre d'Avogadro (6,023 1023))
 - Ex. ²³⁸U uranium avec 238 nucléons dans son noyau
 - N atomes d' ²³⁸U pèse 238 g => 238g/mol
- **Z**: **numéro atomique** = nombre de protons du noyau
 - Ex. $\frac{238}{92}$ U possède 92 protons





bore ¹⁰B ¹¹B plomb ²⁰⁴Pb ²⁰⁶Pb ²⁰⁷Pb ²⁰⁸Pb



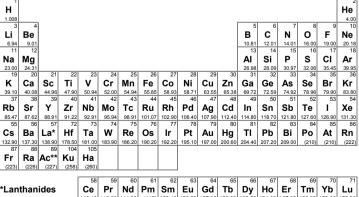
Qu'est-ce qu'un isotope?

- Isotope (isos "égal, le même" et topos "lieu, place«, proprement "qui occupe la même place«)
- > même comportement chimique
- fait référence à la classification des éléments chimiques de Mendeleïev, car pour un même élément chimique, il peut exister différents noyaux.
- > variations isotopiques 82Se/76Se, 206Pb/204Pb, 7Li/6Li

> si le nombre de protons est toujours égal à Z, le nombre de neutrons peut varier et on parle alors d'isotopes de l'élément chimique.

> fractionnement isotopique: $10^{-4} - 10^{-6}$ (0.0001 - 0.000001)

fonction du temps fonction du processus chimique fonction de l'origine fonction de l'état rédox



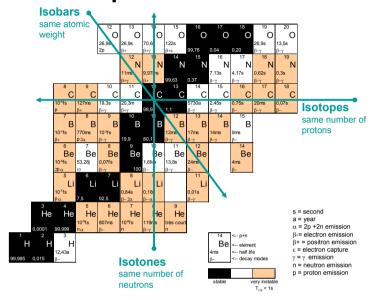
Géosciences pour une Terre durable

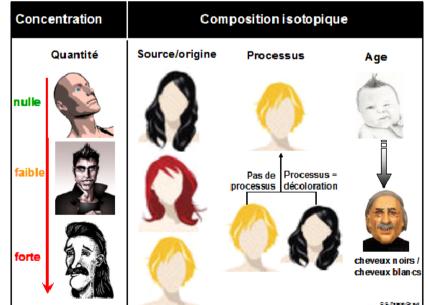
*Lanthanides

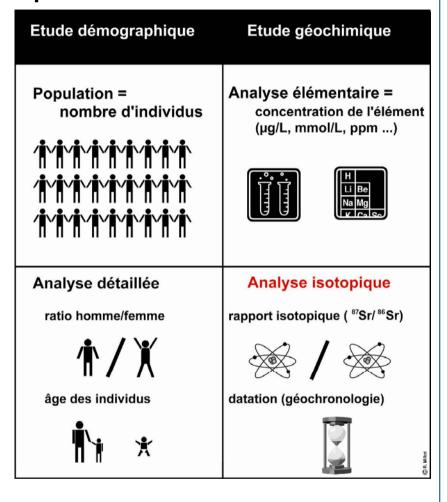
**Actinides

Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr

Concept des études isotopiques









A quoi ça sert?



Dynamique des écoulements

Origine

Pollution

B Analyses "en routine" au BRGM

Th En cours de développement

H Mesure au BRGM (CF-IRMS, TIMS)

| Solid | Soli

Si En projet

*Lanthanides

**Actinides

witesse: O H

datation: ³H ¹⁴C ³⁶CI

transfert: O H Sr Nd

traçage: O H Sr Nd

mélange: O Sr Nd B

salinité: BSrS

interaction eau/roche:

Li Sr Nd Pb B O H

aire d'alimentation:

OH

agricole:

N Sr B C Pb

domestique:

B Sr

industrielle:

