

Méthodes isotopiques d'identification de l'origine des polluants métalliques et organiques dans les milieux

Etat de l'art et approche critique d'application



**METHODES ISOTOPIQUES D'IDENTIFICATION DE L'ORIGINE
DES POLLUANTS METALLIQUES ET ORGANIQUES DANS
LES MILIEUX**

**ETAT DE L'ART ET APPROCHE
CRITIQUE D'APPLICATION**

RAPPORT FINAL

octobre 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 et l'Environnement – 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.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport 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

© RECORD, 2011

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

SOMMAIRE

1. Introduction : le projet.....	8
2. Etat de l'art des méthodes isotopiques : bref aperçu	10
2.1. Les isotopes d'éléments stables	13
2.2. Les isotopes d'éléments instables	15
2.3. Les moyens de mesure des isotopes	15
2.4. La notion de mélange avec les traceurs isotopiques.....	18
3. Investigation exhaustive de la bibliographie internationale de polluants inorganiques (métaux)	20
3.1 Système isotopique Antimoine.....	20
3.1.2 Méthodologie	20
3.1.3 Bibliographie et milieu.....	20
3.2 Système isotopique Arsenic.....	21
3.3 Système isotopique Cadmium	21
3.3.2 Méthodologie	21
3.3.3 Bibliographie et milieu.....	22
3.4 Système isotopique Chrome.....	23
3.4.2 Méthodologie	23
3.4.3 Bibliographie et milieu.....	25
3.5 Système isotopique Cobalt	26
3.6 Système isotopique Cuivre	26
3.6.2 Méthodologie	26
3.6.3 Bibliographie et milieu.....	28
3.7 Système isotopique Etain.....	28
3.7.2 Méthodologie	28
3.7.3 Bibliographie et milieu.....	29
3.8 Système isotopique Manganèse	29
3.9 Système isotopique Mercure	29
3.9.2 Méthodologie	29
3.9.3 Bibliographie et milieu.....	30
3.10 Système isotopique Nickel.....	31
3.10.2 Méthodologie	31
3.10.3 Bibliographie et milieu.....	32
3.11 Système isotopique plomb.....	32
3.11.1 Méthodologie	32
3.11.3 Bibliographie et milieu.....	33
3.12 Système isotopique Sélénium.....	37
3.12.2 Méthodologie	37
3.12.3 Bibliographie et milieu.....	40
3.13 Système isotopique Tellure (Te).....	41
3.13.2 Méthodologie	41

3.13.3 Bibliographie et milieu.....	42
3.14 Système isotopique Thallium	42
3.14.2 Méthodologie	42
3.4.3 Bibliographie et milieu.....	43
3.15 Système isotopique Vanadium	43
3.15.2 Méthodologie	43
3.13.3 Bibliographie et milieu.....	44
3.16 Système isotopique Zinc.....	44
3.16.2 Méthodologie	44
3.16.3 Bibliographie et milieu.....	47
4. Investigation exhaustive de la bibliographie internationale de polluants organiques	48
4.1 Isotopes stables du carbone	49
4.1.1 Méthodologie	49
4.1.2 Bibliographie et milieu.....	51
4.2 Isotopes stables de l'hydrogène	56
4.2.1 Méthodologie	56
4.2.2 Bibliographie et milieu.....	57
4.3 Isotopes stables de l'azote.....	59
4.3.1 Méthodologie	59
4.3.2 Bibliographie et milieu.....	59
4.4 Autres systèmes isotopiques (inclus la problématique du chlore).....	60
5. Les isotopes du soufre, traceurs de sources de pollution	63
5.1 Isotopes du soufre et impact minier	63
5.2 Isotopes du soufre traceur des polluants et des processus d'atténuation dans les eaux souterraines.....	63
6. Exemples d'utilisation récents des méthodes isotopiques	65
6.1 Les polluants métalliques.....	65
6.1.1 Les isotopes du plomb (Pb) dans les eaux.....	65
6.1.2 Les isotopes du plomb (Pb) dans les sols et sédiments	66
6.1.3 Les isotopes du plomb (Pb) dans l'atmosphère	69
6.1.4 Le mercure.....	71
6.2 Les polluants organiques	75
7. Les limites d'application des traçages isotopiques	79
7.1. Limites d'application – polluants inorganiques.....	79
7.2. Limites d'application – polluants organiques par CSIA.....	81
8. Conclusions et perspectives.....	84
9. Bibliographie.....	87

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Classification des éléments chimiques dans le tableau de Mendeleïev. Les couleurs identifient les différentes systématiques isotopiques appliquées, en développement et en projet au BRGM.....	10
Figure 2 : Extrait de la table des nucléides, répartition des isotones, isobares et isotopes depuis l'hydrogène jusqu'à l'oxygène.	11
Figure 3 : Analogie entre une étude démographique et une étude géochimique	12
Figure 4 ; Illustration pour différencier la notion de concentration élémentaire et de composition isotopique.	13
Figure 5 : Vue d'un spectromètre de masse à source « gazeuse » IRMS.....	17
Figure 6 : Vue d'un spectromètre de masse à source « solide » TIMS	17
Figure 7 : Vue d'un spectromètre de masse à plasma à couplage inductif et multicollection ICP-MS-MC Neptune	18
Figure 8 : Représentations graphiques d'un mélange binaire avec des isotopes du Sr.....	19
Figure 9 : Abondances isotopiques de l'antimoine.....	20
Figure 10 : Abondances isotopiques du cadmium.	22
Figure 11 : Abondances isotopiques du chrome.....	23
Figure 12 : Compositions isotopiques $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ du chrome exprimée en notation delta	24
Figure 13 : Spectre de masse (u.m.a. : unité de masse atomique) pour les isotopes du chrome (50, 52, 53 et 54). Le mode d'analyse en haute résolution nous permet de nous affranchir des interférences isobariques (ArO et ArN), en mesurant les signaux en multicollection sur le flanc du pic, comme le montre la flèche rouge sur la figure.	25
Figure 14 : Abondances isotopiques du cuivre.	26
Figure 15 : Abondances isotopiques de l'étain.	29
Figure 16 : Abondances isotopiques du mercure.....	30
Figure 17 : Abondances isotopiques du nickel.....	31
Figure 18 : Abondances isotopiques du plomb.	33
Figure 19 : Abondances isotopiques du sélénium.	38
Figure 20 : Schéma récapitulatif des fractionnements isotopiques du sélénium observés lors des processus d'oxydo-réduction (Johnson et al., 2004).....	39
Figure 21 : Abondances isotopiques du tellure.	42
Figure 22 : Abondances isotopiques du thallium.	43
Figure 23 : Abondances isotopiques du vanadium.	44
Figure 24 : Abondances isotopiques du zinc.....	45
Figure 25 : Développements instrumentales et nombre de références des études CSIA pour des polluants organiques depuis les 20 dernières années (recherche par ISI Web of Knowledge effectuée en juin 2010).....	49
Figure 26 : Abondances isotopiques du carbone.....	50
Figure 27 : Schéma pour l'analyse isotopique par GC-IRMS (CSIA) du carbone (présenté dans Hunkeler et al., 2008)	51

Figure 28 : Synthèse des études de l'analyse isotopique des polluants organiques par GC-C-IRMS .	51
Figure 29 : Abondances isotopiques de l'hydrogène.	56
Figure 30 : Synthèse des études de l'analyse isotopique des polluants organiques par GC-TC-IRMS	57
Figure 32 : $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$: Sources de pollution en plomb dans les sédiments estuariens: (a) du fleuve Jaune et de la rivière Yangtze (données de Choi et al., 2007; Millot et al., 2004, Zhang et al. 2008b), (b) de la rivière Pearl (données de Gao et al., 2008; Ip et al., 2004, 2007, Zhu et al., 2001). « North River » en (b) est une partie importante de la rivière des Pearl et son amont a été pollué par les activités industrielles locales.....	68
Figure 33 : Utilisation des isotopes du plomb pour discriminer les sources de plomb dans l'atmosphère de Paris avec caractérisation isotopique des principales sources atmosphériques et évolution de l'impact des sources de Pb dans l'atmosphère parisienne au cours du temps. D'après Widory et al., 2004.....	70
Figure 34 : Améliorer la connaissance de la qualité de l'air à Pékin, dans le cadre des Olympiades de 2008 par une approche isotopique couplée (plomb et strontium). D'après Widory et Fiani, 2008.	71
Figure 36 : Gamme de variation des concentrations en Hg dans les sols des trois zones du second site (centre ville, zone industrielle, zone résidentielle).	73
Figure 37 : $\delta^{202}\text{Hg}$ en fonction de $1/\text{Hg}$ en ppm pour les sols (carrés rouges), les poussières du site (carré bleu) et le pôle géogénique du premier site d'étude (MétalEurope, Noyelles-Godault).	74
Figure 38 : $\delta^{202}\text{Hg}$ en fonction de $1/\text{Hg}$ en ppm pour les sols (carrés rouges), les poussières du site (carré bleu) et le pôle géogénique du second site d'étude (banlieue de Metz).	74
Figure 39 : Schéma de la dégradation des hydrocarbures chlorés aliphatiques (figure de Clement et al., 2000).....	76
Figure 40 : Fractionnement isotopique induit par la biodégradation (A) au cours des différentes étapes de la dehalogénéation réductrice du PCE en condition anaérobie biotique (Slater et al.,2001) et (B) au cours de réaction co-métabolique du TCE en microcosme aérobie (Barth et al.,2002). Les compositions isotopiques en carbone restent stables dans des contrôles stériles (droites horizontales).	77

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Tableau montrant les différentes applications en géochimie isotopique.	8
Tableau 2 : Eléments analysables en flux-continu et les caractéristiques analytiques pour le couplage GC-IRMS (Sessions, 2006).	16
Tableau 3 : Abondances isotopiques du sélénium et interférences. Les chiffres entre parenthèse représentent l'abondance (en %) de l'interférence.	40

1. Introduction : le projet

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 en comportement par l'apport des analyses multi-élémentaires via les ICP-MS. Cependant, de nombreuses questions ne peuvent être levées que par un couplage entre les teneurs de ces éléments métalliques et l'étude de leurs rapports isotopiques.

En parallèle, la pollution des sols et des eaux souterraines par les principaux composés organiques (COV, HAP) représente un problème de plus en plus important au niveau national et international. Une réduction des émissions et une amélioration de la gestion de la qualité des eaux passent par une meilleure compréhension du comportement de ces derniers dans le sol, le sous-sol et les nappes. Les approches classiques, principalement basées sur le monitoring des concentrations en COV ont montré leurs limites. Tout comme pour les métaux, ces limites ne peuvent être dépassées que par le couplage avec une approche isotopique.

Les concepts d'origine, de sources, de processus et de bilans font souvent appel à des outils et des raisonnements communs parmi lesquels l'utilisation des traceurs géochimiques tient une part prépondérante. Les traceurs utilisés permettent l'identification des sources de matière, des conditions et des processus de leur formation ou transformation, la quantification des flux, l'estimation des processus de transfert des éléments entre différents réservoirs ainsi que l'identification des sources des éléments d'origine naturelle ou anthropique. Un exemple particulier est celui du cycle de l'eau. Les circulations et les interactions des eaux, qu'elles soient de surface ou souterraines, avec les roches encaissantes sont de plus en plus renseignées par l'utilisation de la géochimie et tout particulièrement par l'application des traçages isotopiques. Résumé ci-dessous (Tableau 1), les trois grands domaines d'application des systèmes isotopiques au cycle de l'eau (origine, dynamique des écoulements et pollution) montrent l'ampleur des capacités des isotopes d'éléments constitutifs de la molécule d'eau (O et H) ou dissous (C, S, Sr...) à tracer des processus de mélange, de recharge, à définir l'origine de la salinité, d'une pollution...

Origine	Dynamique des écoulements	Pollution
mélange: O, H, Sr, Nd, B, salinité: B, Sr, S, interaction eau/roche: Li, Sr, Nd, Pb, B, O, H, Li, aire d'alimentation: O, H,	recharge: O, H, datation: ^3H , ^{14}C , ^{36}Cl , transfert: O, H, Sr, Nd, traçage: O, H, Sr, Nd,	agricole: N, Sr, B, C, Pb, domestique: B, Sr, industrielle: S, O, Pb, Cd, Zn, Cr...

Tableau 1 : Tableau montrant les différentes applications en géochimie isotopique.

Le but de cette étude est de donner une vision actuelle des recherches menées et valorisées par la communauté scientifique de l'utilisation de l'approche isotopique dans la caractérisation des polluants (organiques et métaux).

La **première approche** dans ce projet consiste en une investigation exhaustive de la bibliographie internationale et d'un benchmark via internet des approches couplées teneurs et isotopes sur une gamme de polluants inorganiques (métaux : antimoine, arsenic, cadmium, chrome, cobalt, cuivre, étain, manganèse, mercure, nickel, plomb, sélénium, tellure, thallium, vanadium et zinc) et organiques (COV, HAP, solvants chlorés, PCB, trichloréthylène, tetrachloroéthylène...). Dans cette approche, ont été étudiées les problématiques d'apports naturels et anthropiques avec en particulier la notion de terme source de polluants ; d'associations de polluants (comme les cortèges métalliques avec en particulier la signature isotopique dans les différentes études disponibles, signature dont le concept est proche de l'empreinte digitale, c'est le « fingerprinting » anglo-saxon). Une synthèse des différentes approches déjà mises en œuvre telles que outils isotopiques, appareillages, éléments chimiques et molécules constitue le livrable de cette approche ainsi que pour leur validité respectives et leur intérêt pour la surveillance de l'environnement.

La **seconde approche**, issue de la partie de synthèse bibliographique, discute des évolutions possibles des molécules et éléments chimiques entre la source et le milieu récepteur. Une attention toute particulière est portée sur la distinction des phénomènes post-émission de bio-dégradation des composés organiques qui constituent, notamment, un processus clé encore mal compris et mal quantifié. Les compositions isotopiques des composés organiques, généralement caractéristiques de leurs sources d'émission, permettent soit de tracer directement les sources, soit de caractériser les processus d'altération (volatilisation, dégradation, dilution, ...) qui modifient les compositions isotopiques originelles en termes d'intensité, vitesse, ... au travers des fractionnements isotopiques. Si ce fractionnement associé est alors suffisamment contraint, il est, au final, possible d'utiliser les isotopes comme traceurs de sources. Pour les métaux, on s'attachera à investiguer le lien entre la spéciation et la variation de la signature isotopique.

Issues des deux premières approches, la **troisième approche** présente une discussion argumentée sur des exemples d'utilisation pour les métaux et les composés organiques en s'appuyant sur des études récentes, parfois non encore publiées. Dans cette approche, on s'attache à mettre en avant les possibilités de ces outils en termes de traçage des molécules ou métaux dans la gestion ou l'investigation de sites pollués.

2. Etat de l'art des méthodes isotopiques : bref aperçu

La matière est constituée d'éléments chimiques tous bâtis sur le même modèle. L'atome est constitué d'un noyau composé de protons, chargés positivement, et de neutrons, électriquement neutres. Autour de ce noyau gravitent des électrons, particules chargées négativement. Chaque atome se distingue donc par son nombre de protons (ou d'électrons), également appelé numéro atomique Z, le nombre de neutrons N et le nombre de nucléons (protons + neutrons) A. Le nombre de protons est égal au nombre d'électrons, ce qui assure la neutralité de l'atome. L'ensemble des atomes dont le noyau possède le même couple (Z, A) est appelé un nucléide ; un élément chimique correspond à l'ensemble des atomes de même numéro atomique Z. La cohésion des nucléons dans les noyaux atomiques est assurée par les forces nucléaires (interaction forte) qui sont attractives, intenses, indépendantes de la charge électrique et de faible portée. Au sein du noyau atomique, ces forces nucléaires attractives l'emportent sur les forces coulombiennes répulsives qui existent entre les protons.

Le mot isotope, composé du grec isos "égal, le même" et topos "lieu, place", proprement "qui occupe la même place", fait référence à la classification de Mendeleïev (Figure 1) car pour un même élément chimique, il peut exister différents noyaux. En effet, 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. Les isotopes sont caractérisés par le nombre de nucléons (protons + neutrons) A. On différencie les isotopes d'un élément X par la notation AX avec par exemple, le noyau de l'atome d'hydrogène qui est constitué d'un proton pouvant à l'état naturel être accompagné de zéro, un ou deux neutron(s). L'hydrogène existe donc sous trois formes isotopiques 1H , 2H (appelé deutérium, noté D) et 3H (appelé tritium, noté T).

1 H 1.008																	2 He 4.00
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 23.00	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.90	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.71	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 98.91	44 Ru 101.07	45 Rh 102.90	46 Pd 106.40	47 Ag 107.90	48 Cd 112.40	49 In 114.80	50 Sn 118.70	51 Sb 121.80	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.30
55 Cs 132.90	56 Ba 137.30	57 La* 138.90	72 Hf 178.50	73 Ta 181.00	74 W 183.84	75 Re 186.20	76 Os 190.20	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 197.00	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.20	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac** (227)	104 Ku (258)	105 Ha (260)													
*Lanthanides		58 Ce 140.10	59 Pr 140.90	60 Nd 144.20	61 Pm (145)	62 Sm 150.40	63 Eu 152.00	64 Gd 157.30	65 Tb 158.90	66 Dy 162.50	67 Ho 164.90	68 Er 167.30	69 Tm 168.90	70 Yb 173.00	71 Lu 175.00		
**Actinides		90 Th 232.00	91 Pa 231.00	92 U 238.00	93 Np 237.00	94 Pu 239.10	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (258)		

Figure 1 : Classification des éléments chimiques dans le tableau de Mendeleïev. Les couleurs identifient les différentes systématiques isotopiques appliquées, en développement et en projet au BRGM.

Les propriétés chimiques des isotopes d'un même élément sont identiques car ces isotopes ont le même nombre d'électrons. Par contre selon la configuration du noyau (c'est-à-dire la valeur de A et le rapport Z/A) les noyaux atomiques peuvent être stables s'ils contiennent un nombre suffisant de neutrons pour compenser la forte concentration de charges positives issues des protons.

Classiquement, tous les noyaux connus peuvent être classés en fonction de leur nombre de charges N (nombre de neutrons présents dans un noyau) et de leur nombre de masse Z (nombre de protons). Dans cette représentation N en fonction de Z, tous les noyaux placés dans la même colonne de la classification de Mendeleïev sont tous les isotopes connus d'un même élément. Les noyaux stables se situent dans la partie de la représentation N en fonction de Z dite vallée de stabilité. La Figure 2 donne une illustration des répartitions des isotopes uniquement dans l'intervalle entre hydrogène et oxygène. La vallée de la stabilité est indiquée en noir et comprend les isotopes ^1H et ^2H , ^3He et ^4He , ^6Li et ^7Li , et ainsi de suite jusqu'à ^{16}O , ^{17}O et ^{18}O . On constate que pour $Z < 20$ la vallée de stabilité est située au voisinage de la droite $N = Z$; pour $Z > 20$, la vallée de stabilité est située au-dessous de cette droite. De facto, les noyaux avec des nombres identiques de protons et/ou de neutrons sont plus stables. Les modèles modernes issus de la physique quantique (dits en couche ou en carapace) faisant intervenir les niveaux d'énergie dans les noyaux permettent de définir la série de ce que l'on appelle les nombres magiques de $Z = 2, 8, 20, 28, 50$ et 82 et $N = 2, 8, 20, 28, 50, 82$ et 126 . Les noyaux atomiques d'un élément correspondant à ces nombres magiques ont une grande stabilité impliquant une représentation importante dans la nature.

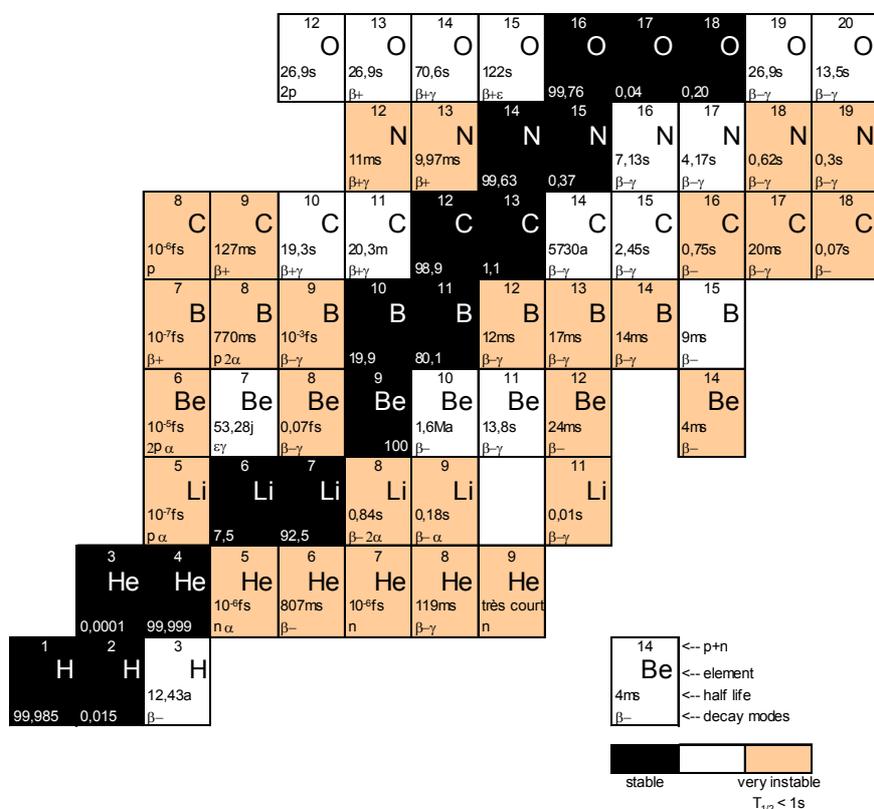


Figure 2 : Extrait de la table des nucléides, répartition des isotones, isobares et isotopes depuis l'hydrogène jusqu'à l'oxygène.

En dehors de la vallée de stabilité, les noyaux sont dit instables et correspondent aux noyaux qui ont un excès ou un défaut de neutrons par rapport aux isotopes stables de même nombre de charge. Au-delà de la valeur de $Z > 83$, les noyaux ne sont pas stables et sont dits radioactifs. Chaque noyau radioactif (noyau père) va se transformer en noyau stable (noyau fils) en une ou plusieurs désintégration(s) spontanée(s) en émettant une particule (α ou β) et généralement un rayonnement γ . Au cours de ce processus, il y aura une émission de particules qui pourra être accompagnée de rayonnements électromagnétiques. Ce phénomène porte le nom de radioactivité.

