

SYNTHESE / EXTENDED ABSTRACT
FRANÇAIS / ENGLISH

**METHODES ISOTOPIQUES D'IDENTIFICATION DE L'ORIGINE
DES POLLUANTS METALLIQUES ET ORGANIQUES DANS LES
MILIEUX : ETAT DE L'ART ET APPROCHE CRITIQUE
D'APPLICATION**

**ISOTOPIC METHODS FOR IDENTIFYING THE ORIGIN OF METAL
AND ORGANIC POLLUTANTS IN THE ENVIRONMENT:
STATE OF THE ART AND CRITICAL APPROACH
FOR IMPLEMENTATION**

juin 2011

Ph. NEGREL - BRGM

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles. Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

- ✓ En Bibliographie, le document dont est issue cette synthèse sera cité sous la référence :
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, 2011, 115 p, n°09-138/1A

- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

RESUME L'identification des polluants dans les milieux (eau, sol, air) a connu un réel essor avec l'avènement d'appareillages novateurs comme les ICP-MS, les ICP-MS-MC, les GC-MS, GC/IRMS... Les métaux ont ainsi été mieux connus en termes de teneurs et de comportement par l'apport des analyses multi-élémentaires via les ICP-MS. Dans le cadre des études de l'origine des polluants, de nombreuses questions peuvent être levées par un couplage entre les teneurs des éléments métalliques et l'étude de leurs rapports isotopiques, en particulier par l'essor des ICP-MS-MC. D'un autre côté, la pollution des sols et des eaux souterraines par les principaux composés organiques (COV, HAP) représente un problème de plus en plus important, les approches classiques, principalement basées sur le monitoring des concentrations en COV ont montré leurs limites. Tout comme pour les métaux, ces limites ne pourront être dépassées que par le couplage avec une approche isotopique.

Le premier résultat de cette étude est une vision actuelle de l'ensemble des études menées et valorisées par la communauté scientifique de l'utilisation de l'approche isotopique dans la caractérisation des polluants sur un nombre limité de métaux et de molécules organiques. Cette étude a également mis en avant l'apport de ces 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.

MOTS CLES isotopes, polluants, métaux, composés organiques, environnement

SUMMARY Pollutants identification in media like water, soils and air has been greatly improved with the development of new analytical apparatus like ICP-MS, ICP-MS-MC, GC-MS, GC/IRMS... Contents and behavior of metals are now more known and constrained due to the multi element analysis by ICP-MS. In the frame of pollutants origin studies, numerous tricky questions can thus be answered by coupling metal contents in association with their isotope composition, in particular due to the development of ICP-MS-MC.

On the other hand, soils and groundwater pollution by major organic compounds (COV, HAP) represents an increasing problem and classical approaches, mainly based on the contents monitoring are limited. As for metals, these limitations can be overwhelmed by coupling with isotope tracing.

The first outcome of this study is the present day view of the whole set of studies carried out and published by the scientific community in the frame of the isotope tracing approach for characterizing organic molecules and metals pollution over a limited number of each. This study also highlighted the benefits of the isotopic tracing in the characterization and the back tracing of pollution sources in the organic molecules degradation processes.

KEY WORDS isotopes, pollutants, metals, organic compounds, environment

SYNTHESE

1. Les polluants inorganiques

1.1. Contexte et enjeux

La géochimie isotopique a connu ces dernières années un développement sans précédent en ce qui concerne les applications concernant le traçage des pollutions métalliques dans l'environnement. Cet essor est le résultat des développements instrumentaux dans le domaine de l'analyse isotopique. En effet, l'outil de spectrométrie de masse à source plasma et multi-collection (MC-ICP-MS) a permis la mesure juste et précise à des faibles teneurs des systèmes isotopiques non traditionnels, notamment certains métaux, métalloïdes et non-métaux. Ce développement technologique instrumental a généré de nombreux programmes de recherche appliqués concernant l'étude de l'origine, du transfert et du devenir de ces éléments dans les systèmes eau-sol-sédiments et atmosphère.

La mise en évidence de variations des signatures isotopiques pour ces éléments dans les différents réservoirs géochimiques permet non seulement d'étudier les processus ou mécanismes de transfert de ces éléments entre ces réservoirs, mais aussi de quantifier les flux et de caractériser les réactions physico-chimiques et/ou chimiques à l'origine de ces fractionnements isotopiques.

Ainsi, la géochimie isotopique utilise les contrastes hérités de l'histoire de la Terre (différenciation des réservoirs géochimiques terrestres) pour étudier les transferts géochimiques des éléments entre les différents réservoirs terrestres superficiels et profonds.

Cependant, pour puissant qu'il soit, le traçage isotopique d'un élément unique n'apporte des informations que sur les sources et processus affectant ou ayant affecté cet élément. A l'inverse, l'approche multi-isotopique intégrant l'analyse conjointe de plusieurs systèmes isotopiques sur un objet géochimique donné porte un potentiel beaucoup plus important pour les études environnementales.

1.1.1. Origine et impact des pollutions

La pollution environnementale, découle en premier lieu des activités industrielles d'origine anthropique, même si certaines activités telles que l'agriculture intensive ou les usages domestiques peuvent également y contribuer de façon significative. Depuis de nombreuses années, l'augmentation croissante dans l'environnement des teneurs de certains polluants dans les eaux et les sols est inquiétante. Il a été montré que le plus souvent, cette pollution résulte d'activités humaines et de rejets dans l'environnement (qu'il s'agisse d'activités polluantes industrielles ou agricoles). Sur le long terme, ces pollutions ont un fort impact sur l'environnement mais aussi sur la santé des populations qui sont exposées. Cependant, et grâce notamment aux développements technologiques et analytiques qui ont permis des mesures de plus en plus fines pour de nombreux éléments polluants, il a été démontré que certains polluants dans les eaux et les sols peuvent également avoir une origine naturelle. On retrouve le plus souvent ces polluants dits géogéniques dans des zones où ils sont naturellement concentrés. Cette accumulation naturelle résulte de processus géologiques tels que les éruptions

volcaniques, l'érosion de massifs montagneux, ou bien encore la circulation d'eau chaude en profondeur (hydrothermalisme). Ces phénomènes naturels vont, à l'échelle des temps géologiques, accumuler de manière significative ces polluants géogéniques. Enfin, à l'intersection des accumulations géogéniques et anthropiques, le lessivage des résidus d'exploitation de mines et/ou des sites à ciel ouvert (drainage acide) peut induire un enrichissement en polluants des eaux, notamment celles destinées à l'irrigation des cultures.

1.1.2. L'approche isotopique

Les compositions isotopiques mesurées dans les éléments polluants peuvent selon les cas, caractériser les sources d'émission ou être des marqueurs des processus physico-chimiques conduisant à un fractionnement entre isotopes et par là-même à une modification de la composition isotopique. Il est évident que les deux phénomènes peuvent très bien se surimposer.

En ce qui concerne le traçage des sources (origine et quantification des flux), l'exemple le plus connu est probablement celui des isotopes du plomb. L'utilisation des différents rapports isotopiques du plomb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) permet de mettre en évidence la présence d'une ou plusieurs sources dans l'environnement. La gamme de variation de la composition isotopique en Pb dans les matériaux terrestres est tellement importante que l'empreinte isotopique laissée par l'histoire géologique du Pb (différenciation des réservoirs et évolution dans le temps) est intégrée à la source de pollution. Ainsi, on utilise la composition isotopique du plomb à la manière d'une empreinte digitale pour discriminer différentes sources de pollution.