S O Pb Cd Zn Cr



31 32 33 Ga Ge As

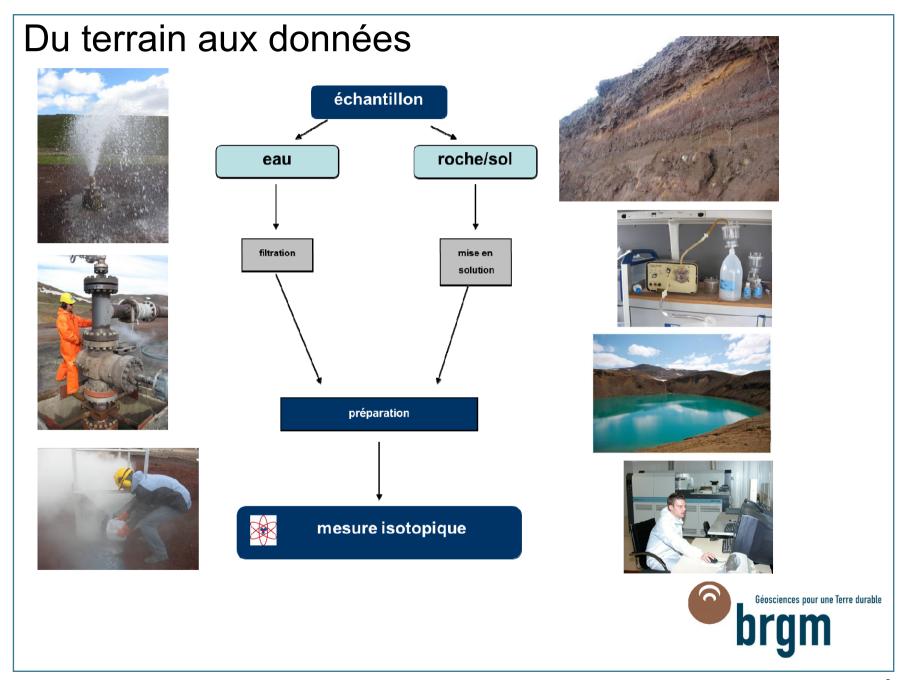
In

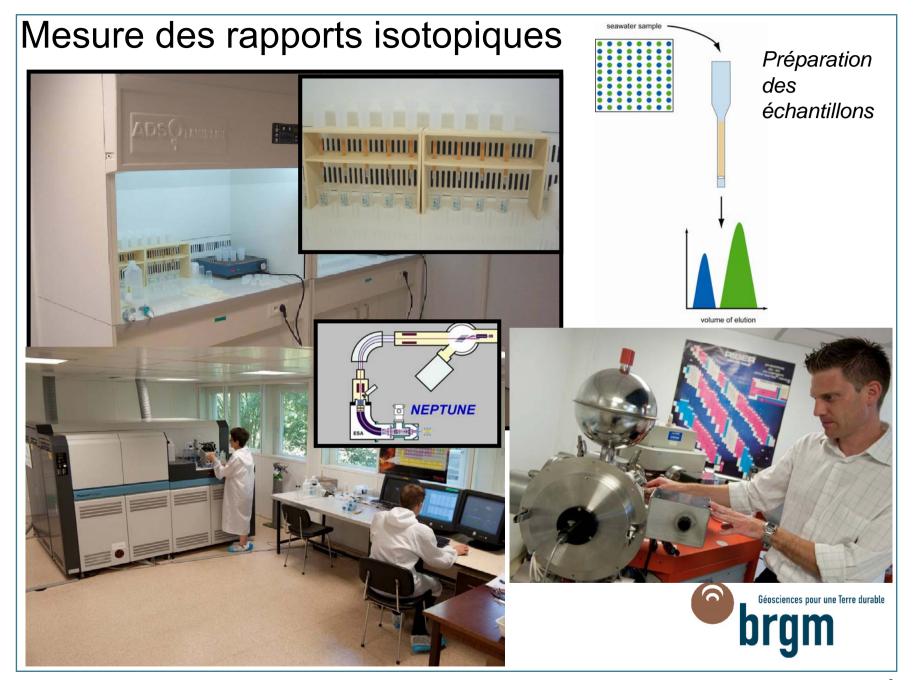
 93
 94
 95
 96
 97
 98
 99
 100
 101
 102
 103

 Np
 Pu
 Am
 Cm
 Bk
 Cf
 Es
 Fm
 Md
 No
 Lr

 237.00
 239.10
 (243)
 (247)
 (247)
 (251)
 (254)
 (257)
 (256)
 (254)
 (258)