Les noyaux instables se divisent en 3 catégories selon la place qu'ils occupent par rapport à la vallée de la stabilité. Les noyaux placés en bout de la vallée de la stabilité sont les plus lourds. Ils atteignent la stabilité en émettant des particules α . Les noyaux placés au-dessus et au-dessous de la vallée de la stabilité sont radioactifs β^- . Chaque nucléide radioactif est caractérisé par la probabilité de désintégration d'un noyau par unité de temps. Signalons enfin que deux éléments qui possèdent le même nombre de nucléons sont des isobares (Z différents, A identiques), par exemple le Carbone 14 et l'Azote 14 et que des éléments qui ont le même nombre de neutrons sont dits isotones (Z différents, A différents, N identiques), par exemple le Carbone 13 et l'Azote 14.

Etude démographique	Etude géochimique
<p>Population = nombre d'individus</p> 	<p>Analyse élémentaire = concentration de l'élément ($\mu\text{g/L}$, mmol/L, ppm ...)</p> 
<p>Analyse détaillée</p> <p>ratio homme/femme</p>  <p>âge des individus</p> 	<p>Analyse isotopique</p> <p>rappart isotopique ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)</p>  <p>datation (géochronologie)</p> 

Figure 3 : Analogie entre une étude démographique et une étude géochimique

L'analogie intéressante qui peut être faite ici pour expliquer le niveau d'information supplémentaire obtenu par l'analyse isotopique par rapport à l'analyse élémentaire est décrite ci-après (Figure 3). En faisant le parallèle entre une étude géochimique et une étude démographique, l'analyse élémentaire

(mesure de la concentration d'un élément) s'apparente à compter le nombre d'individus dans une population. Alors que la mesure isotopique consiste à faire le rapport des individus selon leur sexe (rapport isotopique) ou selon leur âge (datation en géochronologie).

Une autre analogie peut être faite afin de bien distinguer la notion de composition isotopique par rapport à la notion de concentration élémentaire, et le niveau d'information apporté par l'une par rapport à l'autre. En faisant un parallèle avec les cheveux (Figure 4), l'analyse élémentaire (mesure de la concentration d'un élément) réfère à la notion de quantité, ici à la quantité de cheveux ou à leur longueur. Alors que la composition isotopique permet d'accéder à la notion de source ou d'origine en permettant ici d'identifier la couleur des cheveux. Certaines systématiques isotopiques permettent aussi de tracer des processus tels que les fractionnements isotopiques. Dans cet exemple, si on identifie des cheveux blonds, on peut savoir s'il s'agit d'un blond naturel (traçage de la source/origine) ou d'un blond qui est issu d'une décoloration (traçage d'un processus). Enfin certains isotopes permettent d'accéder à la notion d'âge, ici en regardant la proportion de cheveux blancs par rapport aux cheveux bruns.

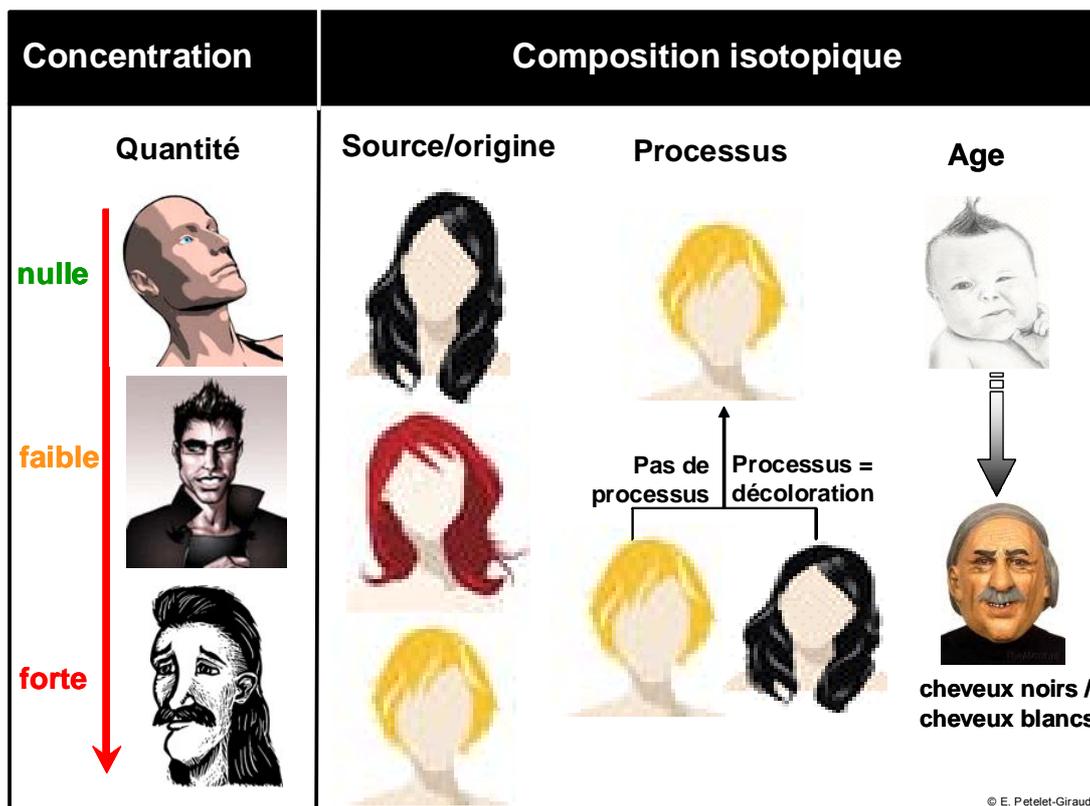


Figure 4 ; Illustration pour différencier la notion de concentration élémentaire et de composition isotopique.

2.1. Les isotopes d'éléments stables

La distribution des éléments et leurs proportions isotopiques sont liées à la stabilité de leur configuration nucléaire. Les configurations à Z et N pairs sont plus stables que les autres types de configuration et les noyaux contenant les nombres magiques le sont tout particulièrement. Ainsi, pour

l'oxygène, élément caractérisé par le nombre magique $Z = 8$, les abondances des isotopes montrent une dominance de l'isotope ^{16}O (99.762%), suivi du ^{18}O (0.200%) puis du ^{17}O (0.038%). Les autres isotopes de l'oxygène qui ont pu être mis en évidence sont instables avec des durées de vie de quelques secondes (cf. Figure 2).

Pour les éléments dits stables, les différences de masses des isotopes d'un même élément amènent l'existence de propriétés physico-chimiques légèrement variables (volume molaire, vitesse de réaction, constante d'équilibre...). A ces différences de propriétés correspondent des comportements et des lois de répartition des isotopes différentes au cours des réactions chimiques. La principale est celle du fractionnement isotopique. Au cours d'une réaction faisant intervenir un élément chimique avec des isotopes en proportion différente, cette réaction privilégie un isotope de cet élément avec un facteur de fractionnement α , défini comme étant le ratio du rapport des isotopes lourds (I_L) sur les isotopes légers (I_l) de la phase A par rapport à celui de la phase B selon :

$$\alpha_{A-B} = (I_L/I_l)_A / (I_L/I_l)_B$$

Le fractionnement isotopique peut être dit à l'équilibre, représentant les échanges isotopiques associés à une réaction à l'équilibre. Il peut aussi être associé à un processus unidirectionnel irréversible ; on parle alors de fractionnement isotopique cinétique, dû à la différence d'énergie entre les molécules impliquant des isotopes différents. Tout processus métabolique met en jeu ce type de fractionnement où les isotopes les plus légers sont plus facilement mobilisés. Cet enrichissement ou fractionnement isotopique (cinétique) 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 (I_L/I_l) du substrat restant, R_0 désigne le rapport isotopique initiale, c_t/c_0 désigne le ratio entre la concentration de substrat au début (c_0) et à la fin (c_t), et α représente le facteur de fractionnement.

Ainsi, la photosynthèse fixe préférentiellement le ^{12}C par rapport au ^{13}C . Le fractionnement peut également être lié à un changement d'état. C'est le cas du cycle de l'eau, où dû au fait que les réactions impliquant les isotopes légers sont en général plus rapides que celle impliquant les isotopes lourds, les phases gazeuses sont toujours plus « légères » que les phases condensées (liquide). Par exemple lors de l'évaporation, la vapeur est proportionnellement plus riche en H_2^{16}O par rapport à H_2^{18}O (la condensation montre l'inverse) ce qui s'exprime par le facteur de fractionnement α selon :

$$\alpha_{\text{liq-vap}} = (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{liq}} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{vap}}$$

Il faut cependant noter qu'il est généralement admis qu'au-delà de $Z \approx 20$, ces fractionnements sont difficilement identifiables et mesurables, dans l'état actuel des techniques analytiques. Car les variations des abondances isotopiques naturelles sont faibles, elles ne dépassent que rarement quelques millièmes. Les compositions isotopiques sont donc exprimées par la notation relative "delta" qui compare la teneur en isotopes de l'échantillon à celle contenue dans un standard (variations en ‰) :

$$\delta I_L = (R_{\text{échantillon}} / R_{\text{standard}} - 1) \times 1000$$

On ne mesure pas les abondances absolues mais les enrichissements ou appauvrissements par rapport à une référence internationale.

2.2. Les isotopes d'éléments instables

Les isotopes se désintégrant par radioactivité s'appellent des isotopes radioactifs ou isotopes pères et ils génèrent des isotopes dits radiogéniques ou isotopes fils. Pour les isotopes « radioactifs-radiogéniques », la désintégration radioactive de l'élément père réalise un fractionnement isotopique mais avec deux atomes différents. La vitesse de désintégration d'un isotope père P en isotope fils F est proportionnelle à la quantité d'isotope père selon :

$$dP/dt = -\lambda P$$

où λ est la constante de désintégration qui représente la vitesse de ce processus et dépend de l'isotope considéré. On obtient :

$$P = P_0 \exp(-\lambda t)$$

où P_0 est la quantité d'isotope père au temps $t=0$ qui diminue exponentiellement au cours du temps. Ceci permet de définir la période de demi-vie ($T_{1/2}$ en années) qui correspond au temps au bout duquel la quantité initiale d'élément père a été divisée par deux et s'exprime par :

$$T_{1/2} = \ln(2)/\lambda$$

La quantité F d'isotope fils observée au temps t est égale à la quantité d'isotopes initiale F_0 présente à l'état initial $t=0$, augmentée de la quantité d'isotopes radiogéniques créée par désintégration de l'isotope père en un temps t. Ceci s'exprime selon :

$$F = F_0 + P [\exp(\lambda t) - 1]$$

La mesure des compositions isotopiques donne les proportions entre les isotopes et la notation en " rapport isotopique " se fait avec au numérateur l'isotope radiogénique ou radioactif, et au dénominateur un isotope non radioactif et non radiogénique du fils, F_s . On obtient alors :

$$F/F_s = (F/F_s)_0 + (P/F) \exp[\lambda t - 1]$$

Cette équation est la base des applications des systèmes isotopiques à la géochronologie (datation des roches comme les systèmes Rb-Sr, Sm-Nd, U-Pb...).

2.3. Les moyens de mesure des isotopes

Les isotopes d'un élément chimique sont mesurés par un spectromètre de masse qui produit des ions dans une source sous vide à partir d'un échantillon. Ces ions sont séparés selon leur rapport masse/charge par une combinaison de champs électromagnétiques incluant une accélération par un champ électrique et une séparation en masse par un champ magnétique. Ils sont enfin détectés et exprimés en fonction de leur abondance relative.

Dans la spectrométrie de masse appliquée aux systématiques isotopiques pour nos études, trois grands types sont utilisés :

- les spectromètres de masse à source « gazeuse » illustré sur la Figure 5 (classiquement appelés *IRMS* pour Isotope Ratio Mass Spectrometer),
- les spectromètres de masse à source « solide » illustré sur la Figure 6 (classiquement appelés *TIMS* pour Thermo-Ionisation Mass Spectrometer)
- et les spectromètres de masse à plasma à couplage inductif et multicollection ICP-MS-MC, illustré sur la Figure 7.

Les IRMS permettent de déterminer des rapports isotopiques en utilisant la technique hors ligne (c'est-à-dire préparation des échantillons sur une ligne séparée afin de les transformer en gaz), à double injection (pour mesurer en alternance l'échantillon inconnu et un échantillon de référence). De manière identique, le CF-IRMS (Continuous Flow Isotope Ratio Mass Spectrometer) utilise la technique en ligne à débit continu (et système de combustion en ligne), pour la mesure de rapports isotopiques. Le couplage de l'analyse isotopique en flux continu avec a) des méthodes de séparation chromatographique (GC-IRMS ou LC-IRMS), b) des analyseurs élémentaires (EA-IRMS) ou c) des systèmes de Gasbench (GB-IRMS) peut se porter sur un champ des applications vaste (Asche et al., 2003; Benson et al., 2006). Les méthodes d'analyse par dual inlet-IRMS, EA-IRMS, Gasbench ou TIMS permettent une analyse de la composition isotopique de la totalité de la matière présente (« bulk isotope analysis »). Il faut donc s'assurer que le produit organique à analyser dans l'échantillon est pratiquement pur (ceci se fait au travers de la phase de préparation des échantillons). Pour une analyse des rapports isotopiques d'un produit spécifique présent dans un mélange (« compound-specific isotope analysis – CSIA »), il faut utiliser une méthode de séparation chromatographique placée en amont du spectromètre de masse, que ce soit de la chromatographie en phase gazeuse (GC) ou en phase liquide (LC), suivie d'une transformation du produit séparé dans un gaz analysable par IRMS. La mesure des rapports isotopiques de composés spécifiques (CSIA des polluants organiques) est présentée dans le chapitre 4. Les caractéristiques analytiques ainsi que les performances de l'appareillage GC-IRMS sont indiqués dans le Tableau 2.

Isotopes	Sample gas	Interface type	Reference standard (name) ^{a)}	Isotope ratio of standard ^{a)}	Theoretical sensitivity (nmol) ^{b)}	Typical precision (‰) ^{c)}	Typical sensitivity (nmol) ^{d)}	First commercial GC-IRMS instrument
² H/ ¹ H	H ₂	Pyrolysis	Water (VSMOW)	0.00015576	21	2-5	10-50	1998
¹³ C/ ¹² C	CO ₂	Combustion	Carbonate (VPDB)	0.011224	0.024	0.1-0.3	0.1-5	1988
¹⁵ N/ ¹⁴ N	N ₂	Combustion/ reduction	Air (AIR)	0.003663	0.11	0.3-0.7	1-10	1992
¹⁸ O/ ¹⁶ O	CO	Pyrolysis	Water (VSMOW)	0.0020052	0.19	0.3-0.6	4-14	1996
³⁴ S/ ³² S	SO ₂	NA ^{e)}	Troilite ^{f)} (VCDT)	0.04416	0.0048	NA	NA	NA
³⁷ Cl/ ³⁵ Cl	CH ₃ Cl ^{g)}	NA	Chloride (SMOC)	0.3196	0.00066	NA	NA	NA

Tableau 2 : Eléments analysables en flux-continu et les caractéristiques analytiques pour le couplage GC-IRMS (Sessions, 2006).

La technique TIMS (Thermo-ionisation Mass Spectrometry) met en jeu la thermo-ionisation d'un élément dans une source dite « solide » sous vide à des températures supérieures à 1000°C. L'échantillon est déposé sous forme de gouttes sur des filaments de rhénium, tungstène ou tantale, l'évaporation de la solution laisse un sel sur le filament. Ce filament est chauffé jusqu'à une température suffisante pour que le sel soit évaporé et ionisé.

Les ICP-MS-MC utilisent le plasma des ICP-MS pour la vaporisation des échantillons couplée avec la technique de spectrométrie de masse à multi-collection pour la séparation des isotopes. L'échantillon sous forme de solution est envoyé dans la source du spectromètre où elle est vaporisée et ionisée par un plasma, gaz partiellement ionisé sous l'influence d'une forte différence de potentiel. Cette méthode, par rapport à la technique TIMS, a l'avantage de créer un très bon taux d'ionisation pour un grand

nombre d'éléments. Dans les techniques ICP-MS-MC et TIMS, la chimie préparatoire, nécessaire pour isoler l'élément chimique dont on veut analyser les isotopes, se déroule dans des salles blanches en surpression, avec des réactifs purifiés permettant une très faible contamination lors des phases de préparation des échantillons.



Figure 5 : Vue d'un spectromètre de masse à source « gazeuse » IRMS



Figure 6 : Vue d'un spectromètre de masse à source « solide » TIMS



Figure 7 : Vue d'un spectromètre de masse à plasma à couplage inductif et multicollecion ICP-MS-MC Neptune

2.4. La notion de mélange avec les traceurs isotopiques

Connaissant la signature chimique des eaux de deux réservoirs et les proportions de mélange, il est possible de calculer la signature des eaux résultant de ce mélange. A l'inverse, il est donc possible de calculer des proportions de mélange connaissant les signatures des deux termes initiaux du mélange et de la résultante de celui-ci.

Ces calculs sont possibles à partir des teneurs seules mais aussi en incluant les signatures isotopiques.

Ainsi, avec les seules concentrations, un mélange dont on connaît les teneurs des deux termes et la proportion de mélange s'exprimera :

$$[X]_{mél} = f[X]_1 + (1-f)[X]_2$$

avec $[X]_{mél, 1 \text{ et } 2}$: concentration de l'élément X dans le mélange et les deux termes initiaux 1 et 2,
f : proportion du terme 1 dans le mélange

Pour un calcul de mélange impliquant les rapports isotopiques d'un élément dissous (le strontium dans cet exemple), le mélange binaire s'exprimera :

$$\left({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} \right)_{mél} = \frac{\left(f * \left({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} \right)_1 * [Sr]_1 \right) + \left((1-f) * \left({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} \right)_2 * [Sr]_2 \right)}{[Sr]_{mél}}$$

avec $\left({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} \right)_{mél, 1 \text{ et } 2}$: composition isotopique du Sr du mélange et des deux termes initiaux 1 et 2,
 $[X]_{mél, 1 \text{ et } 2}$: concentration de l'élément X dans le mélange et les deux termes initiaux,
f : proportion du terme 1 dans le mélange.

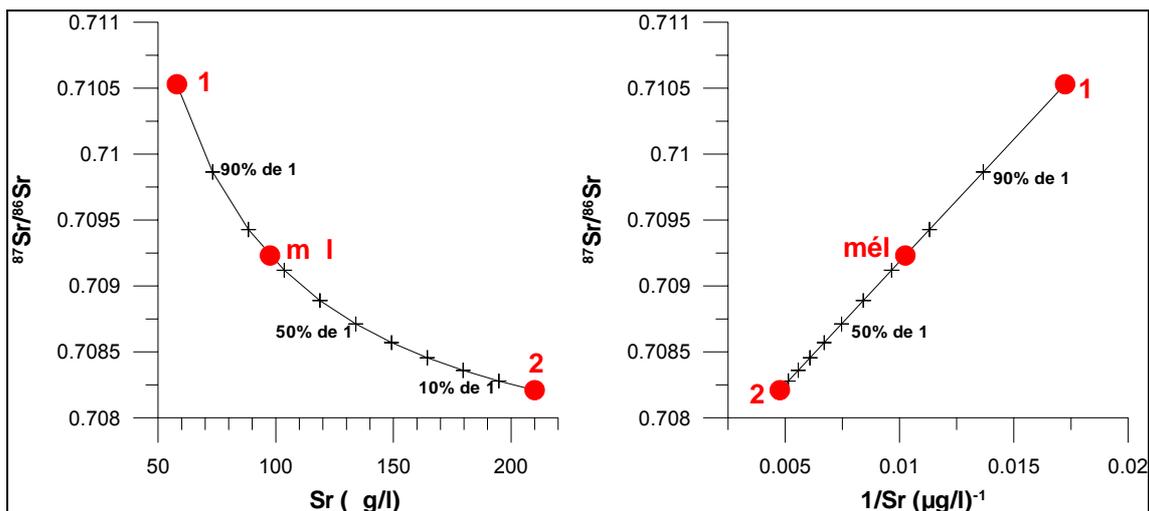


Figure 8 : Représentations graphiques d'un mélange binaire avec des isotopes du Sr

La Figure 8 représente un mélange à deux composants dans un diagramme $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fonction de la teneur en Sr (à gauche), la courbe de mélange entre les composants 1 et 2 est une hyperbole. Le graphique de droite reporte $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fonction de l'inverse de la concentration, l'hyperbole de mélange devient alors une droite beaucoup plus facile à identifier et à visualiser. Ce genre de représentation est ainsi couramment utilisé lorsqu'on cherche à mettre en évidence des mélanges. Illustrée ici pour le strontium, cette méthode est applicable aux systématiques isotopiques des éléments dissous comme par exemple le plomb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $1/[\text{Pb}]$ par exemple), l'uranium ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ vs. $1/[\text{U}]$).

Les mélanges entre deux ou plusieurs composants peuvent être discriminés de façon très performante par l'utilisation conjointe de 2 systèmes isotopiques. Dans le cas d'un mélange simple entre deux composants C1 et C2, pour lesquels on connaît les rapports isotopiques R_A et R_B des éléments A et B, un mélange M entre C1 et C2 suit dans un diagramme X-Y (abscisse – ordonnée) une courbe de mélange dont la forme dépend de R_A et R_B et des rapports A/B_{C1} et A/B_{C2} des concentrations en éléments A et B de C1 et C2.

3. Investigation exhaustive de la bibliographie internationale de polluants inorganiques (métaux)

3.1 Système isotopique Antimoine

3.1.2 Méthodologie

Sb est un métalloïde du groupe "p", de numéro atomique 51, constitué de 2 isotopes (121 et 123, Figure 9). Sa masse atomique moyenne est de 121.76 g/mol et sa température d'ébullition est de 1587°C. Il se rencontre dans la nature sous les états d'oxydation -3, 0, +3 et +5 et possède des propriétés physico-chimiques proches de l'arsenic. La réduction de Sb^V en Sb^{III} peut induire un fractionnement assez important (0.5‰ par u.m.a.), l'isotope léger étant préférentiellement mobilisé (Rouxel et al., 2003).

Rouxel et al. (2003) ont mesuré Sb par MC-ICP-MS avec une génération d'hydrure, comme pour Se (voir cet élément). Le standard interne est une solution mono élémentaire Spex®. Les résultats ont été reportés par rapport à ce standard en unités ε.