En ce qui concerne les processus, les principaux mécanismes de fractionnements isotopiques résultent des réactions physico-chimiques comme les transformations d'oxydoréduction, la dissolution ou la précipitation de minéraux et/ou de phases néoformées (oxy-hydroxydes) lors de l'altération, mais aussi les mécanismes d'adsorption et de désorption sur des surfaces. A cela s'ajoutent les effets liés aux micro-organismes (bactéries) qui pour leur développement peuvent intégrer certains métaux dans leur métabolisme et être à l'origine de fractionnements isotopiques dans leurs milieux de croissance.

1.2. Les méthodes analytiques

En dehors des travaux pionniers consistant à estimer la composition isotopique moyenne des éléments polluants (pratiqués dans les années 40-50 et presque toujours par spectrométrie de masse à thermo-ionisation : TIMS, seule technologie adéquate disponible à l'époque), les analyses par spectrométrie de masse à ionisation thermique ne sont encore couramment pratiquées que dans le cas du Pb, compte tenu des importantes variations isotopiques dans les matériaux terrestres, même si des études récentes ont concerné des analyses TIMS de Se et Cd, à l'aide d'un double ou d'un multi-spike (traceur isotopique qui permet de corriger le biais de masse instrumental).

Le développement des MC-ICP-MS a permis de mesurer de façon fiable et répétable la composition isotopique de nombre d'éléments dont les variations (faibles) de composition obéissent aux lois de fractionnement des isotopes stables, et non pas comme dans le cas de Pb, aux lois de désintégration radioactive. L'analyse de solutions (et non plus de dépôts très fins évaporés sur un filament pour le TIMS) permet de passer rapidement d'un type de solution à l'autre, en d'autres termes d'intercaler une

solution-standard entre chaque échantillon, permettant ainsi de contrôler la discrimination de masse et sa dérive au cours du temps. Une méthode analytique alternative très utilisée en MC-ICP-MS consiste à doper la solution contenant l'élément à analyser avec une solution d'un élément de masse atomique voisine de composition isotopique donnée. Ceci permet de corriger à la fois la discrimination de masse et le biais de mesure induit par la présence de traces d'éléments provenant de la matrice chimique de l'échantillon (effet de matrice). Cette technique est très utilisée pour la mesure conjointe des isotopes de Cu et Zn, mais également pour Pb (en utilisant Tl).

1.3. Applications

Les différentes applications dans le domaine de la géochimie isotopique ont été compilées dans la littérature scientifique pour les dix dernières années (recherche ISI Web of Knowledge effectuée en mars 2011). La figure 1 rapporte le nombre de publication par systématique isotopique pour à la fois le développement analytique et les applications en géochimie

Il apparaît très clairement que les isotopes du plomb représentent une part très importante des publications de ces dix dernières années. De plus, l'ensemble des publications (n=45) ne concerne que des applications dans le cas du plomb. Les développements analytiques de la mesure des isotopes du plomb sont antérieurs aux années 2000. Les différents domaines d'application des isotopes du plomb sont détaillés dans la figure 2 concernant les traçages isotopiques dans le domaine de l'atmosphère, des sols et des sédiments et de l'eau au cours de la période 2004 - 2010.

Dans la figure 1, nous pouvons aussi remarquer que les publications scientifiques concernant les métaux Zn-Cu et Hg représentent aussi une part importante de l'ensemble des publications. Suivent ensuite, et dans une moindre mesure, les éléments tels que Cd, Se, Te, Ni, Tl, Sn et Sb. Les rares publications concernant W et Mo ne concernent qu'à ce jour des méthodes de développement.

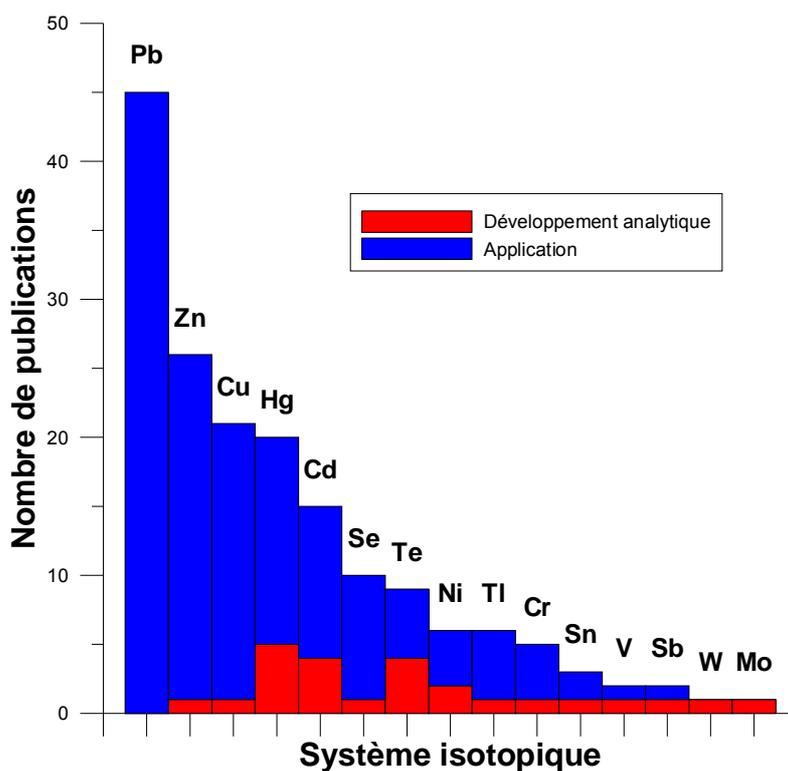


Figure 1 : nombre de publications scientifiques par système isotopique au cours de ces 10 dernières années, répartition entre article de développement analytique et article d'application.

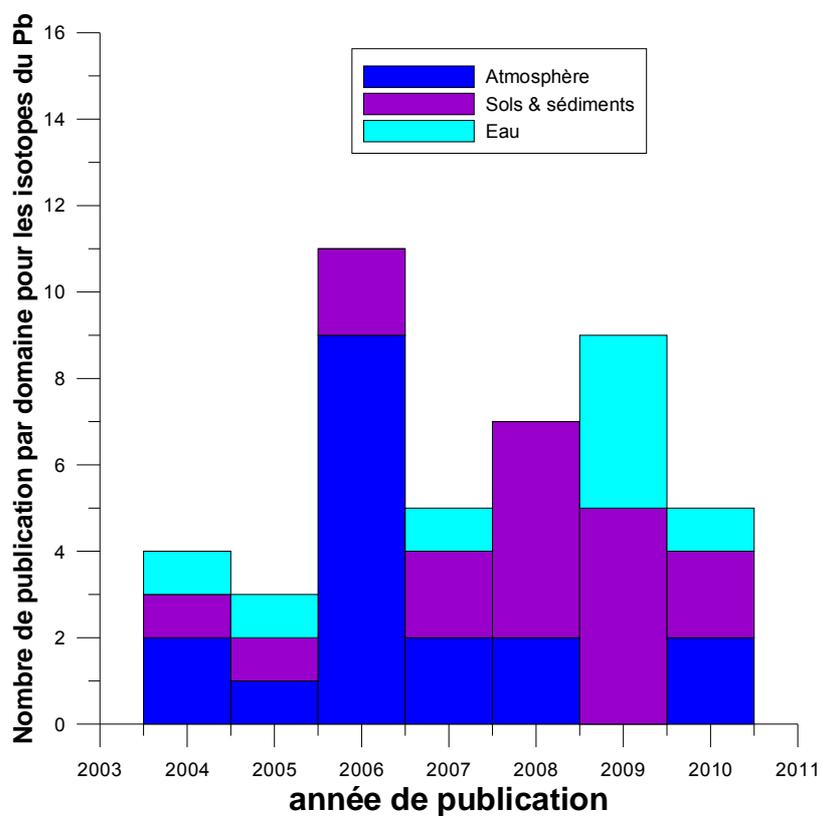


Figure 2 : Exemple des isotopes du plomb par domaine d'application.

