## Identification de l'origine des polluants par l'usage des méthodes isotopiques. Approche critique et cas d'application Philippe Négrel 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.

RECORD

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 H	]																2 <b>Ho</b>
1.008		_															4.00
3	4											5	6	7	8	9	10
	Be											<b>B</b>	C 12.01	<b>N</b>	<b>O</b>	10.00	NC 20.19
11	12											10.81	12.01	14.01	10.00	19.00	18
Na	Mg											AI	Si	P	S	CI	Ar
23.00	24.31											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	11	V	Cr	<b>WIN</b>	Fe	Co	NI	Cu	Zn	Ga	Ge	AS	Se	Br	Kr
39.10	40.08	44.96	47.90	50.94 41	52.00	54.94	55.85 44	58.93	58.71	63.55	65.38 48	69.72	72.59	74.92	78.96	79.90	83.80
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Тс	Ru	Rh	Pd	Aa	Cd	In	Sn	Sb	Te	1	Xe
85.47	87.62	88.91	91.22	92.91	95.94	98.91	101.07	102.90	106.40	107.90	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	Ba	La*	Hf	Та	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)
8/ <b>E</b> r	<b>D</b> 0	89	104														
(223)	(226)	AC (227)	(258)	Π <b>d</b> (260)													
(220)	(220)	(227)	(200)	(200)													
				58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
*Lar	nthan	ides		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
				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
				90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
**Ac	tinid	es		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
				232.00	231.00	238.00	237.00	239.10	(243)	(247)	(247)	(251)	(254)	(257)	(256)	(254)	(258)

Géosciences pour une Terre durable

m

prq

















### 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

$$\delta = \left[\frac{\mathsf{R}_{\acute{e}chantillon}}{\mathsf{R}_{standard}} - 1\right]*1000$$

 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 CH<sub>4</sub> :** 



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  $\mathbf{R}/\mathbf{R}_0 = \mathbf{f}^{(\alpha-1)}$ 

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  $\alpha$  : facteur de fractionnement isotopique.



#### **Standards internationaux**

Elt	Couple	δ	Standard International	Valeur du standard
0	<sup>18</sup> O - <sup>16</sup> O	δ <sup>18</sup> Ο	SMOW ("Standard Mean Ocean Water")	<sup>18</sup> O/ <sup>16</sup> O <sub>SMOW</sub> = 2,0052.10 <sup>-2</sup>
н	<sup>2</sup> H - <sup>1</sup> H*	δ <b>D=</b> δ²Η	SMOW	D/H <sub>SMOW</sub> = 1,557.10 <sup>-4</sup>
С	<sup>13</sup> C - <sup>12</sup> C	δ <sup>13</sup> C	PDB (Pee Dee Belemnite, formation de Caroline du Sud)	<sup>13</sup> C/ <sup>12</sup> C <sub>PDB</sub> = 1,122.10 <sup>-2</sup>
N	<sup>15</sup> N / <sup>14</sup> N	δ <sup>15</sup> Ν	Atmosphère (air)	<sup>15</sup> N/ <sup>14</sup> N <sub>ATM</sub> = 3,613.10 <sup>-3</sup>
S	<sup>34</sup> S / <sup>32</sup> S	δ <sup>34</sup> S	CTD (Cañon Diablo Troïlite - FeS) (Meteorite Crater, Arizona)	<sup>34</sup> S/ <sup>32</sup> S <sub>CDT</sub> = 4,4994.10 <sup>-2</sup>





### Objectifs

- mettre en évidence la dégradation des polluants organiques
- étudier l'évolution de l'atténuation naturelle in-situ
- tracer la source d'un produit ou étudier l'origine d'un métabolite
  - retracer l'histoire d'une contamination





#### Etat de l'art

#### **Publications internationales:**

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





Emmanuelle Petelet-Giraud, Christophe Innocent

#### **Applications sur sites contaminées**



Caractérisation isotopique – surtout  $\delta^{13}C_{COHV}$  /  $\delta^{13}C$  et  $\delta D_{BTEX, MTBE et Nap}$ 

- > en différents points de l'aquifère: variations spatiales
  - $\rightarrow$  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)











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 ( $\delta^{13}$ C et $\delta^{2}$ H ou $\delta^{15}$ N) 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 (δ <sup>13</sup> C) 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.				



![](_page_27_Figure_0.jpeg)

![](_page_28_Figure_0.jpeg)

![](_page_29_Figure_0.jpeg)

#### Valorisation

Trends in Analytical Chemistry, Vol. 38, 2012

## 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

![](_page_30_Picture_8.jpeg)

En préparation une version pour la revue « Géologues »

Trends

#### 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 METR09 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.

![](_page_31_Picture_5.jpeg)