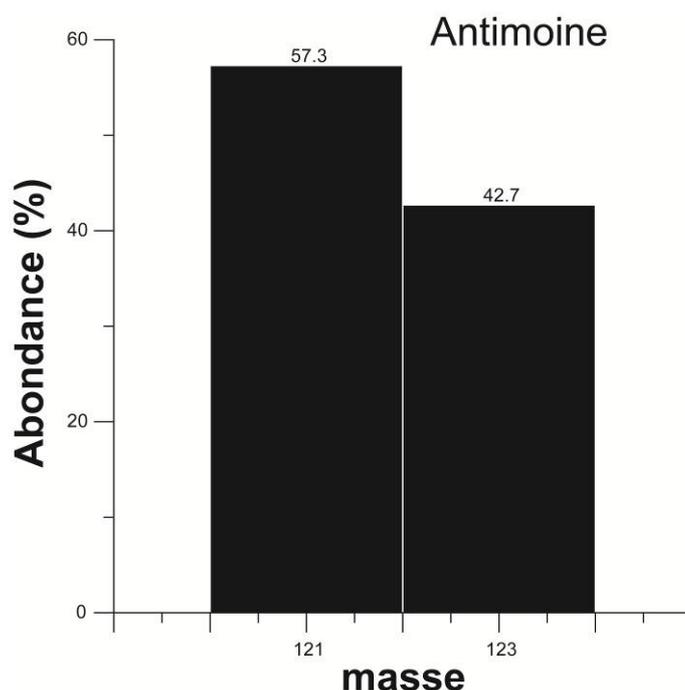


Figure 9 : Abondances isotopiques de l'antimoine.

3.1.3 Bibliographie et milieu

A l'heure actuelle, une seule étude sur les isotopes de Sb semble disponible dans la littérature. Il s'agit d'un aperçu préliminaire sur ce que serait la systématique isotopique de Sb dans les systèmes naturels (Rouxel et al., 2003). Les différents matériaux terrestres ont des compositions assez

constantes, sauf les sulfures hydrothermaux pour lesquels la gamme de variation atteint 1‰ par u.m.a..

3.2 Système isotopique Arsenic

L'arsenic a un seul isotope de masse 75 et ne peut donc servir pour des mesures isotopiques.

3.3 Système isotopique Cadmium

3.3.2 Méthodologie

Cd est un métal de transition (du groupe "d"), de numéro atomique 48. Il est situé en-dessous de Zn dans le tableau périodique, ce qui lui confère des propriétés proches. Il est constitué de 8 isotopes (106, 108, 110, 111, 112, 113, 114 et 116, Figure 10), sa masse atomique moyenne est de 112.41 g/mol. Sa température d'ébullition est assez basse (767°C) et son degré d'oxydation est stable dans la nature (+2).

Certaines météorites (les chondrites, Rosman et al., 1980a; b; Rosman et De Laeter, 1988; Wombacher et al., 2008) et matériaux lunaires (Sands et al., 2001; Schediwy et al., 2006; Wombacher et al., 2008) présentent des fractionnements très importants résultant de processus n'existant pas ou plus à l'heure actuelle sur notre planète. Si les chondrites peuvent présenter des enrichissements soit en isotopes légers, soit en isotopes lourds, les sols lunaires apparaissent systématiquement enrichis en "lourds".

A l'heure actuelle, des fractionnements isotopiques de Cd de faible amplitude (fractionnements relatifs vers les isotopes légers de l'ordre de 0.1 ‰ par unité de masse) et de nature cinétique ont été mis en évidence en milieu marin, lors du piégeage par le phytoplancton du Cd dissous (Ripperger et Rehkämper, 2007; Schmitt et al., 2009), conduisant à un enrichissement de l'eau de mer en isotopes lourds. En outre, trois études ont montré que les processus d'évaporation peuvent générer des fractionnements isotopiques. Les deux premières ont mis en évidence de faibles fractionnements dans des cas "réels" mettant en jeu des processus anthropiques. Des fractionnements de nature cinétique de l'ordre de ou supérieurs à 0.1‰ par unité de masse peuvent se produire lors des processus d'incinération d'ordures (Cloquet, 2005), les cendres étant enrichies en isotopes lourds. Cloquet et al. (2006), puis récemment Shiel et al. (2010) ont de plus montré que le raffinage de minerais pouvait générer des fractionnements du même ordre et même un peu plus significatifs (0.2 ‰ par u.m.a. environ), les isotopes légers étant préférentiellement évaporés. Enfin, une étude expérimentale en laboratoire (Wombacher et al., 2004) a montré des fractionnements beaucoup plus importants, parfois supérieurs à 1 ‰ par u.m.a., toujours avec un enrichissement du résidu en isotopes lourds, mais cette fois-ci avec une composante non-cinétique lors de l'évaporation de Cd.

Enfin, de faibles fractionnements (0.15 – 0.2 ‰ par u.m.a.) ont été également observés lors des phénomènes de dissolution-précipitation, en contexte expérimental (Wombacher et al., 2003) ainsi que dans la nature (Schmitt et al., 2009). Si dans le premier cas (aragonite), le processus de précipitation conduit à un enrichissement en isotopes légers, dans le second les minéraux précipités

(sulfures hydrothermaux) peuvent aussi bien être enrichis en isotopes légers ou lourds, du fait de la plus grande complexité des processus naturels de précipitation / redissolution.

Cd a été depuis longtemps mesuré par TIMS, d'abord en évaporation totale (Rosman et De Laeter, 1975), puis avec le recours à un double-spike (Rosman et al., 1980b; Schediwiy et al., 2006; Schmitt et al., 2009). L'analyse au TIMS se fait selon une technique similaire à celle universellement utilisée pour Pb (Cameron et al., 1969). Cependant, Manhès et Göpel (2003) ont noté que les isotopes de masse impaire pouvaient être affectés par des effets de fractionnements anormaux, pouvant être très importants, résultant d'interactions physiques au niveau atomique probablement liées à l'emploi du silicagel (Cameron et al., 1969).

Depuis une décennie, la technique la plus communément employée est l'ICP-MS-MC. Afin de corriger la discrimination de masse instrumentale, certains laboratoires utilisent la simple intercalation de standards (Cloquet, 2005), d'autres la normalisation externe à Ag (Wombacher et al., 2003), d'autres enfin utilisent la technique du double-spike (Ripperger et Rehkämper, 2007). Il n'y a pas encore de consensus entre les équipes de recherche concernant la manière de reporter les compositions isotopiques de Cd. Le rapport le plus utilisé est $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$, Sa déviation par rapport au standard de Cd universellement accepté (standard "Münster") est reportée soit en notation δ (comme pour les isotopes stables, en pour mille), soit en notation ε (en pour dix mille, comme pour exprimer les variations isotopiques du néodyme).

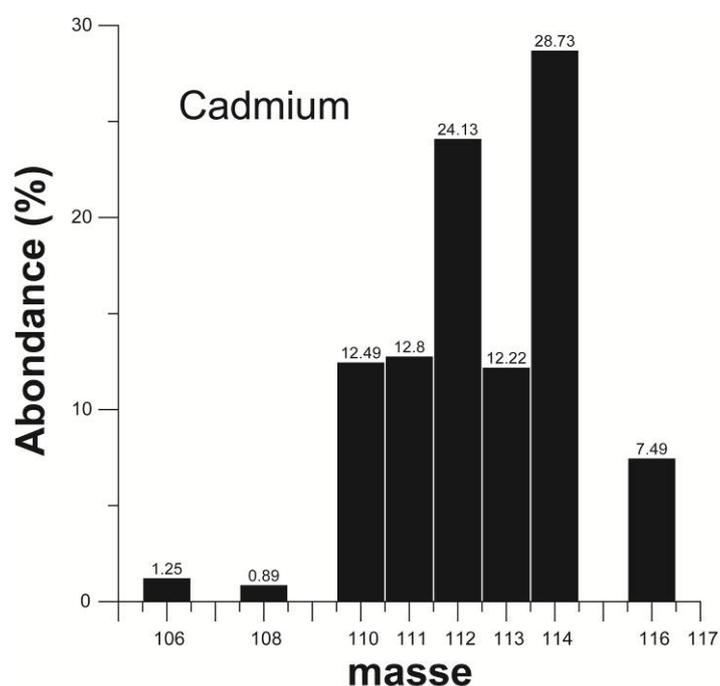


Figure 10 : Abondances isotopiques du cadmium.

3.3.3 Bibliographie et milieu

Les études portant sur les compositions isotopiques de Cd dans les matériaux terrestres ont jusqu'à présent montré peu ou pas de variations entre les grands réservoirs géochimiques terrestres
Etude RECORD n°09-0138/1A

(Wombacher et al., 2003; Cloquet et al., 2005; Schmitt et al., 2009). A l'heure actuelle, les isotopes de Cd semblent être des traceurs potentiels des cycles biogéochimiques marins en liaison avec les changements environnementaux globaux comme les circulations océaniques (Lacan et al., 2006; Ripperger et Rehkämper, 2007, Schmitt et al., 2009). Les isotopes de Cd peuvent aussi être des traceurs des activités anthropiques mettant en jeu des processus d'évaporation / condensation ou pouvant être considérés comme similaires, tels que l'incinération d'ordures ménagères ou le raffinage de minerais (Cloquet, 2005; Cloquet et al., 2006; Shiel et al., 2010).

3.4 Système isotopique Chrome

3.4.2 Méthodologie

Le chrome possède quatre isotopes de masses 50, 52, 53 et 54 dont les abondances naturelles sont respectivement de 4.35%, 83.79%, 9.50% et 2.37% (Figure 11). En géochimie, le chrome est un élément compatible, c'est-à-dire qu'il se trouve enrichi dans le manteau terrestre lors des processus de fusion et cristallisation (formation de la croûte terrestre). Les roches du manteau (ultramafiques) peuvent contenir jusqu'à 1000 µg/g de chrome alors que les granites (roches crustales) présentent des teneurs proches de 20 µg/g en moyenne.

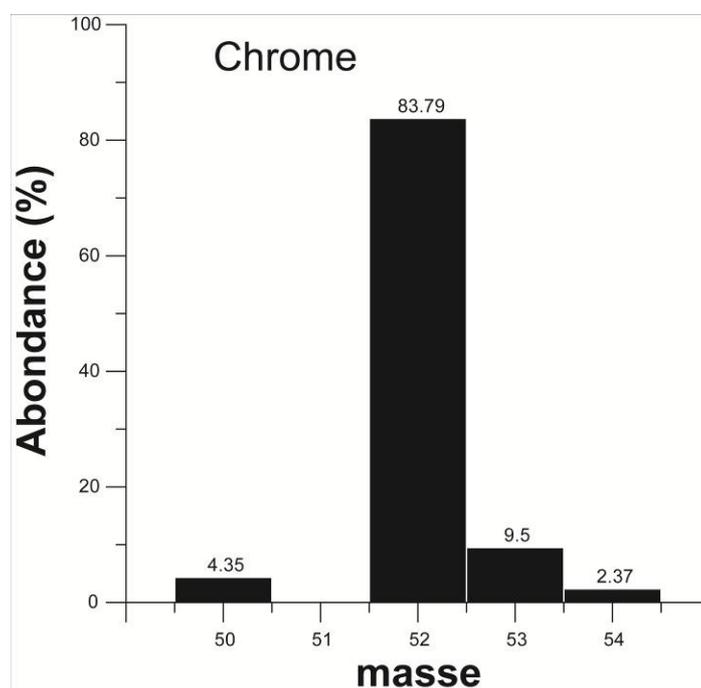


Figure 11 : Abondances isotopiques du chrome.

Le chrome est un élément potentiellement polluant des eaux de surface et des eaux souterraines. Le chrome possède deux degrés d'oxydation en solution : Cr^{III} et Cr^{VI} . Le chrome hexavalent (Cr^{VI}) est un anion, soluble à pH > 5 et donc mobile. Le Cr^{VI} représente l'espèce toxique car cancérigène à forte dose pour l'organisme. Par opposition, le chrome trivalent (Cr^{III}) est un cation, insoluble à pH > 5 et ne présente pas de danger majeur pour l'organisme.

La systématique isotopique du chrome est donc basée sur le couplage entre la spéciation du chrome en solution ($\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{VI}}$) et la mesure de sa composition isotopique.

En effet, il a été montré que les mécanismes de réduction ($\text{Cr}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{III}}$) engendrent des fractionnements isotopiques (Ellis et al. 2002, Johnson and Bullen 2004). Or ces fractionnements isotopiques sont très faibles (6‰ sur le rapport $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$, Figure 12 qui reporte les variations isotopiques du chrome en notation delta, c'est à dire normalisée par rapport au standard SRM 979).

Ainsi pour être capable de caractériser les processus de réduction du chrome en solution (processus naturel qui permet la dépollution d'une eau) par rapport à une éventuelle source de contamination anthropique (phénomène de mélange), la précision sur la mesure du rapport isotopique $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ doit être de l'ordre de 0.5‰, car les niveaux de fractionnements engendrés lors des processus d'oxydo-réduction entre les isotopes 53 et 52 du chrome en solution sont faibles, de 3 à 6‰ tout au plus (Ellis et al. 2002).

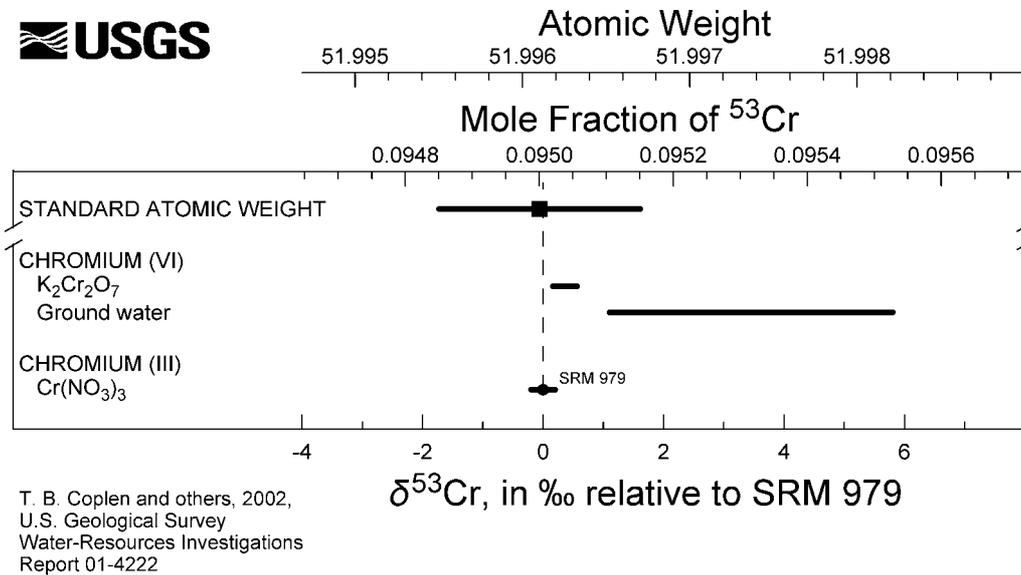


Figure 12 : Compositions isotopiques $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ du chrome exprimée en notation delta (Coplen et al. 2002).

La mesure s'effectue sur des solutions contenant 1 µg de Cr après purification/séparation de la matrice sur colonne échangeuse d'ions. La mesure isotopique des isotopes du chrome se fait par spectrométrie de masse à source plasma et multi-collection (MC-ICP-MS). Les interférences sont résolues en utilisant la haute résolution, qui permet de déconvoluer le spectre des isotopes du chrome de celui des éléments interférents (cf. Figure 13).

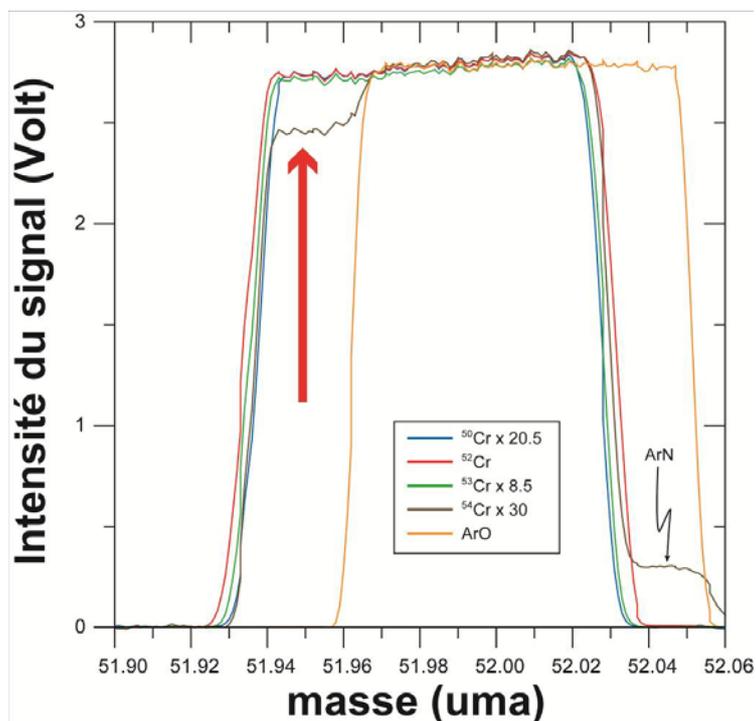


Figure 13 : Spectre de masse (u.m.a. : unité de masse atomique) pour les isotopes du chrome (50, 52, 53 et 54). Le mode d'analyse en haute résolution nous permet de nous affranchir des interférences isobariques (ArO et ArN), en mesurant les signaux en multicollection sur le flanc du pic, comme le montre la flèche rouge sur la figure.

La correction du biais de masse instrumental peut être réalisée soit par standard-bracketing en alternant successivement standard (SRM 979) et échantillon lors d'une séquence d'analyse, soit à l'aide de la technique de double-spike (traceur artificiel enrichi en isotopes 50 et 54).

On peut noter également la technique décrite dans l'article de Halicz et al. (2008) pour laquelle la mesure précise des isotopes du chrome se fait par MC-ICP-MS et utilisation de double-spike.

3.4.3 Bibliographie et milieu

Les fractionnements isotopiques liés à la réduction du Cr^{VI} au Cr^{III} laissent à penser que les isotopes de Cr peuvent être un outil permettant la distinction du chrome d'origine anthropique du chrome d'origine naturelle.

Par exemple, il a été montré que pour un site contaminé en Californie (Izbicki et al., 2008), les concentrations en Cr^{VI} d'origine naturelle peuvent atteindre 50 $\mu\text{g/L}$ dans les eaux alors que les teneurs les plus fortes liées à la contamination sont 100 fois plus importantes (5 mg/L). L'étude couplée de la spéciation du chrome et de sa composition isotopique (Izbicki et al., 2008) en appliquant un modèle simple de fractionnement isotopique (suivant une loi de Rayleigh) pour la réduction du chrome en solution montre que cette réduction du Cr^{VI} en Cr^{III} doit s'accompagner d'une variation isotopique d'environ 16‰ dans les eaux. Or les analyses isotopiques de ces eaux montrent une variation seulement de 4.5‰ sur le rapport $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$. Ainsi l'approche couplée spéciation-isotopes du Cr tend à montrer que les eaux en aval du site contaminé devraient avoir des rapports isotopiques plus élevés qu'elles ne sont en réalité.

Plus récemment, des analyses complémentaires (Bullen, comm. pers.) aux travaux de Izbicki et al. (2008) ont montré que pour ce site en Californie la plupart des eaux souterraines en aval de l'aquifère contaminé possèdent des teneurs en Cr et des compositions isotopiques qui sont en fait semblables aux eaux dites « non contaminées ». Ce résultat montre que les processus hydrologiques tels que le mélange avec les eaux souterraines ou la diffusion peuvent être en fait la cause de la diminution de la teneur en eau dans les eaux même si le chrome possède initialement une origine anthropique. La conclusion majeure de cette étude a permis in fine de montrer que le chrome présent en aval d'un site contaminé peut être d'origine naturelle même si les teneurs sont élevées.

3.5 Système isotopique Cobalt

Le cobalt a un seul isotope de masse 59 et ne peut donc servir pour des mesures isotopiques.

3.6 Système isotopique Cuivre

3.6.2 Méthodologie

Cu est un métal de transition (du groupe "d"), de numéro atomique 29. Il est situé à gauche de Zn dans le tableau périodique et est constitué de 2 isotopes (63 et 65, Figure 14). Sa masse atomique moyenne est de 63.55 g/mol et sa température d'ébullition est de 2562°C. Il se rencontre dans la nature sous les états d'oxydation +1 et +2. Les isotopes du cuivre sont mesurés par MC ICP-MS (Maréchal et al., 1999, Zhu et al., 2000, 2002, Ruiz et al., 2002).

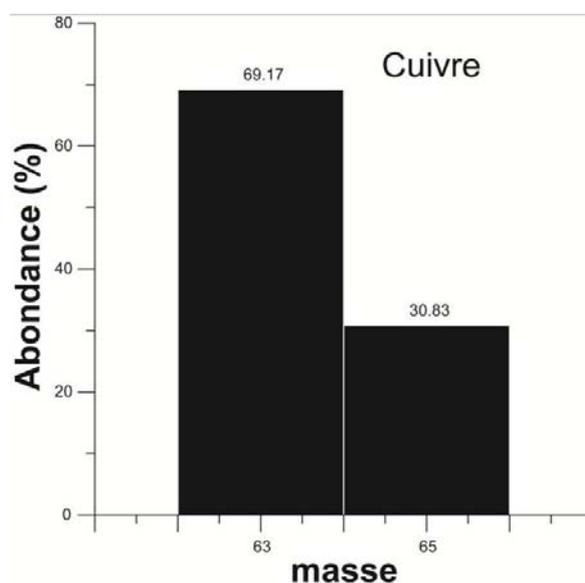


Figure 14 : Abondances isotopiques du cuivre.

La gamme de variation des compositions isotopiques de Cu dans les matériaux terrestres d'origine naturelle et/ou anthropique est très importante, estimée actuellement à 13.5‰ par a.m.u. (Mathur et al., 2009).

Les processus de haute température n'induisent que peu de fractionnements isotopiques dans le cas des processus magmatiques (Li et al., 2009). De même, les isotopes de Cu ne fractionnent que peu ou pas lors des processus hydrothermaux de haute température (Mason et al. 2005, Markl et al 2006, Mathur et al 2009).