2. Les polluants organiques

Les usages industriels, agricoles ou domestiques des produits organiques (hydrocarbures aromatiques, produits pétroliers, solvants chlorés, pesticides, détergents, etc...) contribuent tous à la pollution des milieux environnementaux par des substances organiques. Les polluants sont évacués dans les eaux, épandus sur les sols ou émis dans l'atmosphère de manière ponctuelle ou diffuse. La plupart de ces polluants organiques finissent par rejoindre les milieux aquatiques et présentent une menace pour les réserves en eau potable. Une réduction des émissions et une amélioration de la gestion de la qualité des eaux passent par une meilleure compréhension du comportement des polluants dans le sol, le sous-sol et les nappes. Les approches classiques, principalement basées sur le monitoring des concentrations en composés organiques ont montré leurs limites. Tout comme pour les métaux, ces limites peuvent être dépassées par un couplage avec une approche isotopique.

2.1. L'approche isotopique en chimie environnementale

Les compositions isotopiques des composés organiques, souvent caractéristiques de leurs sources d'émission, peuvent permettre de distinguer et de déterminer les effets des différentes sources de pollution. Une attention toute particulière est portée sur la distinction des phénomènes post-émission de dégradation des composés organiques qui constituent notamment un processus clé si on fait appel à des méthodes *in situ* pour l'assainissement des eaux souterraines contaminées. Il s'agit de méthodes douces et économiquement intéressantes basées sur l'utilisation contrôlée des capacités naturelles et/ou renforcées (stimulées) de dépollution du milieu (atténuation naturelle surveillée – MNA « *monitored natural attenuation* »). En général, la simple caractérisation ou le suivi des concentrations des polluants (bilans de masse) dans les eaux souterraines et sols contaminés ne constitue pas un indicateur évident d'une dégradation naturelle. Pour appliquer ce concept de MNA, surtout à des situations de contamination complexe, il faut disposer d'un outil complémentaire à des méthodes conventionnelles comme l'identification et la quantification des polluants et de ses métabolites, les modélisations hydrogéologiques, ou les méthodes biologiques. L'analyse des rapports isotopiques de chaque polluant (analyse des isotopes stables des composés organiques spécifiques – CSIA « *compound-specific isotope analysis* ») constitue une méthode novatrice pour obtenir des indications supplémentaires et tangibles sur des processus de dégradation *in-situ* et/ou sur l'origine d'une pollution.

2.2. La méthode analytique

Au cours de ces 20 dernières années, les applications isotopiques ont donc connu un développement considérable dans le domaine de la chimie environnementale. Les outils analytiques modernes de la spectrométrie de masse isotopique à source gazeuse couplés à la chromatographie en phase gazeuse (GC-IRMS) ont rendu possible la mesure précise de faibles variations (en ‰, par rapport à une référence internationale) des abondances en isotopes stables des éléments, comme le carbone, qui est le plus fréquemment utilisé, l'hydrogène, l'azote et l'oxygène pour des composés spécifiques (CSIA). La méthode CSIA est devenue un outil d'investigation courant pour la détermination de

l'origine et/ou la discrimination entre les différents sources de pollutions organiques, même pour la surveillance et la recherche des mécanismes de dégradation des polluants, ou encore le suivi des migrations/transferts; voir également l'évolution du nombre de publications dans ce domaine comme illustré dans la Figure 3.

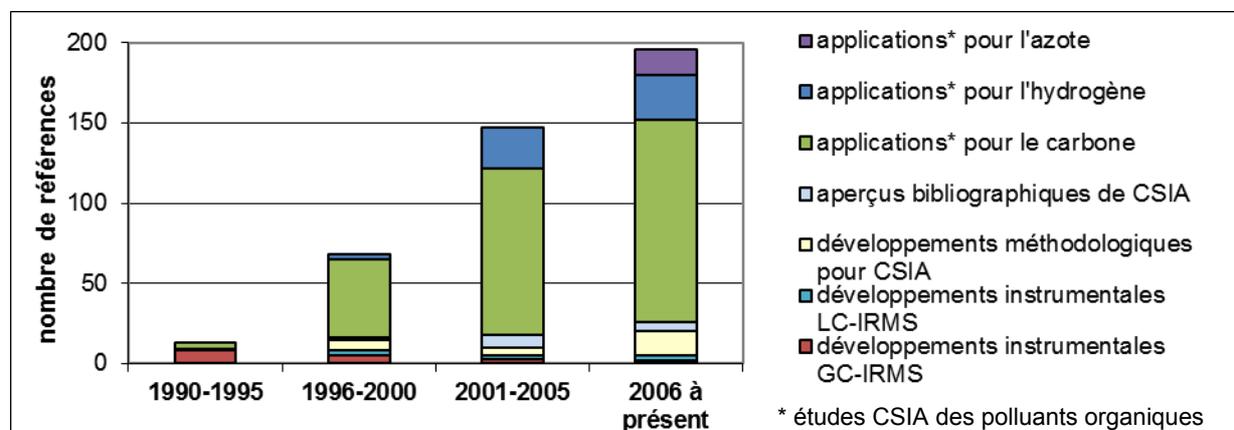


Figure 3 : Développements instrumentaux et nombre de publications des études CSIA pour les polluants organiques au cours des 20 dernières années (recherche par ISI Web of Knowledge effectuée en juin 2010).