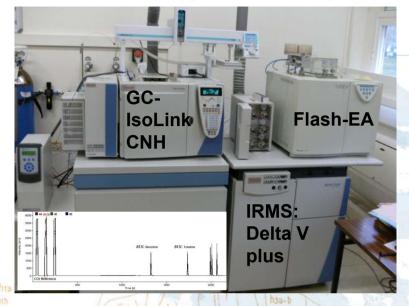
Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu



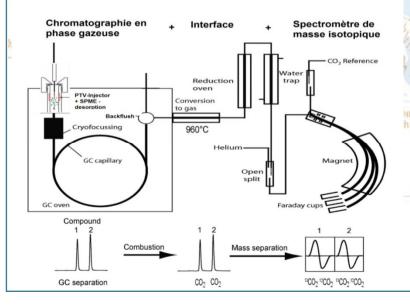




Continuous-flow isotope ratio mass spectrometry



Stable Isotope Forensic Investigations





CSIA - Compound Specific Isotope Analysis by GC-C-IRMS or by GC-TC-IRMS

δ¹³C of dissolved or product BTEX, MTBE, chlorinated solvents, alkanes, PAHs, PCBs, methane, C₁ à C₂-alkanes

Géosciences pour une Terre durable

 δD of dissolved or product BTEX, MTBE, alkanes, PAHs, methane, C₁ à C₆-alkanes

Le rapport isotopique Définition

Le rapport isotopique d'un échantillon est le rapport de la concentration de l'isotope lourd sur celle de l'isotope léger

$$R = \frac{\text{[isotope lourd]}}{\text{[isotope léger]}}$$

Les compositions isotopiques sont exprimées en rapports de concentration par rapport à un standard

$$\delta = \left[\frac{R_{\text{\'echantillon}}}{R_{\text{standard}}} - 1\right] * 1000$$

Le fractionnement isotopique est dû aux différences de masse et d'énergie entre les différents isotopes d'un même élément. L'élément le plus léger présente le fractionnement le plus important. Valeur du fractionnement :

$$\alpha = \frac{\delta_{Produit} + 1000}{\delta_{réactif} + 1000}$$

Le fractionnement isotopique

- Le fractionnement isotopique permet de déterminer l'origine des constituants et de reconstituer les phénomènes physiques, chimiques et biologiques ayant affecté la répartition isotopique (fractionnements).
- Les fractionnements isotopiques ont lieu au cours :
 - De réactions d'échange isotopique.
 - De processus physico-chimiques d'ordre cinétique comme la diffusion.
 - De changements d'état (absorption-désorption, évaporationcondensation et fusion cristallisation).
- L'un ou l'autre de ces processus devient prédominant suivant l'élément chimique étudié.



Fractionnement isotopique (2)

De réactions d'échange isotopique (Fractionnement à l'équilibre)

- Ces réactions sont dues à l'établissement de l'équilibre thermodynamique pour les différents isotopes entre les espèces moléculaires en présence.
- Comme les réactions chimiques, les échanges isotopiques sont régis par la loi d'action de masse.

Exemple : réaction d'échange isotopique entre CO et CH₄ :

$$^{13}\text{CO} + ^{12}\text{CH}_4 \quad \longleftrightarrow \quad ^{12}\text{CO} + ^{13}\text{CH}_4$$

on peut écrire la constante d'équilibre :

$$K = \frac{[^{13}CO] / [^{12}CO]}{[^{13}CH_4] / [^{12}CH_4]}$$

K est fonction de la température.



Fractionnement isotopique (3)

Des processus physico-chimiques d'ordre cinétique comme la diffusion

- Les effets cinétiques tiennent aux plus grandes vitesses de réaction des molécules « légères », qui conduisent donc généralement à des produits de réaction enrichis en isotopes légers.
- La diffusion à l'état gazeux, mais aussi liquide et solide, est une autre voie pour produire un fractionnement isotopique, les isotopes légers diffusant plus vite que les lourds.

Des changements d'état

 Les changements d'état peuvent produire un fractionnement isotopique. C'est le cas en particulier du passage liquide-vapeur, où la tension de vapeur des isotopes légers est supérieure à celle des isotopes lourds.