Par contre, les fractionnements abiotiques à basse température peuvent être importants (Zhu et al., 2000 ; 2002), selon des processus d'oxydo-réduction. Ainsi, Ehrlich et al. (2004) ont montré que la réduction de Cu^{II} en Cu^{I} entraînait un enrichissement en léger dans l'espèce réduite, de l'ordre de 1.5‰ par u.m.a. à température ambiante, ce fractionnement diminuant lorsque la température augmente. Ceci a été confirmé en 2007 par une étude d'Asael et al., qui donnent un fractionnement proche de 1.3‰ par u.m.a.. Plus récemment, Asael et al. (2009) ont étudié les fractionnements isotopiques en fonction du pH, du Eh et de la température. Il semble que la précipitation en conditions relativement oxydantes induise un enrichissement en isotope léger, alors que c'est l'inverse pour des Eh plus réducteurs. Néanmoins, il faut noter que ni le pH ni la température n'étaient constants d'un cas à l'autre.

Les minéraux hydrothermaux de basse température peuvent être enrichis en isotope lourd, jusqu'à 0.8‰ par u.m.a. (Li et al., 2009). Les minéraux supergènes oxydés évoluent vers des compositions plus « lourdes » (Larson et al., 2003 ; Markl et al., 2006 ; Mathur et al., 2009), tandis que les minéraux reliques sont enrichis en isotope léger (Markl et al., 2006), l'écart pouvant dépasser 1.5‰ par u.m.a..

Les processus subséquents, et parfois complexes, de dissolution / reprécipitation affectant des espèces minérales déjà enrichies et / ou appauvries peuvent entraîner des fractionnements très importants (Mason et al., 2005 ; Mathur et al., 2009).

Les mécanismes à l'origine des fractionnements rencontrés dans les espèces minérales cuprifères ont été à l'origine de plusieurs études. Il en ressort que l'adsorption de Cu à partir de solutions aqueuses entraîne un enrichissement en isotope lourd aux surfaces (oxyhydroxydes), jusqu'à 0.5‰ par u.m.a. (Mathur et al., 2005 ; Balistrieri et al., 2008 ; Pokrovsky et al., 2008)

La composition isotopique des eaux de drainage des sites miniers et / ou minéralisés a également été étudié. Globalement, les fluides sont enrichis en isotope lourd (Mathur et al., 2005 ; Fernandez et Borrok, 2009 ; Kimball et al., 2009), le fractionnement pouvant atteindre 1.4‰ par u.m.a..

Les mécanismes biologiques peuvent également fractionner les isotopes de Cu. Certains microorganismes peuvent incorporer préférentiellement l'isotope léger (Zhu et al., 2002), jusqu'à environ 0.5‰ par u.m.a. à pH acide, selon Pokrovsky et al (2008). Par contre, à pH neutre, ces derniers auteurs ne rapportent pas de fractionnement, pas plus que Mathur et al. (2005) dans les expériences de lessivage de minéraux cuprifères. A l'inverse, Kimball et al. (2009) notent que certaines bactéries appropriées ont une affinité pour l'isotope lourd.

Enfin, deux études ont porté sur les compositions isotopiques de Cu dans les rivières, les estuaires, les eaux côtières et les océans (Bermin et al., 2006 ; Vance et al., 2008). Le cuivre dissous dans les rivières est enrichi en isotope lourd (jusqu'à 0.5‰ par u.m.a.), estuaires et eaux côtières ayant des compositions proches. A l'inverse, les fractions particulaires sont enrichies en isotope léger adsorbé, le total avoisinant la moyenne de la croûte continentale supérieure (Upper Continental Crust : UCC). La fraction dissoute du cuivre des océans peut être encore plus enrichie en isotope lourd (donc plus de 0.5‰ par u.m.a.).

Comme dans le cas de Zn, Cu a d'abord été mesuré par TIMS. Cependant, à l'heure actuelle, les isotopes du cuivre sont mesurés par MC ICP-MS (Maréchal et al., 1999, Zhu et al., 2000, 2002, Ruiz et al., 2002), éventuellement couplé à une ablation laser pour l'analyse des minerais (Li et al., 2010). Dans la grande majorité des cas, le fractionnement de masse est contrôlé par normalisation interne, comme pour Zn, mais en « inversant » les deux éléments (Maréchal et al., 1999). De façon alternative, Ni peut être aussi utilisé comme élément de normalisation interne (Ehrlich et al., 2004 ; Asael et al., 2007). Il est également possible d'effectuer une simple intercalation de standard, avec les précautions analytiques inhérentes à ce type d'analyse (effet de matrice résiduel). Par contre, Cu n'ayant que deux isotopes, la technique du double-spike est inapplicable. A l'inverse de Zn, il existe un standard isotopique certifié, le NIST 976. Les compositions isotopiques en Cu sont rapportées en unités δ par rapport à ce standard.

3.6.3 Bibliographie et milieu

Les isotopes de Cu ont été appliqués ces dernières années à certains types d'étude, principalement la métallogénie (Zhu et al., 2000 ; Mason et al., 2005 ; Markl et al., 2006 ; Asael et al., 2007 ; Fernandez et Borroch, 2009 ; Mathur et al., 2009 ; Li et al., 2010 ; Mathur et Schlitt, 2010), ainsi que les études environnementales d'impacts miniers (Balistreri et al., 2008, Borrok et al., 2007 ; 2008 ; Kimball et al., 2009). Le comportement de Cu lors du transport par les rivières ainsi qu'en milieu marin a également été étudié (Bermin et al., 2006 ; Vance et al., 2008), ainsi qu'au niveau des sols, incluant les interactions avec les microorganismes (Pokrovsky et al., 2008). Une étude sur les roches granitiques a également été publiée (Li et al., 2009). Dans bien des cas, les isotopes de Cu sont utilisés conjointement à ceux de Zn, du fait que Zn et Cu peuvent être mesurés en même temps (voir le § sur les isotopes du Zn).

3.7 Système isotopique Etain

3.7.2 Méthodologie

Sn est un métal du groupe "p" (dit "métal pauvre"), de numéro atomique 50. Il est situé à gauche de Sb dans le tableau périodique et est constitué de 10 isotopes (112, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 122 et 124, Figure 15). Sa masse atomique moyenne est de 118.71 g/mol et sa température d'ébullition est de 2603°C. Il se rencontre principalement dans la nature sous les états d'oxydation +2 et +4.

Les quelques articles disponibles indiquent que Sn est mesuré soit par TIMS, soit par MC-ICP-MS sans intercalation de standard, en corrigeant simplement la discrimination de masse à partir de lois physiques existantes. Il ne semble pas exister de standard certifié.

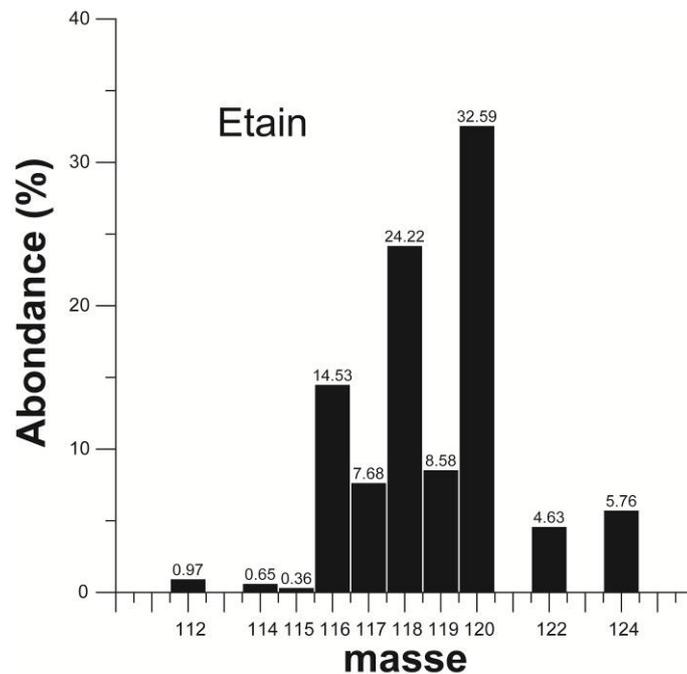


Figure 15 : Abondances isotopiques de l'étain.

3.7.3 Bibliographie et milieu

Les rares applications des isotopes du Sn portent sur la formation du système solaire (Loss et al., 1990), sur les caractéristiques physico-chimiques de l'élément lui-même (Lee et Halliday, 1995 ; Polyakov et al., 2005) et/ou l'étude des processus terrestres (Mc Naughton and Rosman, 1991). Cet outil ne semble pas encore avoir été appliqué à l'étude des processus terrestres de surface ou de sub-surface.

3.8 Système isotopique Manganèse

Le manganèse a un seul isotope de masse 55 et ne peut donc servir pour des mesures isotopiques.

3.9 Système isotopique Mercure

3.9.2 Méthodologie

Le mercure (Hg) possède 7 isotopes stables (Figure 16) avec les abondances relatives en pourcents entre parenthèses : ^{196}Hg (0.15 %), ^{198}Hg (9.97 %), ^{199}Hg (16.87 %), ^{200}Hg (23.10 %), ^{201}Hg (13.18 %), ^{202}Hg (29.86 %), ^{204}Hg (6.87 %).

Les compositions isotopiques sont communément reportées selon la notation classique δ (‰) représentant le rapport entre l'isotope 199, 200, 201, 202 ou 204, et l'isotope 198 dans l'échantillon par rapport à ce même ratio dans un standard.

Le mercure naturel et anthropique pénètre dans l'atmosphère sous forme de gaz libre Hg^0 et Hg^{II} absorbé sur les particules. La plus grande partie des émissions de mercure est issue de l'activité

chimique, de la combustion de charbon et du traitement des déchets. Le mercure peut être transporté sur de longues distances.

L'analyse des compositions isotopiques du mercure se fait par la technique de génération de vapeur froide (chlorure stanneux) couplé à une ICP-MS multi-collecteur (CV-MC-ICP-MS).

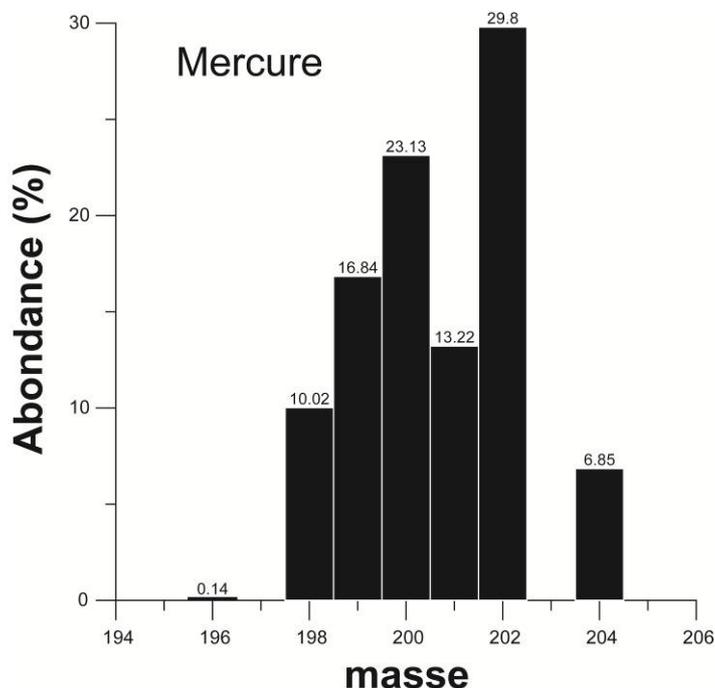


Figure 16 : Abondances isotopiques du mercure.

3.9.3 Bibliographie et milieu

Depuis quelques années, les isotopes du mercure commencent à être utilisés pour tracer les sources de mercure dans l'environnement (Smith et al., 2008 ; Gantner et al., 2009 ; Senn et al., 2010), en particulier dans l'atmosphère (Zambardi et al., 2009 ; Carignan et al., 2009), dans les bio-géo matériaux (Ridley et Stetson, 2006 ; Blum et Bergquist, 2007 ; Renner, 2008 ; Biswas et al., 2008 ; Estrade et al., 2010) dans les minéralisations et impacts miniers (Foucher et al., 2009 ; Stetson et al., 2009). Cet outil isotopique est en plein développement, tant du point de vue des méthodes analytiques (Meija et al., 2010) que de la compréhension des phénomènes de fractionnements isotopiques (dépendants ou indépendants de la masse) dans le cycle du mercure (Ghosh et al., 2008, Epov et al., 2008 ; Bergquist et Blum, 2007 ; 2009 ; Zheng et Hintelmann, 2009 ; Estrade et al., 2010 ; Zheng et Hintelmann, 2010a, b ; Laffont et al., 2010).

3.10 Système isotopique Nickel

3.10.2 Méthodologie

Le nickel est un métal qui fait partie du groupe du fer. C'est un métal ductile (malléable) qui se trouve souvent associé au soufre et à l'arsenic dans certains minerais. Grâce à sa résistance à l'oxydation et à la corrosion, il est utilisé pour le plaquage du fer, du cuivre, du laiton, dans certaines combinaisons chimiques et dans certains alliages. Il est ferromagnétique, et est fréquemment accompagné de cobalt. Il est particulièrement apprécié pour les alliages qu'il forme.

Le CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer) classe le nickel dans les substances possiblement cancérigènes pour l'homme. L'exposition chronique au nickel est un facteur de risque du cancer du poumon, inscrit à ce titre dans les tableaux de maladies professionnelles. Les sels de nickel (hydroxycarbonate, chlorure, sulfate de Ni...) sont utilisés dans différentes industries telles que l'électronique, la catalyse, la galvanoplastie.

Le nickel est composé de 5 isotopes stables (Figure 17) ^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{61}Ni , ^{62}Ni et ^{64}Ni dont l'isotope ^{58}Ni est le plus abondant (68.27%).

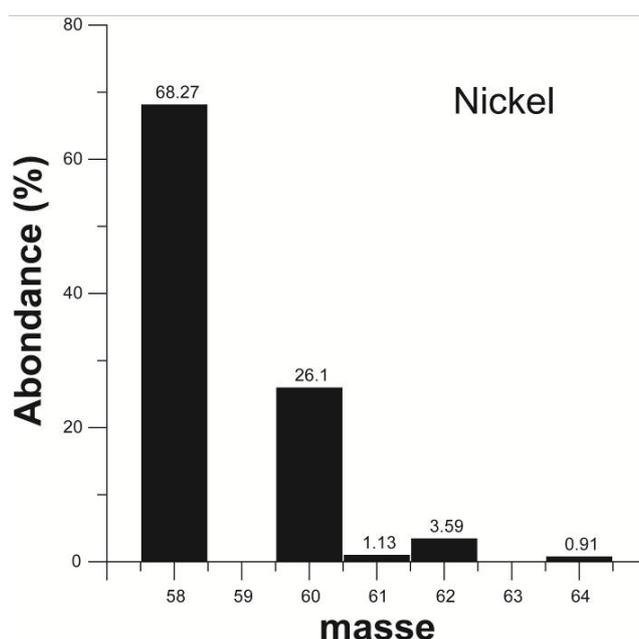


Figure 17 : Abondances isotopiques du nickel.

A ce jour, on ne trouve que très peu d'articles scientifiques concernant les isotopes du nickel et les méthodes d'analyses. Toutefois, les travaux de Tanimizu et Hirata (2006) ont montré que les compositions isotopiques du nickel sont mesurables à de très bons niveaux de précision par spectrométrie de masse à plasma induit et multi-collection (MC-ICP-MS). Ces auteurs ont également montré que les variations naturelles du Ni sont extrêmement faibles (une variation de 0.25% maximum est reportée pour différents échantillons de sulfures de nickel). Plus récemment, Porter et al. (2009) ont développé une nouvelle méthode de purification chimique afin de séparer le nickel

Etude RECORD n°09-0138/1A

contenu dans un matériau géologique, dans le but d'éliminer les éléments potentiellement interférents lors de l'analyse isotopique (Cu, Fe, Zn). Leurs résultats préliminaires laissent à penser que dans un futur proche, la mesure des isotopes du nickel pourra être déterminée avec une précision au moins de 0.1‰ ce qui ouvrira un champ d'application jusqu'alors inexploré pour les isotopes du nickel pour les Sciences de la Terre.

3.10.3 Bibliographie et milieu

La plupart des applications des isotopes du Ni portent sur l'histoire de la Terre primitive et de la formation du système solaire (Cosmo chimie, Birck et Lugmair 1988, Quitté et al. 2006, Regelous et al. 2008). Une recherche bibliographique montre que cet outil n'a pas encore été appliqué à l'étude des processus terrestres de surface ou de sub-surface.

3.11 Système isotopique plomb

3.11.1 Méthodologie

Le plomb (Pb) est un métal toxique, dit "lourd" qui est très couramment utilisé depuis l'Antiquité. C'est au milieu des années 60 que l'approche du traçage isotopique de l'origine du plomb dans les milieux a été initiée.

Le plomb à une masse atomique moyenne est de 207.2 g/mol. Le Pb possède quatre isotopes stables: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb . Seul l'isotope ^{204}Pb est non radiogénique, c'est à dire qu'il n'est pas issu de la décroissance radioactive d'un élément père. Son abondance est donc restée constante au cours du temps depuis la formation de la Terre. Les isotopes ^{208}Pb , ^{207}Pb et ^{206}Pb sont radiogéniques, c'est à dire qu'ils sont issus de la décroissance radioactive d'un élément père, le ^{232}Th , ^{235}U et ^{238}U respectivement.

Les abondances relatives des isotopes du plomb sont généralement exprimées en rapports isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, c'est-à-dire sous la forme de rapports normalisés à l'isotope ^{204}Pb non radiogénique dont l'abondance ne varie pas.

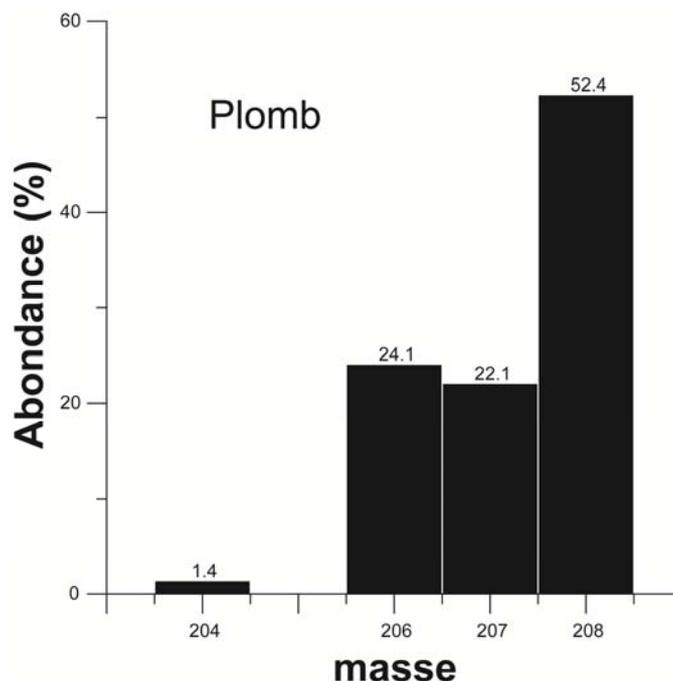


Figure 18 : Abondances isotopiques du plomb.

Les compositions isotopiques du plomb dépendent des concentrations originelles en Pb, U et Th et de l'âge de la formation géologique émettrice. La gamme de variation des compositions isotopiques des différentes sources géologiques est importante. Le plomb dispersé dans l'atmosphère par différents processus (incinération, combustion...) garde la composition isotopique du minerai dont il dérive. Ceci permet d'utiliser les isotopes du plomb pour discriminer les différentes sources de plomb dans différents milieux : l'atmosphère, l'eau et les sols. Le plomb présent dans ces trois milieux a deux grandes origines, une origine naturelle avec une signature isotopique héritée de l'érosion des roches locales et/ou plus éloignées via le transport éolien. La seconde origine, qui peut représenter la très grande majorité du plomb présent, est une origine anthropique qui provient essentiellement des activités industrielles depuis la suppression des additifs plombés dans les essences.

Les compositions isotopiques du Plomb sont déterminées par spectrométrie de masse à source « solide » (TIMS) ou par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif et multi collection (ICP-MS-MC ; Cf. § 1.3). Ces deux techniques permettent de mesurer avec précision les rapports isotopiques normés à l'isotope 204 dont l'abondance est la plus faible (1,4 % du plomb total). Les autres techniques ICP-MS ne permettent de mesurer que les rapports isotopiques impliquant les 3 autres isotopes, le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ est le plus classiquement utilisé dans ce cas.

Suivant la matrice des échantillons à analyser et la technique analytique employée, il est nécessaire de séparer le plomb des autres éléments constitutifs de la matrice. Cette étape préliminaire consiste en une séparation chimique sur résines échangeuses d'ions.

3.11.3 Bibliographie et milieu

Les études utilisant les compositions isotopiques du Pb pour le traçage des sources de Pb dans l'environnement sont très nombreuses, quel que soit le milieu considéré. Ainsi à titre d'exemple, une Etude RECORD n°09-0138/1A

recherche sur la base ISI Web of Sciences avec les 3 mots clé « Pb, isotop*, pollution » renvoie sur 534 références, 455 références avec « Pb, isotop* anthropogen* ». Les références listées ci-dessous ne concernent que les 5 dernières années.

Dans cette liste, les principales applications dans les milieux concernent les émissions par le traitement des minerais (Gallon et al., 2006 ; Leybourne et al., 2009 ; Aberg et Satake, 2009 ; Sahnoun et al., 2009), la pollution urbaine (Tan et al., 2006 ; Widory et al., 2004 ; Duzgoren-Aydin, N.S., 2007 ; Cicchella et al., 2008 ; Oskierski et al., 2009) et l'origine des polluants dans les sols et écosystèmes (Gobeil et al., 2005 ; Notten et al. 2008 ; Soto-Jimenez et al., 2008 ; Bur et al., 2009 ; Chrastny et al., 2010).

Sont reportés ci-après les articles concernant les applications des isotopes du plomb dans les thématiques pollution atmosphérique (19 références), de l'eau (8 références) et des sols et sédiments (18 références). Volontairement, les références sont listées ici (et non pas dans la section 9) afin de permettre au lecteur d'accéder plus facilement à ces références.