2.2. Le fractionnement isotopique

Dans les molécules organiques on retrouve les isotopes stables dans une certaine proportion (par exemple les rapports $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, D/H, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$). Ces rapports isotopiques vont évoluer en fonction du transport du polluant dans l'environnement et des transformations dans les différents réservoirs terrestres : l'eau, le sol et l'atmosphère. Les processus qui agissent sur une molécule dans son ensemble, comme par exemple une simple diminution de concentration du polluant sans aucune transformation de la molécule (comme la dilution, le dégazage, les effets de sorption/désorption ou de transport) ne fractionnent pas les rapports isotopiques ou seulement dans l'ordre de grandeur de l'erreur analytique. Par contre, une dégradation de la molécule, dit biodégradation (métabolismes microbiennes) ou transformations abiotiques, est accompagnée par un fractionnement isotopique significatif. Ce fractionnement isotopique cinétique est dû à la différence d'énergie entre les molécules impliquant des isotopes différents. Toute réaction chimique (processus métabolique ou transformation abiotique) met en jeu ce type de fractionnement où les isotopes les plus légers sont plus facilement mobilisés. Cet enrichissement en isotopes lourds dans la fraction de composé de départ (au cours d'une réaction de dégradation) peut être exprimé à l'aide de l'équation de Rayleigh :

$$R_t / R_0 = (c_t / c_0)^{(1/\alpha - 1)}$$

R_t désigne la composition isotopique (par exemple $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) du substrat restant, R_0 désigne le rapport isotopique initial, c_t/c_0 désigne le rapport entre la concentration de substrat au début (c_0) et à la fin (c_t), et α représente le facteur de fractionnement isotopique. Il est donc possible de déterminer les degrés de dégradation *in situ*. Les facteurs de fractionnement isotopique (α) ou plutôt les facteurs d'enrichissement (ϵ) pour des différents composés organiques sont déterminés en des études en laboratoires (dites expériences batch), dans lesquelles la dégradation d'un composé est suivie sous

conditions contrôlées. Ce facteur $\epsilon = (\alpha - 1) \times 1000$, permet par la suite le calcul de la biodégradation naturelle sur la base de changement isotopique mesuré sur site (dans la mesure où les conditions géochimiques et microbiologiques *in-situ* sont les mêmes que dans les expériences réalisées en laboratoire). L'effet cinétique isotopique dépend directement du mécanisme de réaction, ainsi le fractionnement isotopique peut donc être utilisé pour identifier un processus de dégradation.

2.3. Applications

2.3.1. Les études de dégradation

Les réponses qu'apportent les isotopes stables du carbone aux études des pollutions environnementales (origine) et des sites contaminés et à leur gestion (dégradation) se révèlent complémentaires des réponses données par les moyens d'investigation classiques. Les applications aux eaux, aux sols et aux sédiments contaminés et les pollutions atmosphériques sont donc multiples (voir tableau 1). Un des exemples classiques est l'étude des pollutions des eaux souterraines pour les composés chlorés aliphatiques, notamment le perchloroéthylène (PCE) et le trichloroéthylène (TCE), ainsi que le suivi de leur biodégradation à l'aide des isotopes stables du carbone, qui montre une différence significative entre le $\delta^{13}\text{C}$ du produit initial, le $\delta^{13}\text{C}$ du produit restant et celui de ses produits de dégradation au cours d'une déhalogénéation réductrice.

Un autre exemple est la dégradation des composés aromatiques, comme le toluène en conditions anaérobiques, qui induit un fractionnement isotopique significatif dans lequel la fraction de toluène résiduelle s'enrichit en isotopes lourds (^{13}C , voir Figure 4). De la même façon, les études menées en laboratoires (microcosme/batch) pour étudier l'influence de la dégradation (biotique et abiotique) sur les compositions isotopiques ont montré que ce fractionnement isotopique est suffisamment discriminant pour être utilisé comme traceur du processus de dégradation pour les hydrocarbures aromatique (BTEX), les solvants chlorés (PCE, DCA, VC etc...), les éthers-oxydes (MTBE, ETBE, TBA et TAME), les *n*-alcanes légers à chaîne courte (<C₇), les naphthalènes, quelques composés organochlorés et certains hydrocarbures azotés.

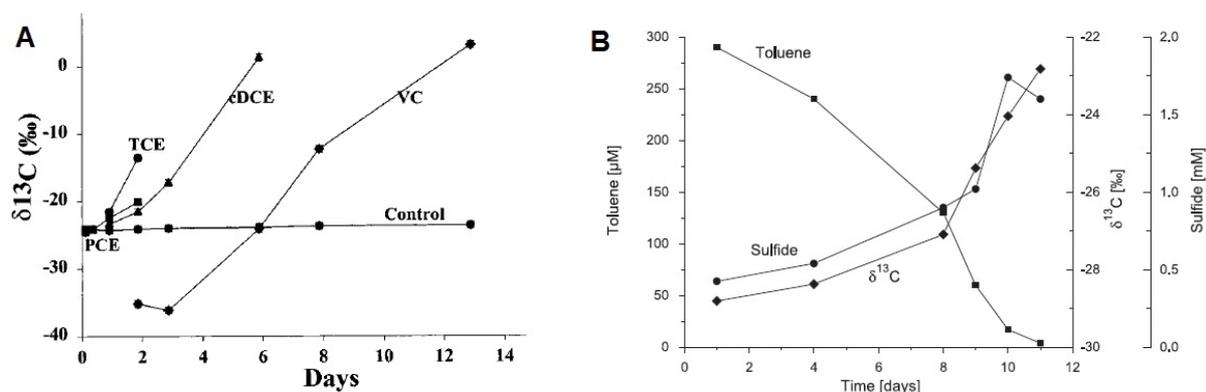


Figure 4 : Fractionnement isotopique induit par la biodégradation (A) au cours des différentes étapes de la déhalogénéation réductrice du PCE en condition anaérobie biotique. Les compositions isotopiques en carbone restent stables dans le milieu de contrôle stérile (droite horizontale) et (B) au cours de dégradation du toluène en microcosme sulfatoreducteur. Le $\delta^{13}\text{C}$ augmente au cours de la

dégradation (enrichissement en isotopes de carbone lourds, ^{13}C , dans la fraction du composé restante).

Dans le domaine de l'eau souterraine contaminée, les applications majeures du CSIA concernent les études de la dégradation *in-situ*. Notamment les études de l'atténuation naturelle des hydrocarbures aromatiques volatils (comme les BTEX, le MTBE) et des solvants chlorés (PCE, TCE, etc...) sont parmi les plus étudiées en raison des potentialités offertes par cette technique d'analyse. De la même façon, les analyses isotopiques des composés organiques ont servi à contrôler l'efficacité d'un biotraitement de composés chlorés (1,2-DCA et TCE) dans des aquifères *in-situ* et en aval d'une barrière perméable réactive. Aussi des méthodes de modélisation géochimique/hydraulique peuvent être combinées avec des méthodes isotopiques pour une meilleure quantification et une prédiction plus fine de la dégradation naturelle des BTEX, de MTBE et des composés chlorés.

2.3.2. Discrimination de sources

Les rapports isotopiques des hydrocarbures organiques dépendent des leurs précurseurs chimiques et/ou de la méthode de synthèse utilisée pendant leur production. Ainsi, les polluants de différentes origines peuvent être discriminés par leur signature isotopique. Il a été montré que les produits chimiques (BTEX par exemple) de différentes industries pouvaient être discriminés sur la base de leurs $\delta^{13}\text{C}$. Cette observation a été également faite pour des composés chlorés de différentes sources, pour les *n*-alcanes de différentes origines, pour des composés présents dans des essences de différents groupes pétroliers et pour le MTBE. L'utilisation des isotopes du carbone est aussi un outil précieux pour l'identification des sources de pollution pour les HAP de 2 à 5 cycles aromatiques où la dégradation microbienne n'engendre pas de fractionnement isotopique significatif. Des travaux ont déjà été effectués dans ce sens, lors par exemple du naufrage de l'Erika, où l'application de cette technique d'analyse sur les résidus d'huile collectés sur les côtes françaises Atlantique a permis de confirmer la contamination par les produits pétroliers issus du navire pétrolier Erika. Le même principe s'applique pour les PCB où les analyses $\delta^{13}\text{C}$ des composés spécifiques peuvent être un outil complémentaire pour le traçage de ces molécules dans l'environnement. Différents auteurs ont également démontré que les rapports isotopiques du carbone de certains hydrocarbures organiques peuvent être outil pour le traçage de ces polluants dans l'atmosphère, afin de discriminer des sources de contamination atmosphérique urbaine.