L'équation de Rayleigh $R/R_0 = f^{(\alpha-1)}$

R : rapport isotopique de la vapeur restante, R_0 : celui de la vapeur avant que la condensation ne commence, f :fraction de la vapeur résiduelle, et α : facteur de fractionnement isotopique.



Standards internationaux

Elt	Couple	δ	Standard International	Valeur du standard
0	¹⁸ O - ¹⁶ O	δ ¹⁸ O	SMOW ("Standard Mean Ocean Water")	¹⁸ O/ ¹⁶ O _{SMOW} = 2,0052.10 ⁻²
Н	² H - ¹ H*	δ D =δ²H	SMOW	D/H _{SMOW} = 1,557.10 ⁻⁴
С	¹³ C - ¹² C	δ ¹³ C	PDB (Pee Dee Belemnite, formation de Caroline du Sud)	¹³ C/ ¹² C _{PDB} = 1,122.10 ⁻²
N	¹⁵ N / ¹⁴ N	δ ¹⁵ N	Atmosphère (air)	¹⁵ N/ ¹⁴ N _{ATM} = 3,613.10 ⁻³
S	³⁴ S / ³² S	δ ³⁴ S	CTD (Cañon Diablo Troïlite - FeS) (Meteorite Crater, Arizona)	³⁴ S/ ³² S _{CDT} = 4,4994.10 ⁻²



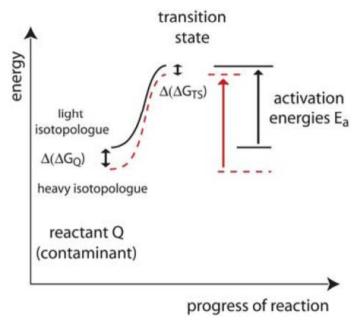


Objectifs

- mettre en évidence la dégradation des polluants organiques
- ✓ étudier l'évolution de l'atténuation naturelle in-situ
- ✓ retracer l'histoire d'une contamination



Théorie et principe



Elsner M. (2010, J. Environ. Monit.)

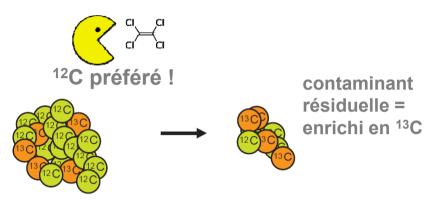
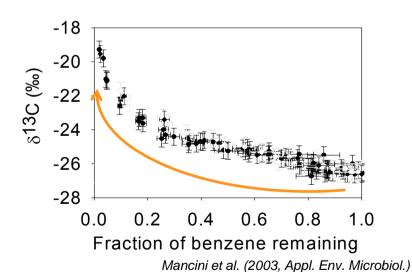


Figure 1. Principle of isotope fractionation

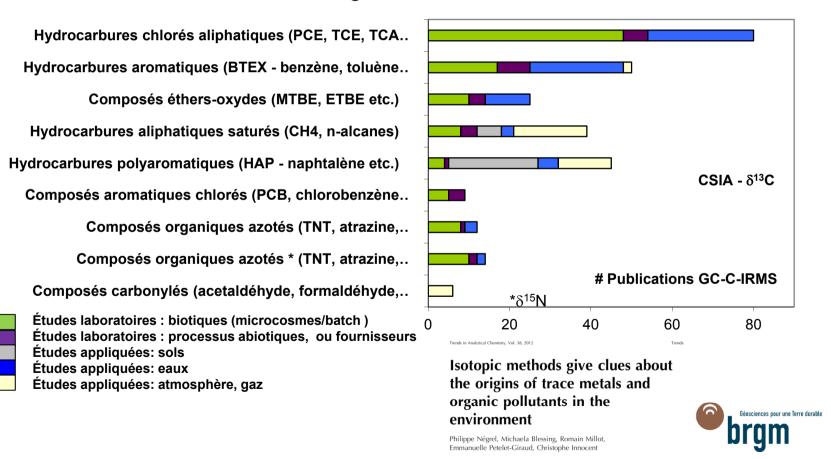


Géosciences pour une Terre durable

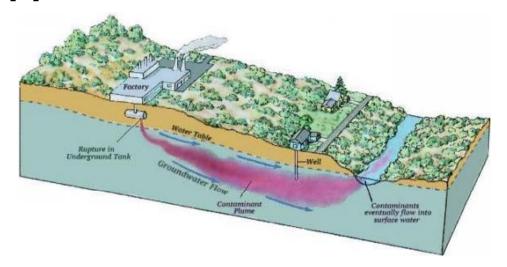
Etat de l'art

Publications internationales:

- dégradation biotique et abiotique des composés organiques → fractionnement isotopique (facteurs ε)
- application et validation du concept sur sites contaminés
- différentiation des sources/origines



Applications sur sites contaminées

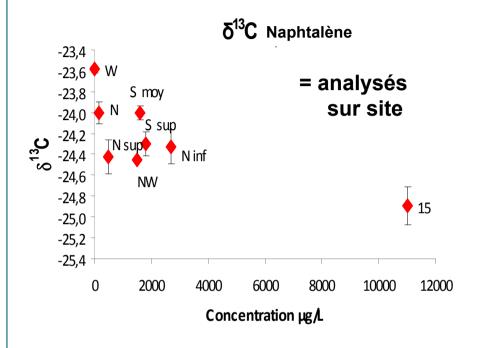


Caractérisation isotopique – surtout δ¹³C _{COHV} / δ¹³C et δD _{BTEX, MTBE et Nap}

- > en différents points de l'aquifère: variations spatiales
 - → réseau de piézomètres, bon choix du positionnement des piézomètres
- > à des périodes différentes: variations temporelles
 - → adaptation des fréquences de campagnes de prélèvement selon étude
- à différents niveaux de l'aquifère: variations spatiales 3D
 - → prélèvements à des différents profondeurs de l'aquifère (p.ex. préleveurs passifs)



Application sur site – projet ATTENA (BRGM)



→ Quantification de la biodégradation in-situ

$$B = \left[1 - \left(\frac{R_t}{R_0}\right)^{[1/((1/\alpha) - 1)]}\right] \times 100$$

Biodégradation (B [%]) calculée entre Pz 15 et Pz W → 49% - 99%

Tableau 2-3 : Données de la littérature sur des valeurs de ε pour la biodégradation de naphtalène en fonction des mécanismes/conditions.

+ données littérature

Conditions	Туре	ε [‰	carbon] ± [‰]	hy ₹ [‰]	drogen ± [‰]	Reference
aerobic	P. putidastrain NCIB9816	-0.1	0.2	lb		Morasch et al. 2002
	pure culture Naph S2	-0.3	0:1	-43	6	Paramann et al. 2011
sulfate-reducing	enrichment culture N47	-2	0.4	-59	8	Bergmann et al. 2011
	enrichment culture N47	-1.1	0.4	n.d.		Griebler et al. 2004

Blessing et al., Réunion Comité Scientifique ATTENA, 19.03.2012, Paris.



Dans la bibliographie

Trends in Analytical Chemistry, Vol. 38, 2012

Trends

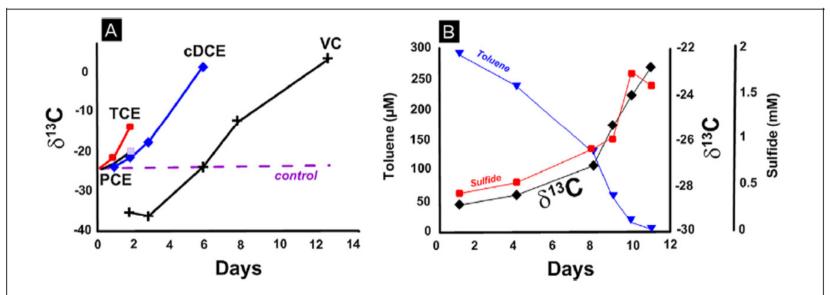


Figure 4. Isotopic fractionation induced by degradation (A) during different stages of biotic reductive dehalogenation of PCE under anaerobic conditions, while carbon-isotopic compositions of PCE in the sterile control do not change (horizontal line), and (B) during toluene biodegradation in a sulfate-reducing microcosm. The δ^{13} C increases during degradation (enrichment in heavy carbon isotope 13 C in the remaining compound fraction). Figures taken from [43] (A) and [40] (B).