Atmosphère (19 références)

- Diaz-Somoano, M., Kylander, M.E., Lopez-Anton, M.A., Suarez-Ruiz, I., Martinez-Tarazona, M.R., Ferrat, M., Kober, B., and Weiss, D.J., 2009. Stable Lead Isotope Compositions In Selected Coals From Around The World And Implications For Present Day Aerosol Source Tracing. *Environmental Science & Technology*, 43(4): 1078-1085.
- Duzgoren-Aydin, N.S., 2007. Sources and characteristics of lead pollution in the urban environment of Guangzhou. *Science of The Total Environment*, 385: 182-195.
- Gallon, C., Tessier, A., Gobeil, C., and Carignan, R., 2006. Historical perspective of industrial lead emissions to the atmosphere from a Canadian smelter. *Environmental Science & Technology*, 40(3): 741-747.
- Klaminder, J., Bindler, R., Laudon, H., Bishop, K., Emteryd, O., and Renberg, I., 2006. Flux rates of atmospheric lead pollution within soils of a small catchment in northern Sweden and their implications for future stream water quality. *Environmental Science & Technology*, 40(15): 4639-4645.
- Kylander, M.E., Klaminder, J., Bindler, R., and Weiss, D.J., 2010. Natural lead isotope variations in the atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 290(1-2): 44-53.
- Martinez, T., Lartigue, J., Juarez, F., Avila-Perez, P., Marquez, C., Zarazua, G., and Tejada, S., 2007. Pb-206/Pb-207 ratios in dry deposit samples from the Metropolitan Zone of Mexico Valley. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 273(3): 577-582.
- Monna, F., Poujol, M., Losno, R., Dominik, J., Annegarn, H., and Coetzee, H., 2006. Origin of atmospheric lead in Johannesburg, South Africa. *Atmos. Environ.*, 40(34): 6554-6566.
- Nakano, T., Morohashi, S., Yasuda, H., Sakai, M., Aizawa, S., Shichi, K., Morisawa, T., Takahashi, M., Sanada, M., Matsuura, Y., Sakai, H., Akama, A., and Okada, N., 2006. Determination of seasonal and regional variation in the provenance of dissolved cations in rain in Japan based on Sr and Pb isotopes. *Atmos. Environ.*, 40(38): 7409-7420.
- Notten, M.J.M., Walraven, N., Beets, C.J., Vroon, P., Rozema, J., and Aerts, R., 2008. Investigating the origin of Pb pollution in a terrestrial soil-plant-snail food chain by means of Pb isotope ratios. *Applied Geochem.*, 23(6): 1581-1593.
- Sakata, M., Marumoto, K., Narukawa, M., and Asakura, K., 2006. Regional variations in wet and dry deposition fluxes of trace elements in Japan. *Atmos. Environ.*, 40(3): 521-531.

- Shotyk, W. and Krachler, M., 2010. The isotopic evolution of atmospheric Pb in central Ontario since AD 1800, and its impacts on the soils, waters, and sediments of a forested watershed, Kawagama Lake. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74(7): 1963-1981.
- Simonetti, A., Garipey, C., Banic, C.M., Tanabe, R., and Wong, H.K., 2004. Pb isotopic investigation of aircraft-sampled emissions from the Horne smelter (Rouyn, Quebec): Implications for atmospheric pollution in northeastern North America. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68(16): 3285-3294.
- Soto-Jimenez, M.F., Paez-Osuna, F., Scelfo, G., Hibdon, S., Franks, R., Aggarawl, J., and Flegal, A.R., 2008. Lead pollution in subtropical ecosystems on the SE Gulf of California Coast: A study of concentrations and isotopic composition. *Marine Environmental Research*, 66(4): 451-458.
- Tan, M.G., Zhang, G.L., Li, X.L., Zhang, Y.X., Yue, W.S., Chen, J.M., Wang, Y.S., Li, A.G., Li, Y., Zhang, Y.M., and Shan, Z.C., 2006. Comprehensive study of lead pollution in Shanghai by multiple techniques. *Anal. Chem.*, 78(23): 8044-8050.
- Wang, W., Liu, X.D., Zhao, L.W., Guo, D.F., Tian, X.D., and Adams, F., 2006. Effectiveness of leaded petrol phase-out in Tianjin, China based on the aerosol lead concentration and isotope abundance ratio. *Science of The Total Environment*, 364(1-3): 175-187.
- Widory, D., Roy, S., Le Moullec, Y., Goupil, G., Cocherie, A., and Guerrot, C., 2004. The origin of atmospheric particles in Paris: a view through carbon and lead isotopes. *Atmos. Environ.*, 38(7): 953-961.
- Widory, D., 2006. Lead isotopes decipher multiple origins within single PM10 samples in the atmosphere of Paris. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 42(1): 97-105.
- Yang, H.M., Lu, Y.F., Lu, H., Liu, Y., Zhang, L.J., and Bao, Z.Y., 2005. Determination of lead isotopic ratios in soil and other background samples. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 33(11): 1603-1606.
- Zhu, Y.B., Kashiwagi, K., Sakaguchi, M., Aoki, M., Fujimori, E., and Haraguchi, H., 2006. Lead isotopic compositions of atmospheric suspended particulate matter in Nagoya City as measured by HR-ICP-MS. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 43(4): 474-478.

Eau (8 références)

- Aberg, G. and Satake, K., 2009. Sources of dissolved mine drainage and atmospheric transported lead: A comparative case study in Japan and Sweden. *Science of The Total Environment*, 408(1): 117-121.
- Kelly, A.E., Reuer, M.K., Goodkin, N.F., and Boyle, E.A., 2009. Lead concentrations and isotopes in corals and water near Bermuda, 1780-2000. *Earth and Planetary Science Letters*, 283(1-4): 93-100.
- Gobeil, C., Rondeau, B., and Beaudin, L., 2005. Contribution of municipal effluents to metal fluxes in the St. Lawrence river. *Environmental Science & Technology*, 39(2): 456-464.
- Leybourne, M.I., Cousens, B.L., and Goodfellow, W.D., 2009. Lead isotopes in ground and surface waters: fingerprinting heavy metal sources in mineral exploration. *Geochemistry-Exploration Environment Analysis*, 9: 115-123.
- Nedjai, R., 2007. Evidence of heavy metal pollution in French jura lakes: Observed impacts and countermeasures. *Information Technologies in Environmental Engineering*, 509-524.
- Petelet-Giraud, E., Negrel, P., Luck, J.M., and Ben Othman, D., 2004. Dissolved and particulate heavy metals transport in the Hérault watershed: constraints of the origin by lead isotopes. *Houille Blanche-Revue Internationale de l'Eau*,(2): 43-48.
- Sahnoun, O., Scharer, U., Added, A., Fernex, F., and Abdeljaoued, S., 2009. Metal origin and Pb isotopes in water of the mine-draining Mejerda river system, north Tunisia. *Geochemistry-Exploration Environment Analysis*, 9(4): 369-380.
- Shotyk, W. and Krachler, M., 2010. The isotopic evolution of atmospheric Pb in central Ontario since AD 1800, and its impacts on the soils, waters, and sediments of a forested watershed, Kawagama Lake. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74(7): 1963-1981.

Sol / Sédiments (18 références)

- Bacon, J.R. and Hewitt, I.J., 2005. Heavy metals deposited from the atmosphere on upland Scottish soils: Chemical and lead isotope studies of the association of metals with soil components. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69(1): 19-33.
- Bishop, K., Emteryd, O., and Renberg, I., 2006. Flux rates of atmospheric lead pollution within soils of a small catchment in northern Sweden and their implications for future stream water quality. *Environmental Science & Technology*, 40(15): 4639-4645.
- Bur, T., Probst, J.L., N'guessan, M., and Probst, A., 2009. Distribution and origin of lead in stream sediments from small agricultural catchments draining Miocene molassic deposits (SW France). *Applied Geochem.*, 24(7): 1324-1338.
- Chrastny, V., Komarek, M., and Hajek, T., 2010. Lead contamination of an agricultural soil in the vicinity of a shooting range. *Environmental Monitoring and Assessment*, 162(1-4): 37-46.
- Cicchella, D., De Vivo, B., Lima, A., Albanese, S., McGill, R.A.R., and Parrish, R.R., 2008. Heavy metal pollution and Pb isotopes in urban soils of Napoli, Italy. *Geochemistry-Exploration Environment Analysis*, 8: 103-112.
- Cunha, B.C.A., Rocha, D., Geraldes, M.C., Pereira, S.D., and Almeida, A.C., 2009. Pb isotopic signatures in sediments of a sub-tropical coastal lagoon: Anthropogenic sources for metal contamination in the Sepetiba Bay (SE - Brazil). *Journal of Coastal Research*, 797-801.
- Diaz-Somoano, M., Calvo, M., Anton, M.A.L., Suarez-Ruiz, I., Garcia, R., Moinelo, S.R., and Martinez-Tarazona, M.R., 2007. Lead isotope ratios in a soil from a coal carbonization plant. *Fuel*, 86(7-8): 1079-1085.
- Duzgoren-Aydin, N.S., 2007. Sources and characteristics of lead pollution in the urban environment of Guangzhou. *Science of The Total Environment*, 385: 182-195.
- Klaminder, J., Bindler, R., Laudon, H., Gallon, C., Tessier, A., Gobeil, C., and Carignan, R., 2006. Historical perspective of industrial lead emissions to the atmosphere from a Canadian smelter. *Environmental Science & Technology*, 40(3): 741-747.
- Geagea, M.L., Stille, P., Gauthier-Lafaye, F., Perrone, T., and Aubert, D., 2008. Baseline determination of the atmospheric Pb, Sr and Nd isotopic compositions in the Rhine valley, Vosges mountains (France) and the Central Swiss Alps. *Applied Geochem.*, 23(6): 1703-1714.
- Michelutti, N., Simonetti, A., Briner, J.P., Funder, S., Creaser, R.A., and Wolfe, A.P., 2009. Temporal trends of pollution Pb and other metals in east-central Baffin Island inferred from lake sediment geochemistry. *Science of The Total Environment*, 407(21): 5653-5662.
- Millot, R., Allègre, C.J., Gaillardet, J., and Roy, S., 2004. Lead isotopic systematics of major river sediments: a new estimate of the Pb isotopic composition of the Upper Continental Crust. *Chem. Geol.*, 203(1-2): 75-90.
- Notten, M.J.M., Walraven, N., Beets, C.J., Vroon, P., Rozema, J., and Aerts, R., 2008. Investigating the origin of Pb pollution in a terrestrial soil-plant-snail food chain by means of Pb isotope ratios. *Applied Geochem.*, 23(6): 1581-1593.
- Oskierski, H.C., Sindern, S., Lima, R.F.S., and Petta, R.A., 2009. Geogenic and anthropogenic lead isotope signatures in the urban environment of Natal (NE-Brazil). *Envir. Geol.*, 58(8): 1811-1817.
- Shepherd, T.J., Chenery, S.R.N., Pashley, V., Lord, R.A., Ander, L.E., Breward, N., Hobbs, S.F., Horstwood, M., Klinck, B.A., and Worrall, F., 2009. Regional lead isotope study of a polluted river catchment: River Wear, Northern England, UK. *Science of The Total Environment*, 407(17): 4882-4893.
- Shotyk, W. and Krachler, M., 2010. The isotopic evolution of atmospheric Pb in central Ontario since AD 1800, and its impacts on the soils, waters, and sediments of a forested watershed, Kawagama Lake. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74(7): 1963-1981.
- Soto-Jimenez, M.F., Paez-Osuna, F., Scelfo, G., Hibdon, S., Franks, R., Aggarawl, J., and Flegal, A.R., 2008. Lead pollution in subtropical ecosystems on the SE Gulf of California Coast: A study of concentrations and isotopic composition. *Marine Environmental Research*, 66(4): 451-458.

Zhang, W.G., Feng, H., Chang, J.N., Qu, J.G., and Yu, L.Z., 2008. Lead (Pb) isotopes as a tracer of Pb origin in Yangtze River intertidal zone. *Chem. Geol.*, 257(3-4): 260-266.

3.12 Système isotopique Sélénium

3.12.2 Méthodologie

Le sélénium est un élément chimique de masse atomique 78,96. Ses composés sont souvent liquides ou gazeux dans les conditions ambiantes de pression et de température. Le sélénium possède différents états d'oxydation : outre le sélénium sous sa forme élémentaire (Se^0), les trois valences principales sont +4 (Se^{IV} le plus fréquent dans la nature), +6 (Se^{VI}) et -2 ($\text{Se}^{\text{-II}}$).

Le sélénium est un oligo-élément nécessaire à la vie, mais il peut devenir toxique à trop forte dose. Le sélénium est assez peu abondant dans le milieu naturel : les teneurs sont de l'ordre de quelques $\mu\text{g/g}$ ou moins dans les roches, les sols et les sédiments, et d'environ 1 $\mu\text{g/L}$ dans les eaux naturelles.

Les émissions d'origine anthropique dans l'air sont principalement dues à l'utilisation des combustibles fossiles (charbon et pétrole) le sélénium s'y trouvant présent à l'état d'élément trace, souvent associé au soufre. Les réactions chimiques à la surface de la Terre peuvent produire son oxydo-réduction dans l'atmosphère mais aussi dans les eaux lors de sa solubilisation. Le sélénium peut être également émis dans l'atmosphère lors des processus liés aux activités de fonderie et de raffinage des métaux (minerais sulfurés). Le sélénium peut être aussi directement relargué dans les eaux par ruissellement d'eaux d'irrigation polluées et peut être éventuellement par la suite concentré dans les organismes aquatiques. Le sélénium est aussi utilisé dans certains alliages, du fait de son point de fusion bas, notamment pour la plomberie pour laquelle l'utilisation du plomb est désormais interdite. Enfin, le sélénium est utilisé en pharmacologie au sens large, notamment en tant qu'oligo-élément (complémentation alimentaire) et dans certains shampooings antipelliculaires (qui peuvent parfois contenir beaucoup de Se).

Le sélénium naturel est constitué de 6 isotopes, couvrant 8 masses atomiques soit un écart relatif de masse supérieur à 10% entre l'isotope 74 et l'isotope 82. Néanmoins, l'isotope 74 ne constitue que moins de 1% du Se naturel, ce qui rend sa mesure précise très difficile. Les abondances isotopiques sont résumées sur la Figure 19 ci-dessous.

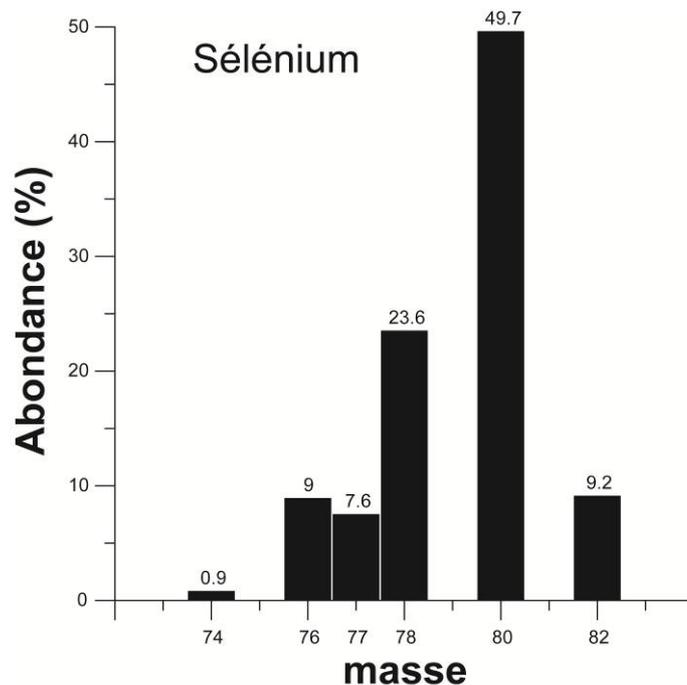


Figure 19 : Abondances isotopiques du sélénium.

L'existence de variations de la composition isotopique du sélénium a été mise en évidence depuis plusieurs dizaines d'années. Krouse et Thode (1962), puis Rees et Thode (1966) ont montré que le sélénium fractionnait isotopiquement lors de la réduction de Se^{VI} (sélénate) en Se^{IV} (sélénite), et de Se^{IV} en Se^0 (Se élémentaire) dans le cas d'expériences de réduction chimique abiotique. Plus récemment, Johnson et Bullen (2003) ont montré, en s'appuyant sur les résultats d'expériences de réduction de sélénate lors de la formation de rouille verte (sulfate ferreux - ferrique hydraté, vert, de formule $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}_4(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), que le fractionnement abiotique par réduction de l'anion sélénate était possible dans la nature, dans la mesure où la formation de rouille verte est susceptible de se produire dans les conditions naturelles. De la même façon, la réduction bactérienne (donc biotique) de l'oxyanion sélénate produit elle aussi un fractionnement (Herbel et al., 2000). De leur côté, Rouxel et al. (2002, 2004) se sont focalisés sur l'étude d'environnements naturels (hydrothermalisme sous-marin) et ont mesuré des fractionnements liés à la réduction des sélénates allant jusqu'à jusqu' 8‰. La cause dominante des fractionnements lors de la réduction de l'oxyanion est cinétique, la réduction de ces oxyanions solubles rendant le sélénium moins mobile et moins bio-disponible (Johnson et al., 1999).

En revanche, il n'y a pas d'évidence de fractionnement significatif en passant de Se^0 à $\text{Se}^{-\text{II}}$, ni de Se^{VI} à $\text{Se}^{-\text{II}}$, directement, pas plus que lors d'une oxydation. De même, il n'y a pas actuellement de preuve que les processus de dissolution/précipitation et d'adsorption/désorption génèrent un fractionnement significatif (Johnson, 2004, c.f. Figure 20).

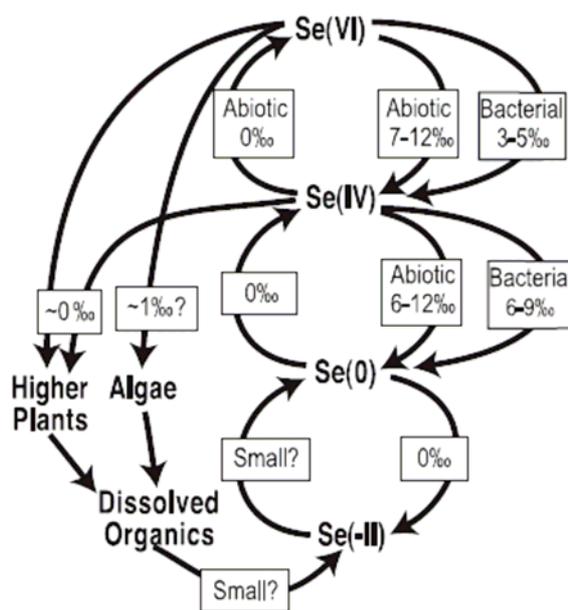


Figure 20 : Schéma récapitulatif des fractionnements isotopiques du sélénium observés lors des processus d'oxydo-réduction (Johnson et al., 2004).

Ainsi, d'une certaine façon, la systématique isotopique du sélénium n'est pas très différente de celle du soufre – aux caractéristiques physico-chimiques souvent comparables – (Johnson et al., 1999). Une question reste néanmoins en suspens: celle d'un fractionnement thermodynamique entre les isotopes du sélénium, dans la mesure où le sélénium et ses composés sont relativement volatils, en tous cas à des températures facilement atteintes lors de nombreux processus naturels et anthropiques.

La mesure par spectrométrie de masse à thermo-ionisation TIMS

Cette technique a été développée à l'Université de l'Illinois (Urbana, USA), en s'appuyant sur la méthode du double spike (^{74}Se - ^{82}Se , double traceur isotopique), et permet de travailler sur des quantités de sélénium de moins de 500 ng (Johnson et al., 1999).

Le spectromètre utilisé est un MAT 261, en mode ion négatif. Le sélénium est déposé sous forme d'acide sélénieux sur simple filament de rhénium. Après ajout d'hydroxyde de Ba qui tient le rôle d'activateur, et enfin de graphite qui réduit la volatilité du dépôt de sélénium, l'émission optimale a lieu à température assez basse (950-1000°C environ).

La discrimination de masse doit être corrigée avec une loi exponentielle (Johnson et al., 1999). La précision des mesures est estimée d'après la reproductibilité mesurée sur une solution standard, préparée dans ce laboratoire.

La mesure par spectromètre de masse à source plasma et multi-collection MC-ICPMS

La mesure des isotopes du sélénium par MC-ICPMS a été mise au point par Rouxel et al. (2002). Cette technique permet de travailler sur des quantités plus petites d'un ordre de grandeur par rapport

au TIMS, soit une dizaine de ng de sélénium, ce qui est très important dans la mesure où le sélénium est peu abondant dans les systèmes naturels (en-dessous du µg/g, généralement). La discrimination de masse est contrôlée d'après la méthode du « standard-bracketing ». La « précision » externe est typiquement de 0.25‰ sur le rapport $^{82}\text{Se}/^{76}\text{Se}$.

Le sélénium est introduit en milieu HCl dilué et passe par un système de génération d'hydrures (H_2Se) en flux continu avant d'être ionisé dans le plasma. Cette génération d'hydrures est essentielle pour travailler sur de petites quantités de Se. L'agent réducteur est le NaBH_4 et il est envoyé avec l'échantillon dans le générateur d'hydrures.

L'aspect le plus important pour la mesure des isotopes du sélénium concerne les nombreuses interférences et leurs corrections respectives (cf. Tableau 3). Ces interférences peuvent être corrigées de différentes façons :

- par soustraction de blanc : pour ArCl et ArArH.
- pour les interférences élémentaires : on mesure une autre masse de l'élément interférant pour pouvoir ensuite corriger les interférences sur le sélénium. Par exemple, on mesure la masse 73 du germanium sur compteur d'ions pour ensuite corriger les interférences 74 et 76 sur le sélénium. D'autre part, on mesure la masse 84 du krypton pour corriger l'interférence sur la masse 82 du sélénium.
- pour les interférences liées à la présence d'hydrure (HX, X étant l'élément interférant) : on estime tout d'abord un taux de formation d'hydrure (HX/X). Cette méthode est appliquée pour la correction de l'As (75) et du Br (79), mais aussi pour la correction de l'hydrure de sélénium (SeH). L'interférence venant du Br peut être éliminée en partie en dégazant l'échantillon avant la mesure. Enfin pour les interférences liées à l'argon de type ArX (Ar est le gaz vecteur), ces interférences sont corrigées à partir de la mesure de la masse 80 (ArAr) puis propagées sur les masses 76 et 78.