2.3.3. Etudes multi-isotopiques

Le vaste domaine d'investigation CSIA d'abord ouvert par l'analyse des isotopes du carbone s'élargit de plus en plus avec l'accès maintenant possible (depuis 1998) aux isotopes de l'hydrogène. Par exemple, il a été montré que les différents groupes pétroliers pouvaient être identifiés de manière non-ambiguë sur la base des compositions $\delta^{13}\text{C}$ et δD des composés spécifiques (comme les BTEX, les *n*-alcanes, le MTBE). De la même façon, les analyses δD des composés spécifiques peuvent être un outil complémentaire pour le traçage des HAP dans l'environnement. De plus, en fonction des différents fractionnements isotopiques, les expérimentations de laboratoire permettent de faire la

distinction entre les différents voies de dégradation d'un composé, notamment en utilisant l'approche multidimensionnelle. Les analyses CSIA pour la détermination isotopique de l'azote par GC-C-IRMS sont encore relativement rares. En ce qui concerne l'herbicide atrazine, les fractionnements isotopiques distincts lors de la photolyse directe et indirecte démontrent que sur la base d'une analyse isotopique tridimensionnelle ($\delta^{13}\text{C}$, δD et $\delta^{15}\text{N}$), une nette différenciation de ces deux processus est possible pour cet herbicide. Pour l'analyse isotopique du chlore pour des composés organiques individuels, des techniques différentes en développement par TIMS, par GC-MS, et par IRMS sont en cours.

Tableau 1 : Le tableau montre sur quel type de molécule les études et les applications de la technique CSIA ont mis l'accent depuis les 20 dernières années.

	Etudes batch laboratoires		Applications aux milieux (origine/devenir)		
	processus de dégradation	autres processus	Sols	Eaux	Atmosphère
Hydrocarbures chlorés aliphatiques (PCE, TCE, VC, DCA etc.)	CCC	CC H		CCC	
Hydrocarbures aromatiques (BTEX - benzène, toluène etc.)	CC HH	CC H		CCC HH	C
Composés éthers-oxydes (MTBE, ETBE etc.)	CC HH	C H		CC H	
Hydrocarbures aliphatiques saturés (CH_4 , <i>n</i> -alcanes)	CC H	C H	CC	C	CC H
Hydrocarbures poly aromatiques (HAP - naphthalène etc.)	C H	C	CCC	C	CC H
Composés aromatiques chlorés (PCB, chlorobenzène etc.)	C	C			
Composés organiques azotés (TNT, atrazine, isoproturon etc.)	CC H NN	C N		C N	
Composés carbonylés (acétaldéhyde, formaldéhyde, cétones)					CC H

C, H, N = études CSIA concernant respectivement le carbone, l'hydrogène et l'azote

XXX \leq 50, XX \leq 20 et X \leq 5 = nombre de références internationales publié dans ce domaine

EXTENDED ABSTRACT

1. Inorganic pollutants

1.1. Background and issues

During the past years, isotopic geochemistry has experienced an unprecedented development in respect of applications for tracing metal pollution in the environment. This growth is the result of instrumental developments in the field of isotopic analysis. Indeed, the instrument of source plasma and multi-collection mass spectrometry (MC-ICP-MS) has enabled accurate and precise measurement at low levels for non-traditional isotope systems, including some metals, metalloids and nonmetals. This technological development has generated many applied research programs for the study of the origin, transfer and fate of these elements in water/soil/sediment and in the atmosphere.

The measurement of isotopic variations for these elements in different geochemical reservoirs allows not only to study the processes or mechanisms of transfer of these elements between these reservoirs, but also to quantify the fluxes and to characterize the physical and chemical reactions that can generate these isotopic fractionations.

Thus, isotope geochemistry uses contrasts inherited from the history of the Earth (terrestrial geochemical differentiation of different reservoirs) to study the geochemical transfer of the elements between land surface and deep reservoirs.

However, even if it is a powerful tool, the isotopic tracing of a single element can provide information on sources and processes affecting only this element. Conversely, the multi-isotopic integrating the analysis of several isotopic systems on a given geochemical object, has a much greater potential for environmental studies.

1.1.1. Origin and impact of pollution

The environmental pollution arises primarily from anthropogenic industrial activities, although some activities such as intensive agriculture or domestic uses can also contribute significantly. For many years, the increasing environmental levels of certain pollutants into the waters and soils is of major concern. It has been shown that in most cases, this pollution is caused by human activities and environmental releases (whether industrial or agricultural activities). In the long term, these pollutants have a strong impact on the environment but also on the health of populations that are exposed. However, and due to technological and analytical developments, measurements have been performed at low levels for many pollutants, and it has been shown that some pollutants in waters and soils may also have a natural origin. These natural pollutants (also called geogenic elements) are often found in areas where they are naturally concentrated. This accumulation results from natural geological processes such as volcanic eruptions, erosion of mountain ranges, or hot water circulation at depth (hydrothermal system). These natural phenomena, at the geological time scale, can significantly accumulate these pollutants in specific areas. Finally, at the convergence of anthropogenic and

geogenic accumulations, the leaching of mine tailings can also cause an enrichment of pollutants in water, including those for irrigation cultures purpose.

1.1.2. The isotopic approach

The isotopic compositions measured for the pollutants may help to characterize the emission sources or be tracers of physical and chemical processes leading to isotopic fractionation. It is obvious that both phenomena may well be superimposed.

Concerning the tracing of sources (origin and quantification of fluxes), the best known example is probably the lead isotopes case. The use of different isotope ratios of lead ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) can reveal the presence of one (or more) source(s) in the environment. The range of isotopic variation for Pb in terrestrial materials is so important that the isotopic imprint left by the geological history of Pb (segregation of reservoirs and evolution over geological time) is incorporated into the source of pollution. Thus, we can use the isotopic composition of lead as a fingerprint for discriminating different sources of pollution.

Concerning the process that can generate isotopic fractionation, the main mechanisms are physicochemical reactions such as redox transformations, dissolution or precipitation of minerals and / or newly formed phases (oxy-hydroxides) during alteration, but also the mechanisms of adsorption and desorption on surfaces. There are also the effects related to micro-organisms (bacteria), during their development, they can incorporate some metals in their metabolism and cause isotopic fractionation in their growth media.

1.2. Analytical methods

Except the pioneering work of estimating the average isotopic composition of pollutants (during the 1940-1950's and almost always by thermo ionization mass spectrometry: TIMS, the only appropriate technology available at the time), analysis by thermo ionization mass spectrometry are still commonly performed in the case of Pb, given the large isotopic variations in the earth materials, although recent studies have involved TIMS analysis for Se and Cd, using of a double or multi-spike (isotopic tracer isotope that can correct the instrumental mass bias).