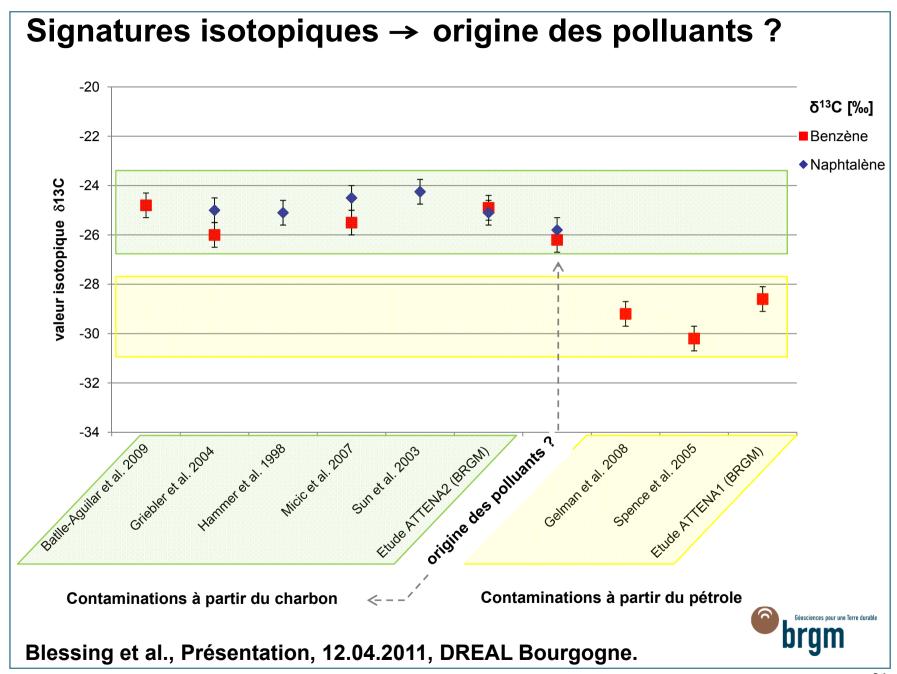
Trends in Analytical Chemistry, Vol. 38, 2012

Trends

Isotopic methods give clues about the origins of trace metals and organic pollutants in the environment

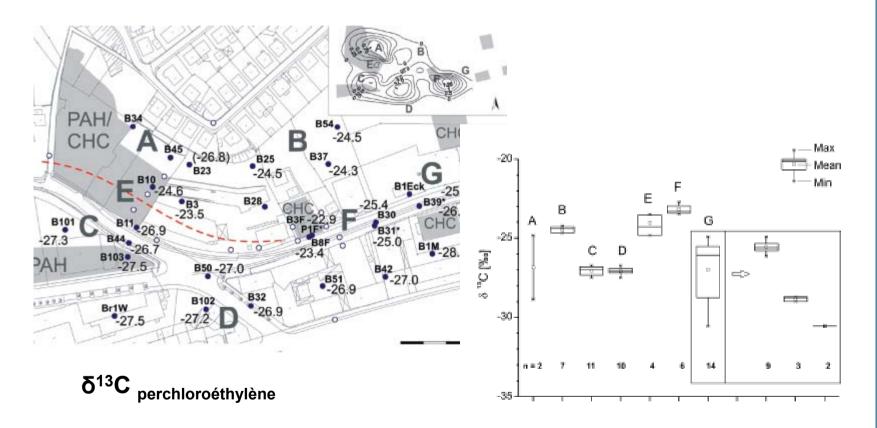
Philippe Négrel, Michaela Blessing, Romain Millot, Emmanuelle Petelet-Giraud, Christophe Innocent