Masse	Abondance isotopique Se (%)		Interférences			
	standard	Double Spike	Ar-X	élémentaires	H-X	H-Ar
74	0.9	51.2		Ge (36.5)	AsH	
76	9.3	0.09	ArAr (0.337)	Ge (7.8)	SeH	
77	7.6	48.6			SeH	ArArH
78	23.7	0.09	ArAr (0.063)			ArArH
80	49.8	0.03	ArAr (24.2)		HBr (50.7)	
82	8.8	0.01		Kr (11.6)	HBr (49.3)	ArArHH

Tableau 3 : Abondances isotopiques du sélénium et interférences. Les chiffres entre parenthèse représentent l'abondance (en %) de l'interférence.

3.12.3 Bibliographie et milieu

Les études préliminaires sur les isotopes du sélénium ont montré que ce système est avant tout un marqueur des processus d'oxydo-réduction. Néanmoins, le sélénium est très volatil et pourrait également fractionner isotopiquement par effet de température.

A l'heure actuelle, les études des isotopes du sélénium portent sur :

- les zones humides, où l'exposition au sélénium naturel et/ou anthropique de la biodiversité est très importante. Outre l'impact environnemental des rejets de sélénium anthropique, ces zones humides pourraient constituer a contrario des sites artificiels de stockage de sélénium relargué par l'agriculture, les industries, ou simplement naturellement (matériel réduit, riche en Se affleurant en zone aride).
- les dépôts hydrothermaux sous-marins (« black smokers ») pour lesquels des variations isotopiques ont été mises en évidence, en relation avec des processus de réduction (Rouxel et al., 2002 ; 2004).

Outre ces deux thématiques, il existe d'autres domaines de recherche qui pourraient potentiellement bénéficier de l'apport de la mesure des isotopes de Se :

- les processus de réduction (sulfates, nitrates) dans les aquifères souterrains. Ici les isotopes du sélénium s'inscriraient dans une démarche similaire à celle des travaux sur les isotopes du soufre dans les nappes souterraines (Strebel et al., 1990, par exemple). Les deux systèmes isotopiques pourraient d'ailleurs être couplés, voire mesurés avec d'autres systèmes isotopiques qui présentent un intérêt potentiel pour ce type d'étude (U, B, Sr, ...)
- les isotopes du sélénium peuvent aussi être utilisés comme traceurs des pollutions particulières atmosphériques. Le sélénium étant volatil, on peut espérer qu'il fractionne lors de certains processus anthropiques (incinération de déchets, cendres volantes des centrales à charbon, etc), la composition isotopique permettant possiblement de distinguer le sélénium issu de la pollution anthropique du sélénium naturel (d'origine crustale ou marine).

3.13 Système isotopique Tellure (Te)

3.13.2 Méthodologie

Le tellure (Te) est un métalloïde de masse atomique 127.6 g/mol. Le tellure naturel est un mélange de 8 isotopes (Figure 21) : ^{120}Te (0,096%), ^{122}Te (2,603%), ^{123}Te (0,908%), ^{124}Te (4,816%), ^{125}Te (7,139%), ^{126}Te (18,95%), ^{128}Te (31,69%) et ^{130}Te (33,80%). Deux isotopes sont radioactifs avec de très longues périodes, le ^{123}Te : 1.10^{13} ans et le ^{128}Te : $7,7.10^{24}$ ans. Le principal isotope artificiel est le ^{132}Te .

Le tellure se combine avec l'hydrogène ou certains métaux pour former des « dérivés telluriques », comme l'hydrure de tellure H_2Te et le tellure de sodium Na_2Te .

Le tellure est utilisé comme catalyseur (diéthylthiocarbamate de tellure $\{\text{Te}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2]_4\}$) dans la vulcanisation du caoutchouc. C'est aussi un semi-conducteur (de type « P ») utilisé dans les diodes laser, les cellules photovoltaïques, les détecteurs infrarouge. On peut le trouver associé au sélénium dans les imprimantes laser et photocopieurs. On le trouve principalement dans les alliages, notamment dans l'acier et le cuivre dont il facilite l'usinage.

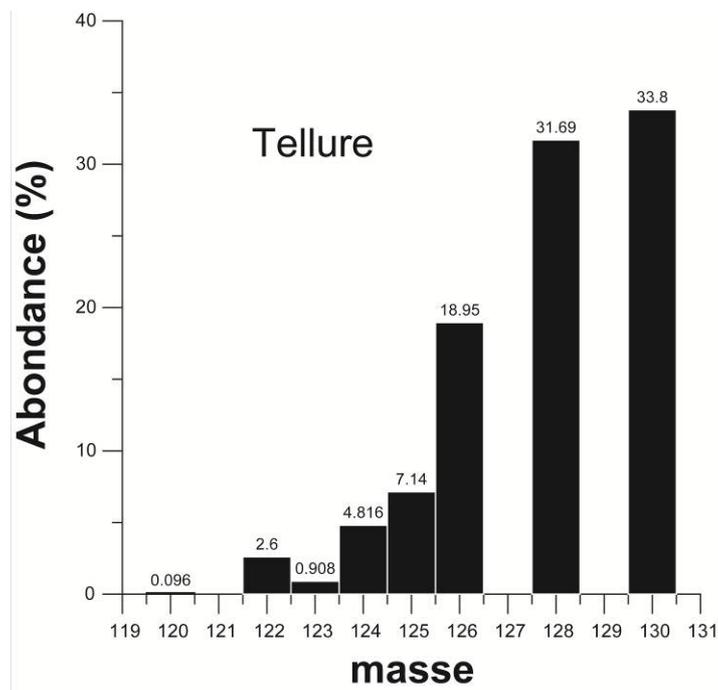


Figure 21 : Abondances isotopiques du tellure.

3.13.3 Bibliographie et milieu

Les compositions isotopiques du tellure sont encore relativement peu étudiées et se focalisent actuellement sur les systèmes terrestres dans les roches (Hu et al., 2006 ; Forrest et al., 2009) et extraterrestres dans les météorites (Fehr et al., 2004 ; 2005 ; 2006 ; 2009, Moynier et al., 2009). Il n'existe pas à ce jour d'études publiées sur le traçage isotopique des sources de tellure dans l'environnement.

3.14 Système isotopique Thallium

3.14.2 Méthodologie

Le thallium est un élément trace métallique lourd, volatil et hautement incompatible de masse molaire 204.3633 g/mol. Il possède deux isotopes (^{203}Tl , ^{205}Tl , Figure 22).

Le thallium fractionne dans les sédiments marins Fe-Mn et les basaltes océaniques (MORBs) altérés à basse température par de l'eau de mer avec des signatures epsilon $\epsilon^{205}\text{Tl}$ de +10 et -15 respectivement (epsilon ϵ : voir glossaire). Inversement, les échantillons des autres environnements naturels incluant la croûte océanique non altérée, la croûte océanique altérée à haute température, les fluides hydrothermaux, la croûte continentale, les rivières et les aérosols minéraux, présentent des compositions isotopiques du Tl faiblement variables : $\epsilon^{205}\text{Tl} \approx -2 \pm 1$.

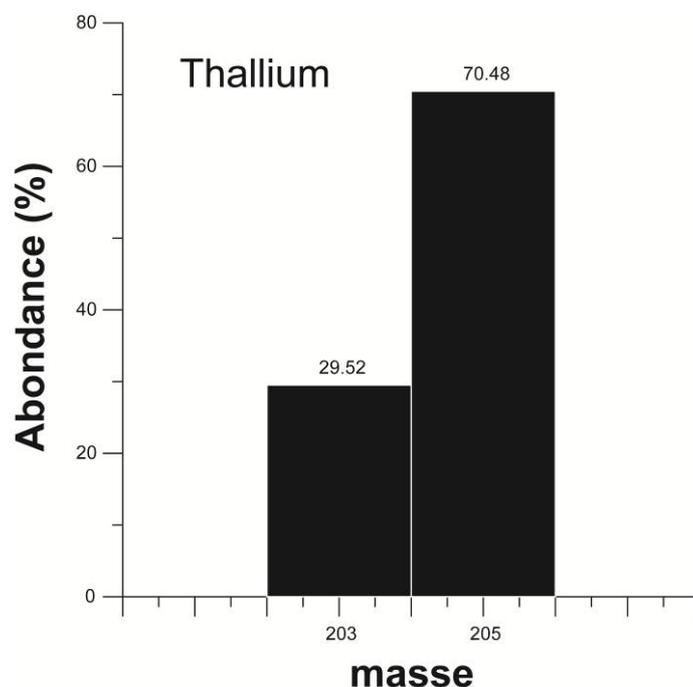


Figure 22 : Abondances isotopiques du thallium.

3.4.3 Bibliographie et milieu

Les compositions isotopiques du thallium sont encore relativement peu étudiées et se focalisent actuellement sur les systèmes terrestres dans les roches (Nielsen et al., 2005 ; 2009a, b ; Baker et al., 2009) et extraterrestres dans les météorites (Baker et al., 2010). Il n'existe pas à ce jour d'études publiées sur le traçage isotopique des sources de thallium dans l'environnement.

3.15 Système isotopique Vanadium

3.15.2 Méthodologie

Le vanadium est un métal qui possède une bonne résistance à la corrosion. A faible dose, le vanadium est un oligoélément, composant essentiel de certaines enzymes.

Dans l'air ou dans l'eau, il provient essentiellement des émissions volcaniques, de l'érosion des sols et des roches ou bien de sources anthropiques telles que les effluents des usines ou industries qui produisent l'oxyde de titane. La pollution de l'air par la combustion d'hydrocarbures est également une autre source anthropique dans l'atmosphère.

Les états d'oxydation du vanadium sont multiples : 0, +2, +3, +4 et +5. Et donc son occurrence et sa concentration dans un milieu est fortement dépendant des processus d'oxydo-réduction. Le vanadium possède 2 isotopes stables : l'isotope 50 à 0.25 % et l'isotope 51 à 99.75 % (Figure 23). Les calculs théoriques de fractionnement isotopique prédisent que les isotopes du vanadium sont susceptibles d'être fractionnés lors des processus rédox aux températures à la surface de la Terre (~ 4‰) alors

que dans les réactions magmatiques de plus haute température, ce fractionnement serait plus faible (0.2‰).

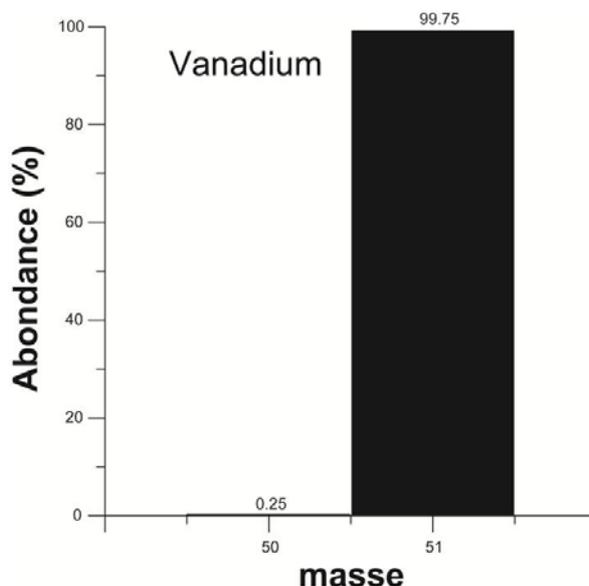


Figure 23 : Abondances isotopiques du vanadium.

La principale difficulté concernant l'analyse juste et précise des isotopes du vanadium réside dans le fait que l'isotope mineur du vanadium (^{50}V) possède une très faible abondance naturelle (0.25%). De plus, il existe des interférences isobariques à cette masse (^{50}Ti , ^{50}Cr). Les travaux récents de Prytulak et al. (2009) ont permis de montrer qu'une purification chimique permettait de séparer efficacement le vanadium du Cr et du Ti avec un rendement supérieur à 90%. Ensuite, les deux isotopes 50 et 51 sont mesurés en multi-collection statique par MC-ICP-MS avec des amplificateurs de tension différents sur chacune des cages ceci afin de compenser le faible signal sur la masse 50. Les résultats préliminaires de Prytulak et al. (2009) montrent une reproductibilité de 0.2‰ sur le long terme pour la mesure du $\delta^{51}\text{V}$.

3.13.3 Bibliographie et milieu

A ce jour, il n'existe pas de travaux scientifiques faisant état d'étude et/ou d'application des isotopes du vanadium. Cependant, tout laisse à penser que cet outil isotopique pourrait être appliqué dans les contextes suivants : étude des conditions paléo-rédox des océans, processus métasomatiques du manteau terrestre et formation du noyau terrestre.

3.16 Système isotopique Zinc

3.16.2 Méthodologie

Zn est un métal de transition (du groupe "d"), de numéro atomique 30. Il est constitué de 5 isotopes (64, 66, 67, 68 et 70, Figure 24), sa masse atomique moyenne est de 65.41 g/mol. Sa température d'ébullition est assez basse (907°C) et son degré d'oxydation est stable dans la nature (+2).

La gamme de variation des compositions isotopiques de Zn dans les matériaux terrestres d'origine naturelle et/ou anthropique est actuellement de l'ordre de 1.25 ‰ par u.m.a. (John et al., 2007; Toutain et al., 2008).

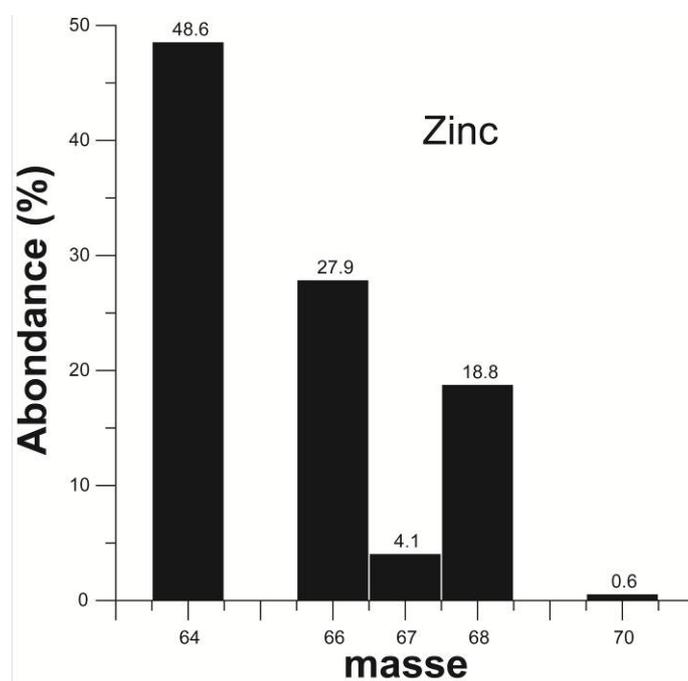


Figure 24 : Abondances isotopiques du zinc.

Les processus d'évaporation/condensation sont susceptibles de fractionner de façon importante (jusqu'à 0.8‰ par u.m.a.) les isotopes de Zn, comme dans le cas des champs de fumerolles (Toutain et al., 2008). Lors du dégazage des magmas (haute température), les condensats incorporent préférentiellement les isotopes légers, tandis que les gaz restants sont enrichis en isotopes lourds. Les processus mis en jeu sont de type cinétique. Au contraire, à plus basse température, le fractionnement se fait à l'équilibre, et les "sens" des échanges isotopiques entre les deux phases (gaz et condensats) s'inversent.

Dans le cas des fluides hydrothermaux sous-marins, les fluides de "basse température" sont enrichis en isotopes lourds par effet de précipitation préférentielle des isotopes légers pendant le refroidissement de sub-surface (Mason et al., 2005; John et al., 2008). La différence peut-être importante, jusqu'à 0.5‰ par u.m.a.

A l'interface fluide-minéral, en conditions de surface et/ou sub-surface, il y a fractionnement lors de l'adsorption sur les oxyhydroxydes ferriques amorphes (jusqu'à 0.3‰ par u.m.a., Balistrieri et al., 2008), sur les ferrihydrites (de l'ordre de 0.25‰ par u.m.a., Juillot et al., 2008), ainsi que sur les goethites (autour de 0.1 – 0.15‰ par u.m.a., Pokrovsky et al., 2005; Juillot et al., 2008). Dans tous les cas, les isotopes lourds sont préférentiellement adsorbés. Par contre, d'autres oxydes et hydroxydes (non ferrifères) ne montrent que peu ou pas de fractionnement lors de l'adsorption, le "sens" de fractionnement semblant aléatoire quand il existe (Pokrovsky et al., 2005). Enfin, il n'a pas été mis en évidence de fractionnement important lors de la dissolution oxydante des sulfures (Mason et al, 2005; Fernandez et Borrok, 2009).

Les fractionnements d'origine biologique sont souvent significatifs. En particulier, dans le cas des végétaux supérieurs, les variations entre les différents organes peuvent aller jusqu'à 0.7‰ par u.m.a. (Viers et al., 2007). Les feuilles sont enrichies de façon dépendante de la masse en isotopes légers par un processus de type diffusion membranaire pendant le transport dans la plante (Moynier et al., 2009). Les autres organes de la plante sont quant à eux enrichis en isotopes lourds par rapports aux horizons pédologiques portant les nutriments, l'adsorption par les racines favorisant les isotopes lourds (Viers et al., 2007). On notera que les horizons les plus profonds des sols sont plus "lourds" que les horizons portant les végétaux, mais il n'est pas certain que ce phénomène puisse être expliqué par la présence de la végétation (Viers et al., 2007).

L'étude des interactions entre les algues unicellulaires (diatomées) et l'eau montre que l'incorporation de Zn dans l'algue provoque un enrichissement en isotopes lourds (0.1‰ par u.m.a.), et plus encore la sorption à court terme sur l'algue (0.2‰ par u.m.a., Gélabert et al., 2006), peut-être du fait de la stabilité et/ou de la structure des complexes de zinc formés en surface, les isotopes lourds allant vers les espèces aux liaisons les plus fortes. Les auteurs suggèrent d'ailleurs que ces mécanismes seraient communs à toutes les plantes

Sur un plan plus général, Zn dissous peut être enrichi en isotopes lourds dans les eaux douces par rapport au substrat, probablement du fait du piégeage de Zn lié au métabolisme des microorganismes (Borrok et al., 2008, qui estiment la différence à 0.15‰ par u.m.a.). Dans l'océan, le piégeage de Zn par la matière organique conduit à un enrichissement préférentiel en Zn "léger" dans la biomasse, la différence pouvant être importante (0.5‰ par u.m.a., Pichat et al., 2003).

En ce qui concerne les processus anthropiques, Shiel et al. (2010) mesurent des fractionnements légers de 0.1‰ par u.m.a. vers les isotopes lourds dans des émissions atmosphériques et des effluents issus de raffinage de minerai. Par contre, Mattielli et al. (2009) constatent que les émissions atmosphériques d'autres usines de raffinage peuvent être nettement plus "légères" que le minerai (0.35‰ par u.m.a.), les processus de fractionnement étant cinétiques. Conformément à cette étude, Sivry et al. (2008), mesurent des résidus de traitement de minerais nettement enrichis en isotopes lourds (jusqu'à 0.7‰ par u.m.a.), mais dans ce cas, le processus de fractionnement ne semble pas seulement cinétique.

Enfin, une étude s'est intéressée au comportement des isotopes de Zn lors de l'incinération d'ordures ménagères (Cloquet, 2005). Les fractionnements sont cinétiques, les cendres pouvant être enrichies en isotopes lourds de 0.25‰ par u.m.a. par rapport aux mâchefers.

S'il est possible de mesurer les isotopes de Zn par TIMS, tel que cela a été fait pendant longtemps (Rosman, 1972), à l'heure actuelle, cet élément est systématiquement analysé par MC-ICP-MS. Dans la grande majorité des cas, le fractionnement de masse est contrôlé par normalisation interne, en utilisant Cu dont les isotopes se distribuent sur une gamme de masses similaire à celle de Zn (Maréchal et al., 1999; Chen J.-B. et al., 2009a). Cette technique présente l'avantage de pouvoir être "inversée" pour mesurer les isotopes de Cu sans modifier aucun réglage des appareils de mesure, Zn étant cette fois l'élément de normalisation interne (voir plus bas). Il est également possible d'avoir recours à la technique du double-spike ou d'effectuer une simple intercalation de standard, mais cette dernière technique nécessite des précautions analytiques (Bermin et al., 2006). Les compositions

isotopiques en Zn sont rapportées en unités δ par rapport à un standard universellement accepté (standard "JMC Lyon"), et déduites du rapport $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$.

3.16.3 Bibliographie et milieu

Les isotopes de Zn ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières années, ils peuvent être notamment utilisés comme traceurs des sources et processus volcaniques (Toutain et al., 2008) et hydrothermaux (Mason et al., 2005; John et al., 2008). Les isotopes de Zn sont également des traceurs potentiels des sources des sédiments (Bentahila et al., 2008) ainsi que des exportations des sols vers les rivières (Viers et al., 2007). Ils ont été également utilisés comme traceurs des changements globaux dans l'océan mondial (Pichat et al., 2003).

Les isotopes de Zn sont aussi des traceurs de l'activité biologique induite par les végétaux supérieurs (Moynier et al., 2009), et plus généralement des processus biogéochimiques (Gélabert et al., 2006), y compris dans les eaux de surface (Borrok et al., 2008).

Enfin, ils sont des marqueurs des activités anthropiques, telles que les processus métallurgiques (Mattielli et al., 2009; Shiel et al., 2010), les contaminations environnementales dues au raffinage des minerais (Sivry et al., 2008) (Sonke et al., 2008) et au drainage acides des résidus miniers (Borrok et al., 2009), l'impact atmosphérique de la pollution anthropique (Cloquet, 2005; Dolgoplova et al., 2006) et la contribution des sources anthropiques au Zn total exporté dans les systèmes fluviaux (Chen et al., 2009b).

4. Investigation exhaustive de la bibliographie internationale de polluants organiques

La pollution organique dans les différents compartiments (eau, sol, atmosphère) peut provenir de l'utilisation excessive des produits chimiques par l'industrie, l'agriculture ou bien même par les usages domestiques. Pour une meilleure gestion des sites pollués et pour l'assainissement des eaux souterraines contaminées, on fait de plus en plus souvent appel à des méthodes *in-situ* (« atténuation naturelle »). Toutefois, une preuve solide de la biodégradation est souvent difficile à obtenir. Avec des méthodes classiques tels que les bilans de masse des polluants présents, il est généralement impossible de savoir si une baisse de concentration est causée par une dilution, un dégazage, des effets de sorption ou une réelle dégradation (microbienne ou abiotique).