The development of MC-ICP-MS is now used to accurately and precisely measure the isotopic composition of many elements whose (small) variations of isotopic compositions follow the laws of stable isotope fractionation (by contrast to the case of Pb, following the laws of radioactive decay). The analysis of solutions is used for MC-ICP-MS (rather than solid deposits evaporated on a very fine filament for TIMS) to be able to quickly switch from one type of solution to another, (to insert a standard solution between each sample: method of sample-standard bracketing), thereby allows the control of the mass discrimination and its drift over time. An alternative analytical method widely used in MC-ICP-MS is to add to the solution containing the analyte solution an element of atomic mass close to the analyte. This corrects for both mass discrimination and measurement bias induced by the presence of traces of elements from the chemical matrix of the sample (matrix effect). This technique is widely used for the combined measurement of isotopes of Cu and Zn, but also for Pb (using TI).

1.3. Applications

The different applications in the field of isotope geochemistry have been compiled in the literature for the last ten years (ISI Web of Knowledge research conducted in March 2011). Figure 1 reports the number of publication by isotopic systematics for both the analytical development and applications in geochemistry.

It appears very clearly that the lead isotopes are a very important part of the publications of the last ten years. Furthermore, all publications (n = 45) concerns only applications. The analytical developments of the measurement of lead isotopes are prior to the 2000's. The various fields of application of lead isotopes are detailed in Figure 2 for the atmosphere, soil and sediment and water during the period 2004 to 2010.

In Figure 1, we also noted that scientific publications relating to metals such as Zn, Cu and Hg are also an important part of all publications. Then follow, and to a lesser extent, elements such as Cd, Se, Te, Ni, Tl, Sn and Sb. The few publications on W and Mo relate to development methods to date.

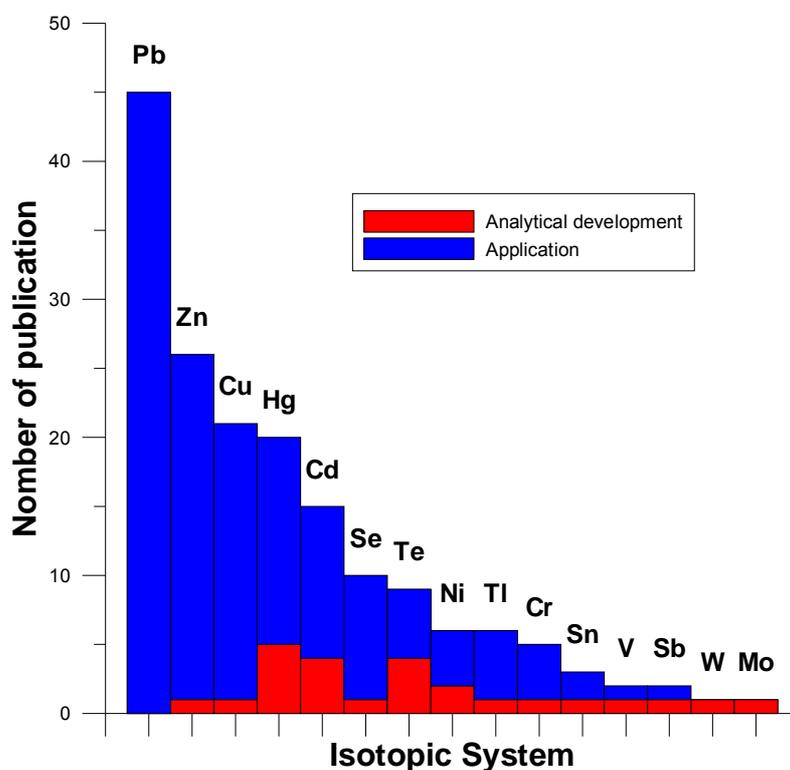


Figure 5 : number of scientific publications by isotopic system during the past 10 years, split between analytical papers and application papers.

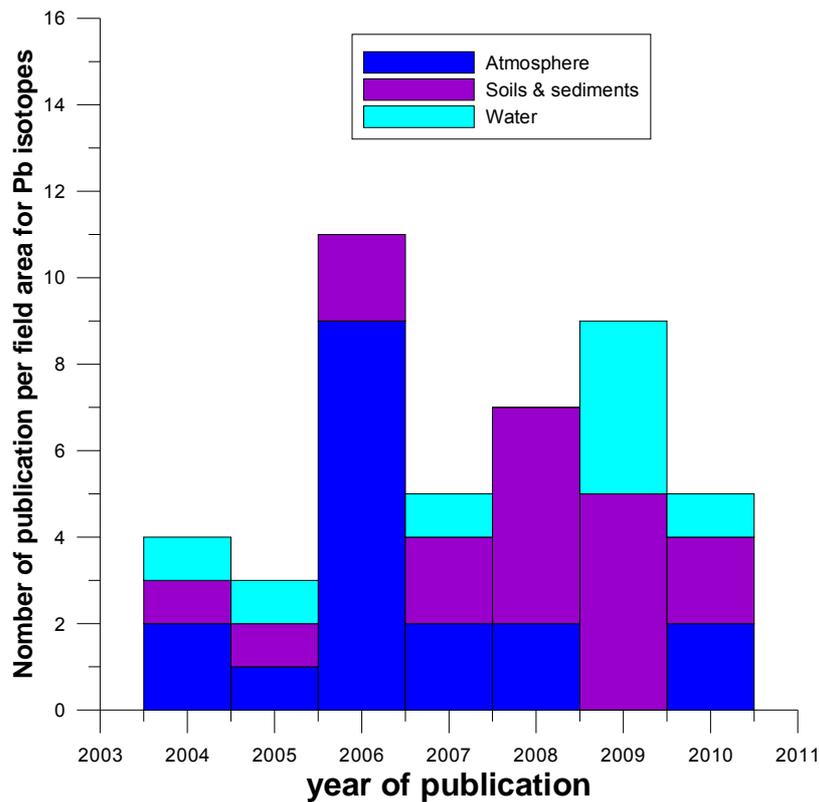


Figure 6 : Example of lead isotopes by application domain.

2. Organic pollution

Industrial, agricultural and household's use of organic chemicals (aromatic hydrocarbons, petroleum products, chlorinated solvents, pesticides, detergents, etc...) significantly contributes to environmental pollution. Environmental contaminants are discharged to water, applied to soils or released into the atmosphere either by point sources or by diffuse pollution sources. Most of these organic pollutants ultimately enter aqueous systems and pose a severe threat to drinking water resources. Limiting the input of contaminants and sustainable water quality management require a thorough understanding of the contaminant's behavior in soil, sub-soil, and groundwater systems. Classical approaches, in general based on the observation of contaminant concentrations have shown limitations for identifying their sources, fate and behavior within a contaminant plume. Combining classical investigation tools with isotopic characterization of organic chemicals (as for the before mentioned metals) can overcome these limitations and help to gain insight into the behavior of contaminants in the environment.