Site industriel allemand – sources multiples

→ Différentiation des sources de contaminations industrielles

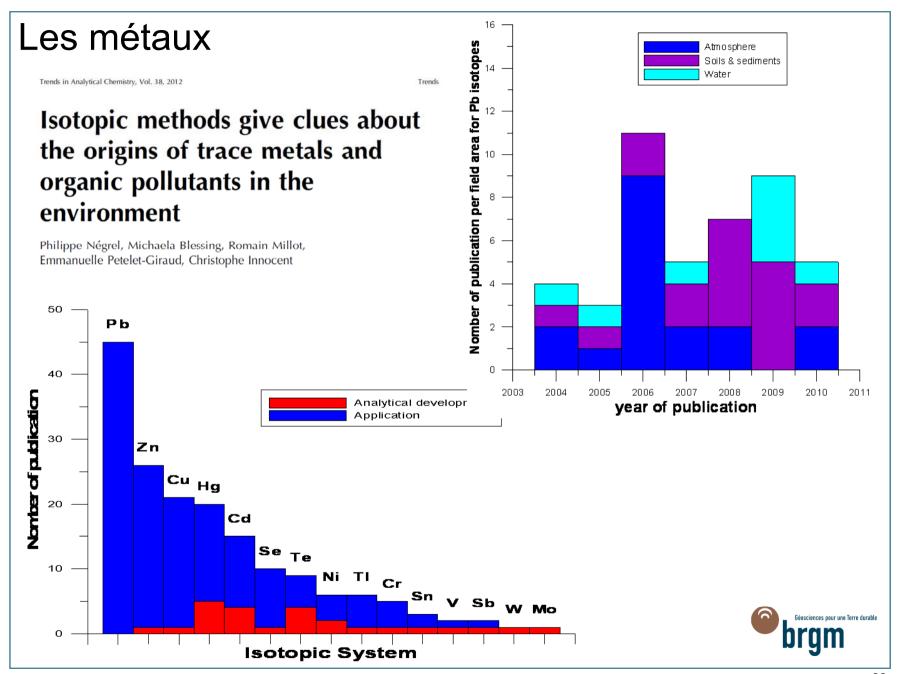


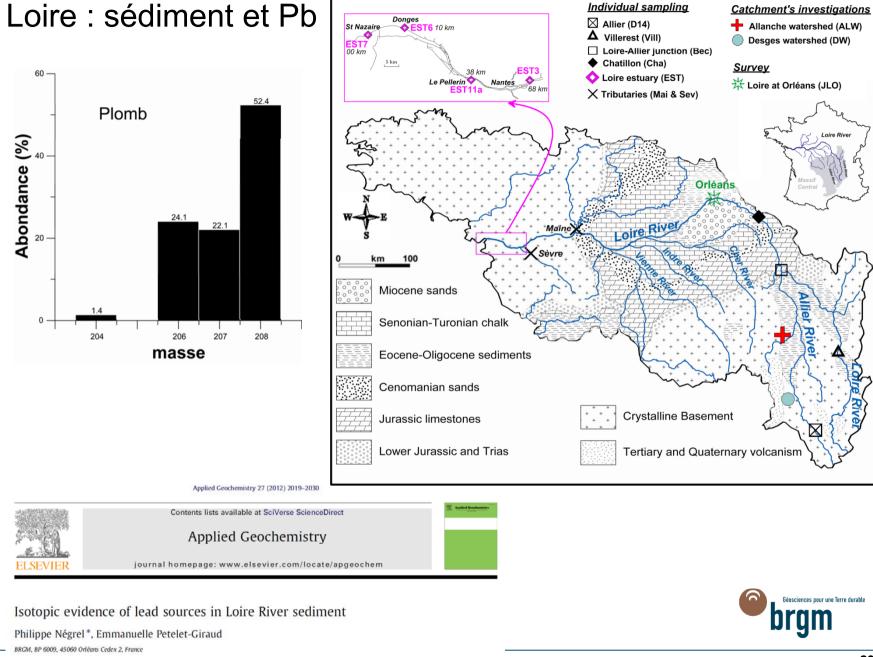


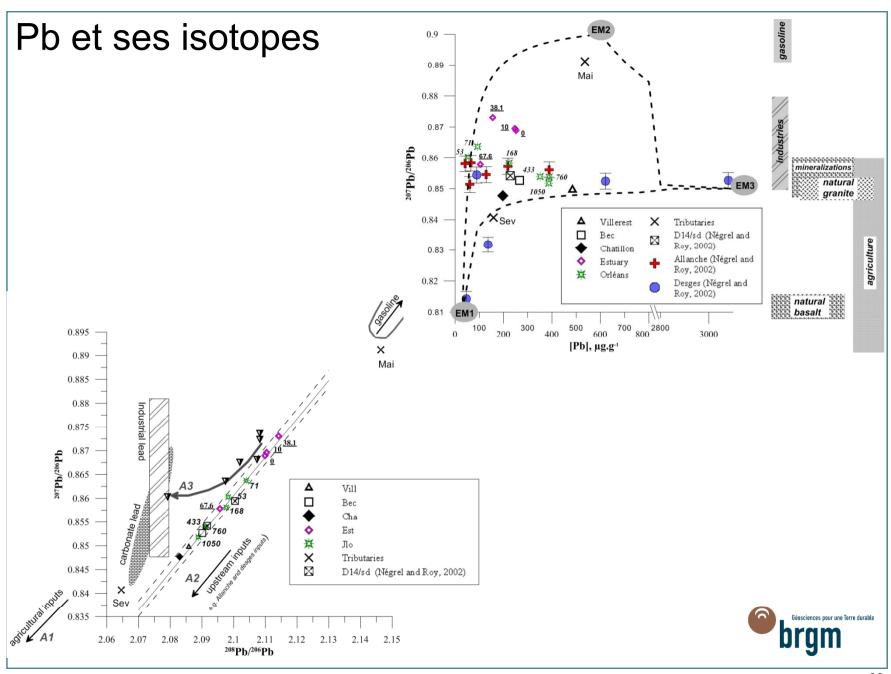
Conclusions

Objectif	Avantages	Inconvénients
→ Mise en évidence d'une dégradation d'un polluant organique	La mise en évidence formelle d'une (bio)dégradation est faisable, même en absence des métabolites.	Positionnement des piézomètres tout au long du panache, concentrations trop faibles, les variations isotopiques mesurées risquent d'être peu significatives.
→ Identification et quantification des processus de dégradation	L'approche multi-isotopique (δ¹³C et δ²H ou δ¹⁵N) peut être utile pour mieux caractériser et quantifier les processus de (bio)dégradation.	L'absence des facteurs d'enrichissement appropriés (mesurés ou données pertinentes issues de la littérature) peut ne pas permettre l'estimation correcte de la (bio)dégradation.
→ Différentiation des sources et/ou origines d'une contamination	Les signatures isotopiques en carbone (δ¹³C) permettent souvent de distinguer/ caractériser des sources différentes de certains molécules.	Nombre d'échantillons, fréquence de prélèvements, l'exactitude des mesures ne peut être obtenue que pour des pics chromatographiques bien résolus.









Trends

Isotopic methods give clues about the origins of trace metals and organic pollutants in the environment

Philippe Négrel, Michaela Blessing, Romain Millot, Emmanuelle Petelet-Giraud, Christophe Innocent

Recent advances in techniques and methodologies in analytical chemistry help to address problems of environmental contamination. This is particularly true for isotope determinations of metals using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MS) and on-line coupling of capillary gas chromatography and isotope-ratio MS, or compound-specific stable isotope analysis.