L'analyse de la composition isotopique de chaque polluant organique considéré (*compound-specific isotope analysis* – CSIA) est une méthode novatrice pour obtenir des indications supplémentaires et tangibles sur des processus de dégradation *in-situ*. Dans les molécules organiques on retrouve les isotopes stables dans une certaine proportion (p.ex. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, D/H, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$). Ces rapports isotopiques se modifient différemment en fonction du transport dans les différents compartiments de l'eau, du sol, et de l'atmosphère (Goldstein & Shaw, 2003; Schmidt et al., 2004, Meckenstock et al., 2004 ; Hofstetter et al., 2008a). La dégradation des molécules organiques induit un fractionnement isotopique car les liaisons entre atomes légers seront plus rapidement dissociées. Les molécules qui comprennent des isotopes légers (p.ex. le ^{12}C) vont réagir préférentiellement. En même temps, la fraction de composé de départ s'enrichit en isotopes lourds, p.ex. ^{13}C (Sherwood Lollar et al., 1999). Les facteurs de fractionnement isotopique (α) ou plutôt les facteurs d'enrichissement (ϵ) pour différents composés organiques sont déterminés en batch (études laboratoires), dans lesquelles la dégradation des composés 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 batch en laboratoire). Le facteur de fractionnement permet de déterminer la fraction de substrat restante (f) :

$$f = (R_t / R_0) \exp [1 / (1/\alpha - 1)]$$

R_t désigne le rapport isotopique actuel et R_0 celui d'origine (ou ainsi le changement isotopique mesuré entre deux piézomètres en amont et aval hydrogéologique). Par la suite, la fraction restante (f) conduit au calcul de la biodégradation (B) :

$$B [\%] = (1 - f) \times 100$$

Au cours des 20 dernières années, les applications des teneurs en isotopes stables ont connu un développement considérable dans le domaine de la chimie environnementale (Brand, 1996, Meier-Augenstein, 1999, Slater, 2003, Benson et al., 2006). La méthode CSIA est devenue un outil d'investigation courant pour la détermination de l'origine et/ou de la discrimination entre les différentes sources de pollution, de même que pour la surveillance et la recherche des mécanismes de dégradation des polluants, ou encore le suivi des migrations/transferts (Schmidt et al., 2004,

Meckenstock et al., 2004, Elsner et al., 2005, Sessions 2006; Turner et al., 2006a; Philp 2007); voir également le développement du nombre de références dans ce domaine illustré dans la Figure 25.

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 des faibles variations (variations en ‰, notation relative "delta", voir chapitre 2.1) 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. Les techniques d'extraction et d'injection sophistiquées permettent de travailler sur de quantités très faible en concentration (Dempster et al., 1997; Dias & Freeman, 1997; Harris et al., 1999; Sato et al., 1999; Slater et al., 1999; Hunkeler & Aravena, 2000a; Zwank et al., 2003; Morrill et al., 2004; Wang et al., 2004; Schwarzbauer et al., 2005; Auer et al., 2006; Jochmann et al., 2006; Palau et al., 2007; Benbow et al., 2008; Ebongue et al., 2009; Mikolajczuk et al., 2009; Amaral et al., 2009a et 2010).

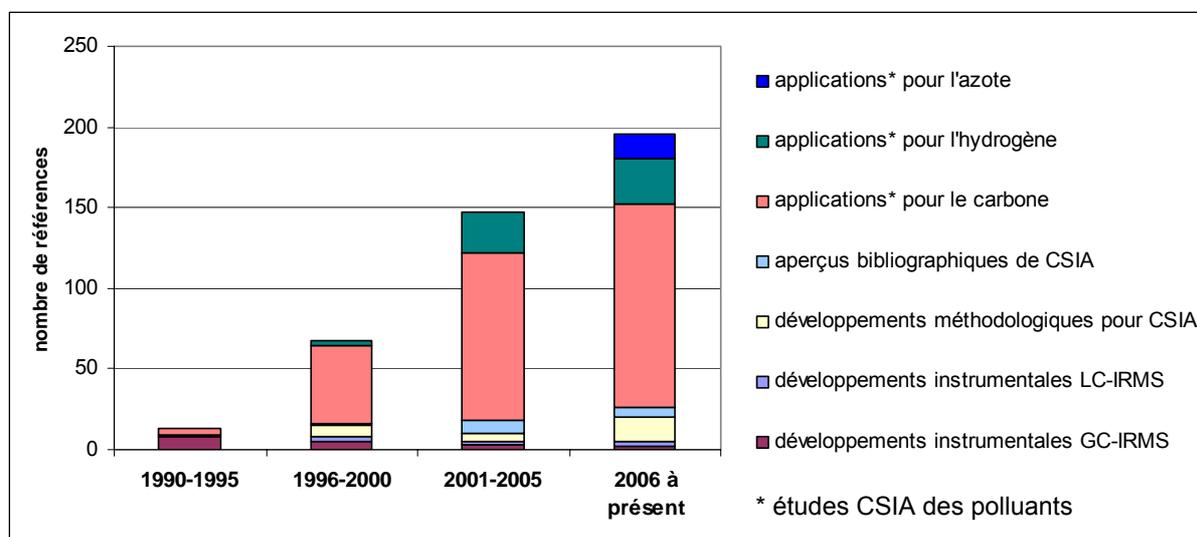


Figure 25 : Développements instrumentales et nombre de références des études CSIA pour des polluants organiques depuis les 20 dernières années (recherche par ISI Web of Knowledge effectuée en juin 2010).

[Remarque : Les études effectuées par EA-IRMS (ou autres méthodes de préparation hors-ligne) ne sont pas incluses dans cette bibliographie ou seulement des cas particuliers.]

4.1 Isotopes stables du carbone

4.1.1 Méthodologie

L'élément chimique du carbone comporte deux isotopes stables, ^{12}C (isotope léger) et ^{13}C (isotope lourd). Leurs abondances naturelles sont d'environ 98.89% pour le ^{12}C et 1.11% pour le ^{13}C (Figure 26).

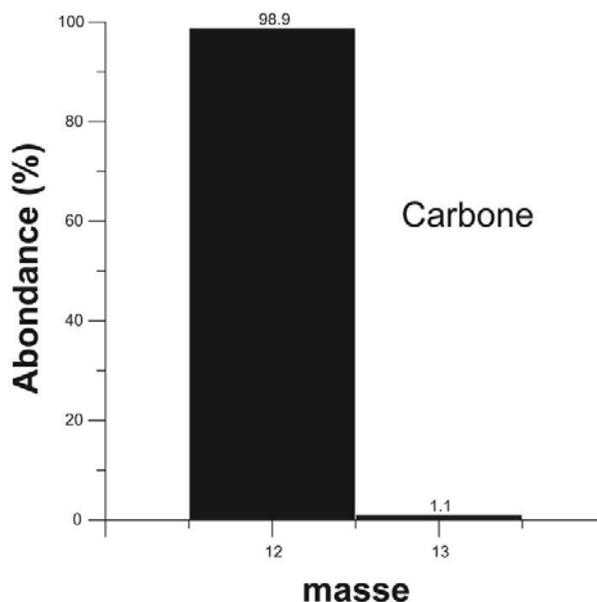


Figure 26 : Abondances isotopiques du carbone.

Le standard international pour le carbone est un fossile calcaire de la PeeDee formation (V-PDB). Lors des processus de transformations chimiques et biologiques naturels, les deux isotopes stables du carbone participent aux réactions, mais les liaisons entre atomes légers seront plus rapidement dissociées (car l'utilisation du ^{13}C lors des différentes réactions chimiques et biologiques requiert plus d'énergie). Donc, les molécules qui comprennent des isotopes légers (^{12}C) vont réagir préférentiellement. En même temps, la fraction de composé de départ s'enrichit en ^{13}C . Ce changement du rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ est un fractionnement isotopique (effet cinétique isotopique). De cette façon, les différents matériaux présents dans la nature possèdent des signatures isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$) distinctes. L'effet cinétique isotopique dépend directement du mécanisme de réaction, le fractionnement isotopique peut donc être utilisé pour identifier un processus de dégradation. Ainsi, la signature isotopique peut aider à discriminer l'origine d'une pollution organique.

L'analyse du $\delta^{13}\text{C}$ d'un composé organique spécifique est effectuée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse et un module de combustion couplé à un spectromètre de masse isotopique (GC-C-IRMS). Dans ce système en ligne (voir Figure 27), les constituants sont d'abord séparés par chromatographie en phase gazeuse (GC), ensuite chaque composé est oxydé dans une interface de combustion (C) située en sortie de colonne GC. Les molécules produites passent ensuite par un réacteur de réduction où le surplus d'oxygène est éliminé. L'interface est également équipée d'un piège de type Nafion® pour éliminer l'eau résiduelle. Les produits (CO_2 de chaque polluant organique présent dans l'échantillon) sont alors introduits dans la source d'ionisation du spectromètre de masse (IRMS), pour la détermination des rapports isotopiques ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) individuels. La précision analytique est comprise entre 0.2 et 0.5‰, et elle dépend de l'élément dosé (concentration) et des spécificités instrumentales. La justesse et la précision sont contrôlées par l'analyse répétée d'échantillons témoins à compositions isotopiques calibrées par rapport aux références internationales. A la variabilité instrumentale (0.2‰, spécifications Thermo Finnigan DeltaPlusXP), s'ajoute la variabilité liée à la préparation des échantillons (pureté des extraits, homogénéité, mode d'injection etc.).

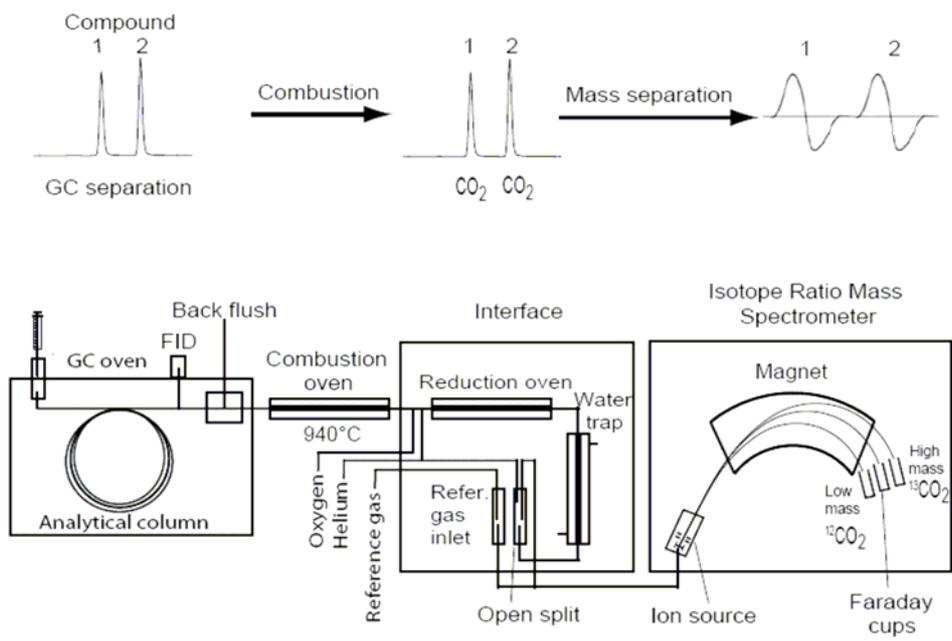


Figure 27 : Schéma pour l'analyse isotopique par GC-IRMS (CSIA) du carbone (présenté dans Hunkeler et al., 2008)

4.1.2 Bibliographie et milieu

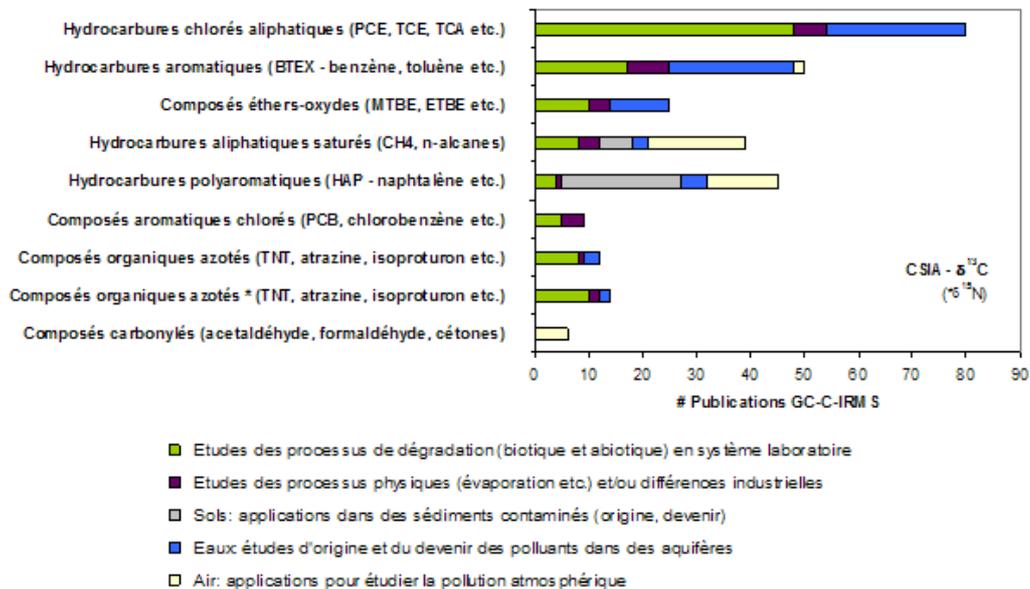


Figure 28 : Synthèse des études de l'analyse isotopique des polluants organiques par GC-C-IRMS

En général, la simple caractérisation ou le suivi des concentrations des polluants dans les eaux souterraines et aquifères des sites contaminés ne constitue pas un indicateur évident d'une dégradation naturelle. En complément des méthodes conventionnelles (identification et quantification des polluants et ses métabolites, modélisations hydrogéologiques, méthodes biologiques), l'utilisation de l'analyse isotopique permet de conclure sur la présence d'une (bio)dégradation des polluants et/ou sur leur origine.

Un des exemples classiques est l'étude des pollutions des eaux souterraines en **composés chlorés aliphatiques**, notamment PCE (perchloroéthylène) et TCE (trichloroéthylène), et le suivi de la biodégradation à l'aide des isotopes stables du carbone (Hunkeler et al., 1999), qui montre une différence significative entre le $\delta^{13}\text{C}$ du produit initial et celui de ses produits de dégradation. Un autre exemple est la dégradation des **composés aromatiques**, notamment du toluène en conditions anaérobiques, qui induit un fractionnement isotopique significatif car la fraction du toluène résiduaire s'enrichit en isotopes de ^{13}C (Meckenstock et al., 1999).

De la même façon, les études laboratoires (en batch) pour étudier l'influence de la dégradation (biotique et abiotique) sur les compositions isotopiques en carbone ont montré que ce fractionnement isotopique est suffisamment discriminant pour être utilisé comme traceur du processus de dégradation pour

- des **composés aromatiques BTEX** (Sherwood Lollar et al., 1999; Ahad et al., 2000; Wilkes et al., 2000; Hunkeler et al., 2001a; Morasch et al., 2001; Spence et al., 2001; Morasch et al., 2002; Mancini et al., 2003; Morasch et al., 2004; Mancini et al., 2006; Tobler et al., 2007; Bouchard et al., 2008a; Fischer et al., 2008; Mancini et al., 2008a; Tobler et al., 2008; Vogt et al., 2008; Fischer et al., 2009),
- des **composés chlorés aliphatiques** (Dayan et al., 1999; Heraty et al., 1999; Hunkeler et al., 1999; Sherwood Lollar et al., 1999; Bloom et al., 2000; Hunkeler & Aravena, 2000b; Bill et al., 2001; Kalin et al., 2001; Slater et al., 2001; Barth et al., 2002; Hunkeler et al., 2002a; Poulson & Naraoka, 2002; Slater et al., 2002; Brungard et al., 2003; Hunkeler et al., 2003; Schuth et al., 2003a; Slater et al., 2003; Chu et al., 2004; Elsner et al., 2004; Hirschorn et al., 2004; VanStone et al., 2004; Beranger et al., 2005; Chartrand et al., 2005a; Nijenhuis et al., 2005; van Breukelen et al., 2005; Zwank et al., 2005a; Beranger et al., 2006; Morrill et al., 2006; Nikolausz et al., 2006; Cichocka et al., 2007; Elsner et al., 2007a; Hirschorn et al., 2007a; Hofstetter et al., 2007; Lee et al., 2007; Liang et al., 2007; Arnold et al., 2008; Cichocka et al., 2008; Elsner et al., 2008; Imfeld et al., 2008a; Prommer et al., 2008; Tiehm et al., 2008; VanStone et al., 2008; Abe et al., 2009a; Abe et al., 2009b; Aeppli et al., 2009; Fletcher et al., 2009; Jennings et al., 2009; Schmidt et al., 2010),
- des **n-alcane**s (Mansuy et al., 1997; Sun et al., 2005; Hough et al., 2006; Kinnaman et al., 2007; Kniemeyer et al., 2007; Bouchard et al., 2008a; Wilkes et al., 2008; Savage et al., 2010),
- pour certains **HAP** (Annweiler et al., 2000; Mazeas & Budzinski, 2002a; Morasch et al., 2002; Yanik et al., 2003a),
- des **composés organo-chlorés aromatiques** (Drenzek et al., 2001; Griebler et al., 2004a; Ewald et al., 2007; Badea et al., 2009; Stelzer et al., 2009),
- des **éthers-oxydes** (MTBE, ETBE, TBA et TAME : Hunkeler et al., 2001b; Gray et al., 2002; Hunkeler et al., 2002b; Kuder et al., 2005; Somsamak et al., 2005; Somsamak et al., 2006; Elsner et al., 2007b; Rosell et al., 2007; McKelvie et al., 2009; Rosell et al., 2010),

- et pour des **hydrocarbures azotés** (Hartenbach et al., 2006; Penning & Elsner, 2007; Hartenbach et al., 2008a; Hofstetter et al., 2008b; Meyer et al., 2008; Penning et al., 2008; Meyer et al., 2009; Penning et al., 2010).

Pour les hydrocarbures pétroliers et autres produits carbochimiques, les rapports isotopiques dépendent de leurs précurseurs chimiques et/ou de la méthode de synthèse utilisée pendant leur production. Donc, les polluants de différentes origines peuvent être discriminés par leurs compositions isotopiques. Par exemple, Dempster et al. (1997) ont montré que les produits chimiques (**BTEX** par exemple) de différentes industries pouvaient être discriminés de manière non-ambiguë sur la base de leurs $\delta^{13}\text{C}$. Cette observation a été également faite pour des **composés chlorés** de différentes industries (Beneteau et al., 1999), pour les ***n*-alcanes** de différentes origines (Li & Xiong, 2009; Li et al., 2009), pour des composés présents dans des essences de différents groupes **pétroliers** (Smallwood et al., 2002; O'Sullivan & Kalin, 2008), pour le **MTBE** (Smallwood et al., 2001) et pour les **PCB** (Horii et al., 2005a; Horii et al., 2005b; Jarman et al., 1998) et les **BDE** (Vetter et al., 2008). Également, Yanik et al. (2003b) ont montré que les analyses $\delta^{13}\text{C}$ des composés spécifiques peuvent être un outil complémentaire pour le traçage des **PCB** dans l'environnement. Bouchard et al. (2008b) ont réalisé une expérience en colonne pour étudier les hydrocarbures pétroliers (**BTEX et *n*-alcanes**) quant au rôle susceptible d'être joué par le processus de diffusion dans le fractionnement isotopique. Le fractionnement en lien avec le dégazage des produits pétroliers et des solvants a été simulé pour les **BTEX** (Harrington et al., 1999), pour les *n*-alcanes (Carpentier et al., 1996), pour le **MTBE** (Kuder et al., 2009) et pour le **TCE** (Poulson & Drever, 1999). En outre, les effets isotopiques ont été étudiés pour la sorption des **BTEX et des composés chlorés** (Slater et al., 2000a; Schuth et al., 2003b; Kopinke et al., 2005).

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, mais souvent de manière cruciale, à celles données par les moyens d'investigation classiques (Mansuy et al., 1997). Les applications aux sols et sédiments contaminés sont donc multiples : au Québec, une corrélation entre les signatures isotopiques des ***n*-alcanes** d'un site contaminé et d'un carburant a été mise en évidence (Rogers & Savard, 1999). Une autre étude a démontré que les altérations telles que la vaporisation, la décomposition photolytique, ou la dégradation microbienne n'engendraient pas de fractionnements isotopiques significatifs d'**HAP** de 2 à 5 cycles aromatiques (O'Malley et al., 1994). D'autres travaux dans ce sens ont cherché à montrer si la biodégradation par des bactéries aérobies créait un fractionnement isotopique. Là encore, les résultats sont les mêmes que précédemment : absence de fractionnement isotopique des hydrocarbures (***n*-alcanes et HAP**, Mazeas et al., 2002). L'utilisation des isotopes du carbone semble être un outil précieux pour l'identification des sources de pollution pour les hydrocarbures, et des travaux ont déjà été effectués dans ce sens, lors notamment du naufrage de l'Erika le 12 décembre 1999 (Mazeas & Budzinski, 2001 et 2002b), où l'application de cette technique d'analyse sur les sédiments collectés sur les côtes françaises Atlantique a permis de confirmer la contamination par les produits pétroliers issus du navire pétrolier Erika. De même, les multiples sources de contamination par les HAP en Antarctique ont été confirmées par les isotopes du carbone (Kim et al., 2006). Vieth & Wilkes (2006) et Wilkes et al. (2008) ont étudié l'effet de biodégradation *in-situ* dans des champs

pétrolifères sur le fractionnement isotopique (surtout sur des *n*-alcanes légers à chaîne courte <C₇). Par ailleurs, la méthode a été appliquée dans des études sur l'origine (ou, dans certains cas pour estimer une influence éventuelle de dégradation) des *n*-alcanes et des HAP présents dans des sédiments (Bakel et al., 1994; O'Malley et al., 1996a; O'Malley et al., 1996b; Smirnov et al., 1998; McRae et al., 2000a; McRae et al., 2000b; Silliman et al., 2000; Okuda et al., 2002a; Philp et al., 2002; Wilcke et al., 2002; Stark et al., 2003; Sun et al., 2003a; Glaser et al., 2005; Walker et al., 2005; Graham et al., 2006; Saber et al., 2006; Yan et al., 2006; Gocht et al., 2007; Kim et al., 2008; Ou et al., 2010).