2.1. Isotope approach in environmental chemistry.

The isotopic composition of organic compounds, often a characteristic feature of their origin, may allow to distinguish and to allocate different pollution sources. In addition, the isotope approach is gaining raising attention for assessing the different processes that compounds underlay after their release into the environment. This is in particular true for *in situ* remediation strategies where biodegradation reactions constitute a key factor for the remediation of contaminated groundwater. *In*

situ strategies are less intrusive, cost-effective remediation alternatives that rely on the controlled use of naturally occurring attenuation (biodegradation) and/or enhanced biotic or abiotic degradation mechanisms of contaminants in the subsurface (monitored natural attenuation - MNA). Classical methods, based on mass-balance approaches of contaminant concentrations in groundwater or soil, often do not provide conclusive evidence and fail to identify or quantify degradation mechanisms. To study the fate of organic pollutants and thus to apply the MNA concept, especially in complex field sites, requires reliable investigation tools in addition to classical methods such as the identification and quantification of pollutants and their metabolites, hydrogeological modeling or microbiological methods. The analysis of isotope ratios of individual organic compounds (better known as compound-specific isotope analysis - CSIA) is such a complementary tool that allows the identification of degradation reactions *in situ* and/or the determination of pollution sources.

2.2. Analytical methodology

Due to its potential for environmental chemistry applications the analysis of stable isotopes has undergone a considerable development within this field of research during the past 20 years. Modern analytical instrumentations like online coupling of capillary gas chromatography with isotope ratio mass spectrometry (GC-IRMS) made it possible to precisely measure even small isotopic variations of stable elements ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, D/H, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$; given in ‰ deviation relative to an international reference) within individual compounds (CSIA). While carbon isotope ratio analyses are by far the most frequently applied, analyses of hydrogen, nitrogen or oxygen isotope ratios are much less frequent. In recent years, CSIA has become a mature investigation tool for the allocation of contaminant sources, for identifying *in situ* transformation processes and/or for the characterization of the degradation mechanisms that are involved, or for the monitoring of transport and transfer of organic pollutants in the environment. Figure 3 shows the number of international publications in the field of environmental science and how CSIA applications for organic pollutants have developed since 1990.

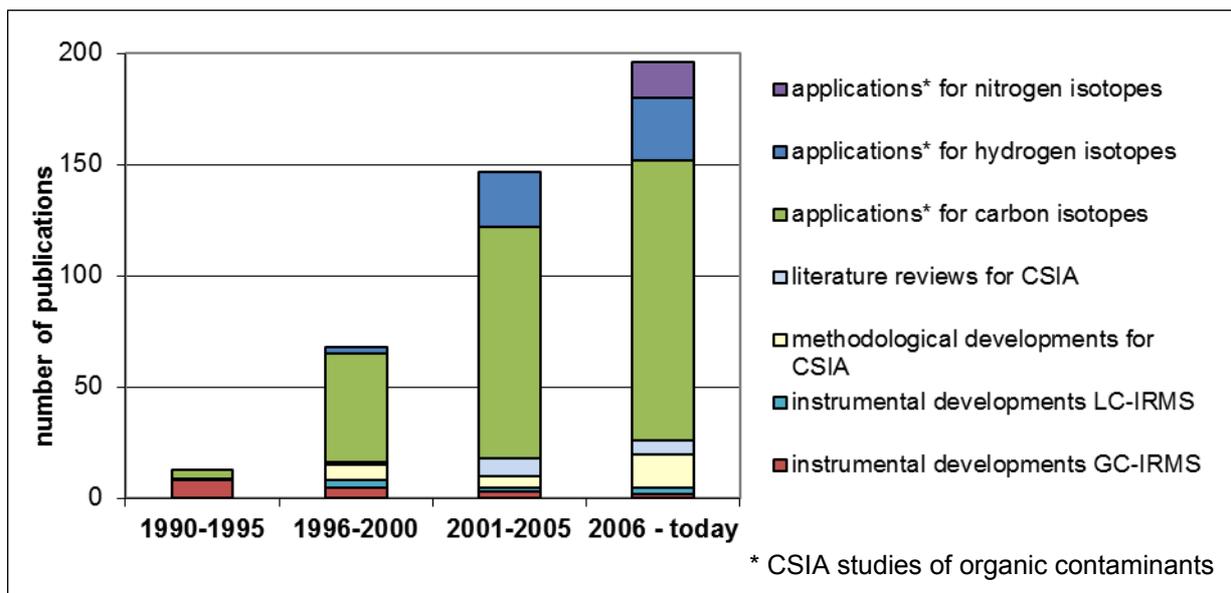


Figure 7 : Instrumental developments and number of CSIA studies of organic pollutants published in international literature during the past 20 years (search performed by ISI Web of Knowledge in June 2010).

2.2. Isotopic fractionation

All organic molecules contain stable isotopes in a certain ratio (e.g. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, D/H, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$). These isotopic ratios can change according to the different processes that organic molecules are underlain during their transport and transformation in the environmental compartments: soil, air and groundwater. Processes such as dilution, evaporation, sorption/desorption and other physical transport effects, that act on the molecule as a whole (and are just decreasing contaminant concentrations without changing their chemical structure) do not or not significantly change (within the range of the analytical error) the isotopic composition of an organic compound. In contrast, the transformation of a molecule, either by biodegradation (through biotic metabolism) or by abiotic (chemical) transformation reactions, is frequently associated with a significant change in its isotopic composition. This kinetic isotope fractionation is due to different reaction rates (binding strengths) of molecules containing light and heavy isotopes at the reactive position. All chemical reactions (either biotic or abiotic) involve this kinetic effect, where molecules containing light isotopes at the bond-breaking position react faster than those containing a heavy isotope. As a consequence molecules containing light isotopes are preferably degraded and the remaining contaminant fraction becomes enriched in heavier isotopes over the course of the reaction. The isotopic enrichment can be expressed using the Rayleigh equation:

$$R_t / R_0 = (c_t / c_0)^{(1/\alpha - 1)}$$

R_0 describes the initial isotopic composition (e.g. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) of the contaminant, R_t the isotopic composition of the remaining contaminant after time t , c_t/c_0 describes the concentration change (or the fraction of the contaminant remaining) after time t , and α corresponds to the isotopic fractionation factor. Using a range of appropriate α -values for a field site allows estimating the degree of intrinsic biodegradation. Isotopic fractionation factors α (also known as enrichment factors $\epsilon = (\alpha - 1)$, expressed in ‰) are determined in microcosm experiments in laboratory where biodegradation of an organic

Etude RECORD n° 09-0138/1A

compound is performed under well-controlled laboratory conditions. These laboratory-derived fractionation factors may be used for the calculation of the amount of *in situ* biodegradation based on the measured isotopic changes of the contaminant measured in the field (if the geochemical and microbiological site conditions are close to the conditions of the microcosm experiments). As the kinetic isotope fractionation effect depends strongly on the type of reaction mechanism, it can also be used to identify the degradation processes that are involved.

2.3. Applications

2.3.1. Degradation studies

The answers given by compound-specific carbon isotope analysis in environmental studies (source allocation) and sustainable contaminated site management (degradation studies) are complementary, but often crucial, compared to those given by classical investigation tools. The method has been applied for investigating contaminated soil and groundwater systems, as well as atmospheric pollution, and published studies are multiple (table 1). One of the classical examples is to study *in situ* biodegradation by stable carbon isotope monitoring in groundwater polluted by chlorinated ethenes, mainly perchloroethene (PCE) and trichloroethene (TCE). Reductive dechlorination of PCE shows a significant difference between the isotopic values ($\delta^{13}\text{C}$) of the initial compound, the remaining compound and its degradation products, respectively. Another example is given for aromatic hydrocarbons, e.g. for the degradation of toluene under anaerobic conditions, that involves a significant shift in its isotopic composition: the remaining fraction of toluene is becoming enriched in heavy (^{13}C) isotopes over the course of the reaction, see figure 4. In the same way, laboratory experiments (microcosms/batch) to study the influence of degradation (biotic and abiotic) on isotope ratios have shown that the rate of isotopic fractionation is sufficiently different to be used as an indicator for *in situ* attenuation mechanisms for aromatic hydrocarbons (BTEX), chlorinated solvents (PCE, DCA, VC etc.), oxygenated fuel additives (MTBE, ETBE, TBA et TAME), short-chained *n*-alkanes (<C₇), naphthalene, and some other chlorinated or nitrogen-containing organic hydrocarbons.