We explore the methodologies and applications using the isotope signatures of inorganic or organic contaminants, which offer good potential for distinguishing potential sources within contamination plumes and possibly even estimating different source inputs at the catchment scale. Moreover, for organic pollutants, such methods provide unique information for deciphering their origin and studying degradation processes.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Degradation; Environment; Inorganic element; Isotope; Isotopic determination; Isotopic signature; Organic molecule; Organic pollutant; Pollution; Trace metal



brgm

En préparation une version pour la revue « Géologues »

En guise de conclusion

Trends in Analytical Chemistry, Vol. 38, 2012

Acknowledgments

This study was supported by the "Association RECORD -REseau COopératif de Recherche sur les Déchets' Grant n° 09-0138/1A Isotopic methods for identifying the origin of metal and organic pollutants in the environment: state of the art and critical approach for implementation and by the BRGM Research Division through the METRO9 Isotopes research program. The authors wish to acknowledge B. Couffignal and R. Gourdon from RECORD for their support during this study. Suggestions by A. Damien, C. Veronneau, D. Bilbault, H. Roussel, L. Cimolino and M. Brugioni from the RECORD steering group significantly improved the quality of this manuscript. We are grateful to H.M. Kluijver for proofreading and editing the English text.

RECORD, Méthodes isotopiques d'identification de l'origine des polluants métalliques et organiques dans les milieux : état de l'art et approche critique d'application, 2010, 115pp, n°09-0138/1A.