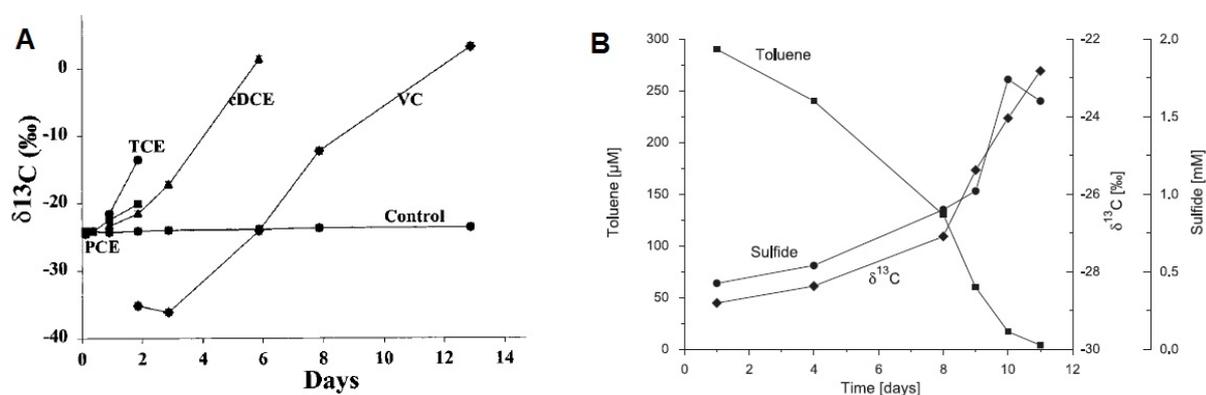


Figure 8 : Isotopic fractionation induced by degradation (A) during different stages of biotic reductive dehalogenation of PCE under anaerobic conditions, while carbon isotopic compositions of PCE in the sterile control do not change (horizontal line) and (B) during toluene biodegradation in a sulfate reducing microcosm. The $\delta^{13}\text{C}$ increases during degradation (enrichment in heavy carbon isotope ^{13}C in the fraction of compound remaining).

Major applications of CSIA established in contaminated groundwater research, correspond to studies that investigate intrinsic degradation processes. Especially, natural attenuation surveys of volatile aromatic hydrocarbons (such as BTEX, MTBE) and chlorinated solvents (PCE, TCE, etc...) are among the most prevalent pollutants due to the potential that this analytical technique offers for these compounds. In the same way, isotopic analyses of organic compounds are useful for *in situ* monitoring the effectiveness of induced bioremediation of chlorinated compounds (particularly 1,2-DCA and TCE) in groundwater and downstream of a permeable reactive barrier. In addition, geochemical and hydraulic numerical modeling approaches have been combined with isotopic methods for a better quantification and a more subtle prediction of natural degradation reactions of BTEX, MTBE and chlorinated compounds.

2.3.2. Source discrimination

Isotope compositions of organic hydrocarbons depend on their chemical precursors and/or the synthesis method involved in their production. Therefore, pollutants of various origins may be discriminated by their isotope signature. It has been shown that organic chemicals (BTEX for example) from different manufacturers could be discriminated on the basis of their $\delta^{13}\text{C}$ -values. This observation was also made for chlorinated solvents of different manufacturers/sources, for *n*-alkanes of different origins, for aromatic compounds present in different gasoline samples and also for MTBE. The use of carbon isotope analysis seems to be a valuable tool for the identification of pollution sources for PAHs that consist of 2 to 5 aromatic rings on which microbial degradation did not result in significant isotopic fractionation. A lot of work has already been done in this direction, for example after the Erika oil spill in France, where the application of this analytical technique to oil residues sampled on the north part of the French Atlantic Coast has confirmed that the contamination by these petroleum products is linked to the Erika oil tanker. The same principle adapts for PCBs where compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ -analysis may be a useful complementary tool for tracing these molecules in the environment. Various authors have also shown that carbon isotope ratios of certain organic hydrocarbons can be used for tracking these pollutants in the atmosphere, e.g. in order to discriminate contamination sources in urban air.

2.3.3. Multi-isotope approach in isotopic studies

The broad application field of CSIA, first restricted to carbon isotopes, expands even more since instruments for compound-specific hydrogen isotope analysis became available (since 1998). For example, it has been shown that gasoline samples from different origins can be non-ambiguously discriminated if compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ values and δD analysis of specific organic compounds (such as BTEX, *n*-alkanes, MTBE) are combined. In addition, it has been also reported that the analysis of compound-specific δD values may be a complementary tool for tracing PAHs compounds in the environment. Moreover, according to different isotopic fractionation effects observed in laboratory experiments, isotope studies can be used to distinguish between different degradation pathways of a compound, especially if the multidimensional isotope approach is applied. CSIA applications for the

determination of compound-specific nitrogen isotope ratios by GC-C-IRMS are still relatively rare. For example, it has been shown for the herbicide atrazine that distinct isotopic fractionations are observed during direct and indirect photolysis that demonstrate that on the basis of a three-dimensional isotope analysis ($\delta^{13}\text{C}$, δD and $\delta^{15}\text{N}$), a clear differentiation of the two degradation processes is possible for this herbicide. For chlorine isotope analysis of halogenated organic compounds several different analytical approaches by TIMS, GC-MS and IRMS are currently under development.

Table 1 : This table shows what type of molecules, elements and application field CSIA studies have been focused on during the past 20 years.

	Laboratory batch studies		Field applications (sources and fate of pollutants)		
	degradation processes	other processes (incl. production)	Soil	Water	Atmosphere
Chlorinated aliphatic hydrocarbons (PCE, TCE, VC, DCA etc.)	CCC	CC H		CCC	
Aromatic hydrocarbons (BTEX - benzene, toluene etc.)	CC HH	CC H		CCC HH	C
Oxygenated fuel additives: ethers (MTBE, ETBE etc.)	CC HH	C H		CC H	
Saturated aliphatic hydrocarbons (CH_4 , <i>n</i> -alkanes)	CC H	C H	CC	C	CC H
Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs - naphthalene etc.)	C H	C	CCC	C	CC H
Aromatic chlorinated compounds (PCBs, chlorobenzene etc.)	C	C			
Nitroaromatic compounds (TNT, atrazine, isoproturon etc.)	CC H NN	C N		C N	
Carbonyl compounds (acetaldehyde, formaldehyde, ketones)					CC H

C, H, N = CSIA studies for carbon, hydrogen and nitrogen, respectively

XXX \leq 50, XX \leq 20 et X \leq 5 = number of international publications for the different applications