Dans le domaine des eaux et des aquifères contaminés, les applications majeures du CSIA se trouvent pour des études de la dégradation *in-situ*. Surtout, l'atténuation naturelle des hydrocarbures aromatiques volatils et des solvants chlorés est de plus en plus étudiée en raison des potentialités offertes par cette technique d'analyse. Les études CSIA pour caractériser spécifiquement la dégradation dans des aquifères *in-situ* (par l'utilisation des isotopes du carbone des polluants spécifiques) ont principalement été effectuées pour **les BTEX** (Stehmeier et al., 1999; Mancini et al., 2002; Richnow et al., 2003a; Richnow et al., 2003b; Bugna et al., 2004; Griebler et al., 2004b; Steinbach et al., 2004; Bugna et al., 2005; McKelvie et al., 2005; Spence et al., 2005; Vieth et al., 2005; Fischer et al., 2006; Schirmer et al., 2006; Fischer et al., 2007; Ahad & Slater, 2008; Beller et al., 2008; Gelman & Binstock, 2008; Battle-Aguilar et al., 2009; Fischer et al., 2009) et pour **les composés chlorés aliphatiques** (Hunkeler et al., 1999; Hunkeler et al., 2000; Slater et al., 2000b; Sherwood Lollar et al., 2001; Hunkeler et al., 2003; Vieth et al., 2003; Chartrand et al., 2005b; Hunkeler et al., 2005; Morrill et al., 2005; McKelvie et al., 2007a; Nijenhuis et al., 2007; Imfeld et al., 2008b; Abe et al., 2009c; Carreon-Diazconti et al., 2009; Kuhn et al., 2009; Morrill et al., 2009; Pooley et al., 2009; Aeppli et al., 2010a) Les études de la dégradation des BTEX se sont focalisées sur le benzène. Dans le cas des solvants chlorés, l'attention est portée sur le PCE et le TCE. Par ailleurs, les études CSIA dans des eaux contaminées ont été faites pour **les éthers-oxydes MTBE, TBA et TAME** (Kolhatkar et al., 2002; Kuder et al., 2005; Spence et al., 2005; Zwank et al., 2005b; McKelvie et al., 2007a et 2007b; Gelman & Binstock, 2008; Lesser et al., 2008; Kujawinski et al., 2010), et pour **les hydrocarbures azotés TNT et DNT** (Amaral et al., 2009b). Pour prouver la dégradation **des HAP** dans des milieux aquatiques, les études CSIA sont limitées aux différents types des **naphtalènes** (Richnow et al., 2003a; Griebler et al., 2004b; Steinbach et al., 2004; Vinzelberg et al., 2005). De la même façon, les analyses isotopiques des composés organiques ont servi à contrôler l'efficacité d'un biotraitement des composés chlorés (particulièrement 1,2-DCA et TCE) dans des aquifères *in-situ* (Song et al., 2002; Hirschorn et al., 2007b) et en aval d'une barrière perméable réactive (VanStone et al., 2005). Les études par Bouchard et al. (2005 et 2008c) ont montré que l'obtention de preuve de la biodégradation des COV (BTEX et *n*-alcanes) dans la zone non saturée (vadose) par l'analyse isotopique est plus complexe que dans la zone saturée, car l'effet de diffusion affecte également le rapport isotopique. De même, Kirtland et al. (2003 et 2005) ont caractérisé la biodégradation dans une zone vadose d'un aquifère contaminé avec des composés chlorés aliphatiques (PCE, TCE, etc.) à l'aide de méthodes isotopiques du carbone. Ainsi, des méthodes de modélisation géochimique/hydraulique sont combinées avec des méthodes isotopiques pour une meilleure quantification et une prédiction plus fine de la dégradation naturelle des BTEX et des composés

chlorés (Peter et al., 2004; Abe & Hunkeler, 2006; Mak et al., 2006; Van Breukelen, 2007a et 2007b; Atteia et al., 2008; Blum et al., 2009; Pooley et al., 2009). Les études effectuées plutôt pour trouver l'origine d'une contamination dans l'eau ou à la fois la dégradation et l'origine des sources sont disponibles pour les **BTEX** (Kelley et al., 1997; Mancini et al., 2008b), pour les **HAP** (Hammer et al., 1998), les **hydrocarbures chlorés aliphatique** (Hunkeler et al., 2004; Eberts et al., 2008; Blessing et al., 2009), pour le **MTBE** (Wilson et al., 2005; Oudijk, 2008;) et pour le **TNT** (Coffin et al., 2001). Pour les **n-alcanes** Boyd et al. (2006) ont proposé une méthode statistique combinée avec des résultats d'analyse CSIA pour une meilleure identification des sources dans l'eau.

Les rapports isotopiques du carbone des **n-alcanes et aussi des HAP** peuvent être un outil pour le traçage de ces polluants dans l'atmosphère, par exemple pour différencier l'origine des émissions issues des gaz d'échappements ou de la combustion de la biomasse (bois, charbon, Ballentine et al., 1996; McRae et al., 1996; O'Malley et al., 1997; McRae et al., 1998; McRae et al., 1999; Okuda et al., 2003; Sun et al., 2003b; Nara et al., 2006). Afin de discriminer des sources de contamination atmosphérique urbaine, cette approche a été appliquée pour les **n-alcanes** (Rudolph et al., 1997; Rudolph et al., 2002), pour les **HAP** (Norman et al., 1999; Okuda et al., 2002b; Okuda et al., 2004; Glaser et al., 2005; Liu et al., 2005; Mikolajczuk et al., 2010) et pour les **BTEX** (Rudolph et al., 2002; Turner et al., 2006b). Pour une comparaison avec des **n-alcanes** présents dans les gaz naturels, des rapports isotopiques pour les composés de cette origine sont également disponibles (Baylis et al., 1994; Rowe & Muehlenbachs, 1999; Huiban et al., 2009). La composition isotopique des aldéhydes et des cétones peut servir comme traceur des sources de ces **composés carbonylés** dans l'air (Wen et al., 2004 et 2005; Rice & Quay, 2006; Yu et al., 2006; Guo et al., 2009; Rice & Quay, 2009). En outre, les rapports isotopiques du carbone peuvent être utiles pour une meilleure compréhension des émissions des biogaz et des processus d'oxydation du **méthane** à travers des couvertures d'installations de stockage des déchets (Barlaz et al., 2004; Bergamaschi et al., 1998; Bogner et al., 1996; Borjesson et al., 2001; Cabral et al., 2010; Chanton et al., 1999; Chanton et al., 2008; Grossman et al., 2002; Merritt et al., 1995; Rice et al., 2001).

Des perspectives pour des composés non-volatils (et donc qui ne sont pas accessibles par chromatographie en phase gazeuse) dans le domaine de l'analyse isotopique ^{13}C concernent le développement des couplages chromatographie en phase liquide - chemo-combustion - spectrométrie de masse isotopique (LC-IRMS : Caimi & Brenna, 1993; Brand & Dobberstein, 1996; Teffera et al., 1996; Caimi & Brenna, 1997; Krummen et al., 2004; Sessions et al., 2005). Les applications publiées comprennent des études pour l'authentification de l'origine des substances organiques, notamment dans le domaine de la répression des fraudes alimentaires et pharmaceutiques (p.ex. aminoacides, acides gras, acétate, saccharoses, stéroïdes, collagène) (Godin et al., 2007 et 2008). L'application dans le domaine des polluants organiques dans l'environnement est encore problématique et se restreint apparemment à une seule et unique étude technique concernant l'analyse isotopique du carbone d'un produit phytosanitaire (le bentazone) par LC-IRMS (Reinnicke et al., 2010).

4.2 Isotopes stables de l'hydrogène

4.2.1 Méthodologie

L'hydrogène consiste en deux isotopes stables, ^1H et ^2H (D ou Deutérium), avec une abondance d'environ 99.985 et 0.015% (Figure 29). Ce rapport isotopique a une variation naturelle supérieure aux variations de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$, du fait de la différence de masse relative très importante entre les deux isotopes.

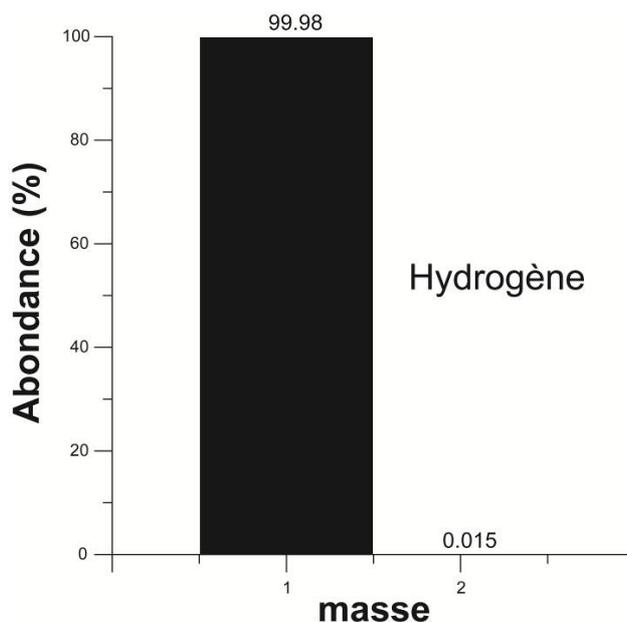


Figure 29 : Abondances isotopiques de l'hydrogène.

La mesure des compositions isotopiques en hydrogène (δD) par CSIA est effectuée à l'aide d'un système GC-TC-IRMS en flux-continu (même principe que pour le carbone, voir paragraphe 4.1.1, mais équipé avec un four à haute température). Ce système analytique se compose d'un chromatographe en phase gazeuse (GC), couplé à un spectromètre de masse isotopique (IRMS). L'interface est assurée par un four de haute température (thermo-combustion : TC à $T > 1400^\circ\text{C}$) pour réduire chaque composé organique présent dans l'échantillon en hydrogène (sous forme de gaz H_2). Le gaz d'analyse est ensuite directement transféré dans la source d'ionisation du spectromètre de masse, pour la détermination des rapports isotopiques (D/H) de chaque polluant individuel (Hilkert et al., 1999 ; Sessions et al., 2001). La précision analytique d'après les spécifications de l'instrument est définie à 2-5‰ (préparation comprise, voir également les spécifications analytiques dans le tableau 1).

4.2.2 Bibliographie et milieu

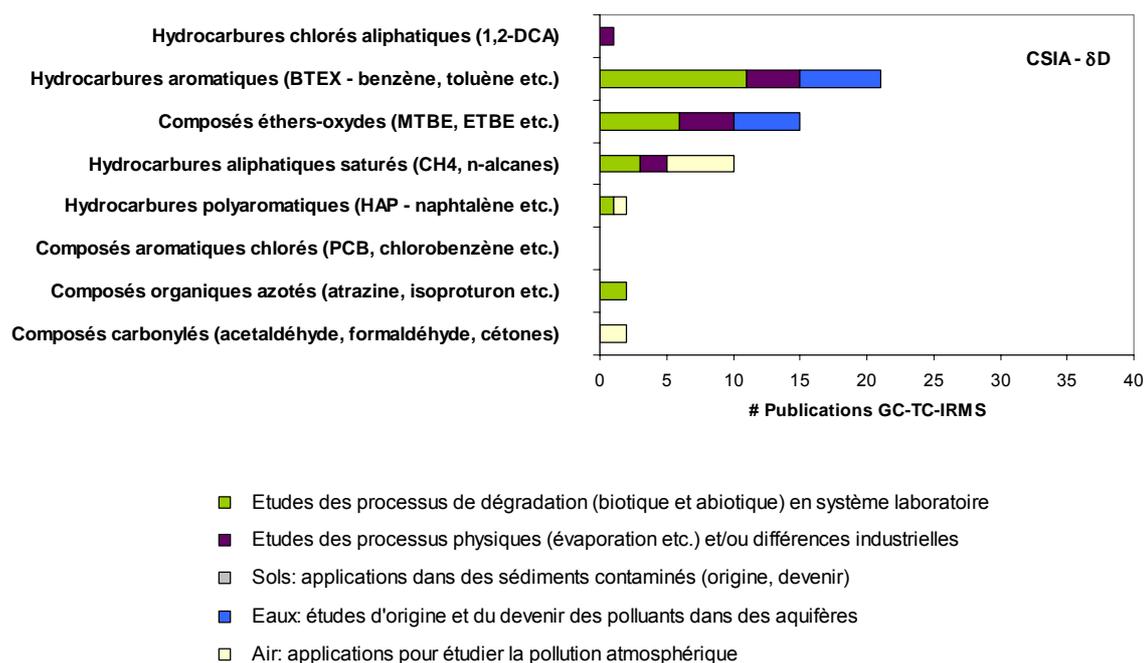


Figure 30 : Synthèse des études de l'analyse isotopique des polluants organiques par GC-TC-IRMS

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. Appliqués aux domaines de la chimie environnementale les isotopes stables de l'hydrogène sont devenus des outils importants. Parce que les composés organiques ont généralement des compositions isotopiques en carbone ($\delta^{13}\text{C}$) et en hydrogène (δD) caractéristiques de leurs sources d'émission, les polluants de différentes origines peuvent être discriminés par leurs compositions isotopiques ; surtout lorsque l'on combine les deux systèmes isotopiques (études bidimensionnelles $\delta^{13}\text{C}$ et δD). Par exemple, Smallwood et al. (2001) et O'Sullivan & Kalin (2008) ont montré que les différents groupes **pétroliers** pouvaient être discriminés 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, Sun et al. (2003b) ont reporté que les analyses δD des composés spécifiques peuvent être un outil complémentaire pour le traçage des **HAP** dans l'environnement, surtout si les isotopes de l'hydrogène sont utilisés conjointement à ceux du carbone. Wang & Huang (2001 et 2003) et Kuder et al. (2009) ont étudié le fractionnement isotopique en hydrogène pour les **hydrocarbures pétroliers (BTEX, *n*-alcanes et/ou MTBE)** induit par la vaporisation. En outre, les effets isotopiques en hydrogène ont été étudiés pour la vaporisation de **TCE** (Poulson & Drever, 1999) et pour la sorption des **BTEX** (Schuth et al., 2003b).

Les études en laboratoire pour étudier l'influence de la dégradation (biotique et abiotique) sur les compositions isotopiques en hydrogène se focalisent sur des **composés aromatiques (BTEX)** (Ward et al., 2000; Hunkeler et al., 2001a; Morasch et al., 2001; Morasch et al., 2002; Mancini et al., 2003; Mancini et al., 2006; Fischer et al., 2008; Mancini et al., 2008a; Tobler et al., 2008; Vogt et al., 2008;

Fischer et al., 2009) et les **éthers-oxydes (MTBE, ETBE, TAME)** (Gray et al., 2002; Kuder et al., 2005; Elsner et al., 2007b; Rosell et al., 2007; McKelvie et al., 2009; Rosell et al., 2010). Les expériences de laboratoire qui s'intéressent à l'influence de la dégradation sur les compositions isotopiques en hydrogène (et donc des facteurs ϵ_H) sont également disponibles pour les ***n*-alcanes** (Pond et al., 2002; Sun et al., 2005; Kinnaman et al., 2007), dans la famille des HAP pour le **naphtalène** (Morasch et al., 2002), et dans le cas des composés hydrocarbures azotés pour l'**atrazine** (Hartenbach et al., 2008a) et pour l'**isoproturon** (Penning et al., 2010). Les études ont montré que le fractionnement isotopique est suffisamment discriminant et que l'évolution de la signature isotopique dans le temps et l'espace peut donc être utilisée comme traceur de la nature des processus de dégradation qui règnent dans des milieux souterrains.

D'après la recherche bibliographique que nous avons effectuée, il semble que cet outil n'ait pas encore été appliqué à l'étude des pollutions du sol et des sédiments. Les études dans le domaine des eaux et des aquifères contaminés ont mis en évidence une biodégradation des **hydrocarbures aromatiques (BTEX)** (Mancini et al., 2002; Steinbach et al., 2004; McKelvie et al., 2005; Fischer et al., 2007; Fischer et al., 2009) et des **éthers-oxydes (MTBE, TBA, TAME)** (Kuder et al., 2005; Zwank et al., 2005b; McKelvie et al., 2007a; Lesser et al., 2008; Kujawinski et al., 2010). A l'heure actuelle, une seule étude CSIA ayant appliqué les analyses isotopiques δD (combiné avec $\delta^{13}C$) pour la discrimination des sources d'une pollution BTEX (benzène et chlorobenzène) dans un aquifère contaminé (Mancini et al., 2008b) semble disponible dans la littérature. Pour permettre des investigations sur l'origine et le devenir des hydrocarbures pétroliers dans des systèmes aquatiques, Wang et al. (2004) ont présenté une technique d'extraction pour l'analyse en très faibles quantités des *n*-alcanes et des HAP dans l'eau. Van Breukelen (2007a) mis en évidence un fractionnement isotopique de type Rayleigh modifié sur la base CSIA multidimensionnel ($\delta^{13}C$ et δD) pour une meilleure quantification de la biodégradation du MTBE dans un aquifère contaminé. Dans pratiquement tous les cas, lors d'une application en milieu (sur site), les isotopes de l'hydrogène sont utilisés conjointement à ceux du carbone. De manière contrastée par rapport aux solvants chlorés, les études de laboratoire s'intéressent à l'influence de la biodégradation sur les compositions isotopiques en carbone des composés aromatiques qui ont montré de plus faibles variations de $\delta^{13}C$ (Mancini et al., 2002). Les études portant sur les compositions isotopiques en hydrogène, toujours pour les composés aromatiques, montrent des variations supérieures de δD (par rapport au $\delta^{13}C$; Ward et al., 2000; Hunkeler et al., 2001a; Mancini et al., 2003). Sur la base de ces études, Ward et al. (2000) suggèrent d'utiliser les δD comme indices plus probants de l'implication de la biodégradation des BTEX, tandis que les $\delta^{13}C$ pourraient servir comme traceurs de sources de contamination en BTEX ou traceurs du transport de ces derniers dans les aquifères contaminés (Dempster et al., 1997).

Dans le domaine des contaminations atmosphériques, la technique CSIA des isotopes stables de l'hydrogène (δD , en combinaison avec le $\delta^{13}C$) a été appliquée jusqu'à présent à l'étude de la pollution par des **composés carbonylés** comme les aldéhydes et les cétones (Rice & Quay, 2006; Rice & Quay, 2009) et pour une meilleure compréhension des émissions des gaz de décharge et des processus d'oxydation du **méthane** (Bogner et al., 1996; Bergamaschi et al., 1998; Rice et al., 2001; Yamada et al., 2003) et ainsi pour le développement des émissions atmosphériques du **méthane** (p.ex. Bock et al., 2010).

En plus de mettre en évidence l'existence du fractionnement isotopique et de quantifier la biodégradation en utilisant le modèle de Rayleigh, les expérimentations de laboratoire permettent de distinguer entre les différentes voies de dégradation d'un composé, surtout en utilisant l'approche multidimensionnelle (Morasch et al., 2001; Mancini et al., 2003; Kuder et al., 2005; Zwank et al., 2005b; van Breukelen, 2007a; Fischer et al., 2008; Hartenbach et al., 2008a; Tobler et al., 2008; Vogt et al., 2008; McKelvie et al., 2009; Kujawinski et al., 2010). En raison de l'analyse problématique des composés chlorés (coproduction de l'acide chlorhydrique dans le four de réduction), aucune application sur les isotopes de l'hydrogène des hydrocarbures chlorés ne semble disponible dans la littérature. Néanmoins, Chartrand et al. (2007) ont présenté une technique CSIA prometteuse qui permet d'effectuer l'analyse isotopique de l'hydrogène d'un produit hydrocarbure chloré (1,2-DCA dans leur exemple) sans l'effet destructif de la coproduction de l'acide chlorhydrique.

4.3 Isotopes stables de l'azote

4.3.1 Méthodologie

A l'heure actuelle, l'emploi de la technique CSIA se limite essentiellement aux isotopes du carbone et de l'hydrogène, bien que d'autres isotopes, tels ceux de l'azote et de l'oxygène, soient analytiquement accessibles (Brand et al., 1994). Parmi les deux isotopes de l'azote, le ^{14}N compte pour 96.635% et est accompagné par 0.365% de l'isotope lourd (^{15}N). Les analyses de $\delta^{15}\text{N}$ (rapport $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) par GC-C-IRMS suivent le schéma à peu près de celui indiqué dans la figure 15: après séparation par chromatographie en phase gazeuse chaque molécule est oxydée dans une interface de combustion située en sortie de colonne GC, ensuite passage par un four réducteur où les oxydes d'azote sont réduits en N_2 . L'interface est en outre équipée d'un piège cryogénique (pour la séparation de CO_2) et une membrane de type Nafion® (pour piéger de l'eau). La précision analytique est typiquement comprise entre 0.3‰ et 0.7‰.

4.3.2 Bibliographie et milieu

Les analyses CSIA pour la détermination isotopique de l'azote par GC-C-IRMS sont encore relativement rares. Coffin et al. (2001) ont présenté des méthodes GC-C-IRMS pour l'analyse isotopique ($\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$) d'un composé aromatique azoté. Cette étude montre que le **trinitrotoluène (TNT)** de différentes origines peut être discriminé sur la base de ses rapports isotopiques. En outre, ces auteurs ont appliqué cette méthode pour étudier la dégradation éventuelle du TNT en batch (étude laboratoire) et par la suite, sur un site industriel dans un aquifère contaminé (étude *in-situ*). Berg et al. (2007) ont présenté une méthode d'extraction plus efficace pour l'analyse isotopique ($\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$) des **composés aromatiques azotés comme le di- et trinitrotoluène** présent dans l'eau en faible quantité. Ces auteurs ont ainsi pu déterminer les facteurs d'enrichissement (ϵ_{N}) pour différents hydrocarbures azotés en lien avec leur réduction en milieu abiotique (anaérobie) dans une étude de la dégradation en batch (Berg et al., 2007). Les processus de la biodégradation (Hofstetter et al., 2008b) et la dégradation abiotique (Gorski et al., 2010) de **nitrobenzène** ont été étudiés en système batch

Etude RECORD n°09-0138/1A

laboratoire. De la même façon, les facteurs d'enrichissement (ϵ_N) pour différents processus de dégradation abiotique ont été mis en évidence pour d'autres **dérivés nitrés et chloronitrés du benzène et du toluène** (Hartenbach et al., 2006; Tobler et al., 2007; Hartenbach et al., 2008b; Hofstetter et al., 2008c). Penning & Elsner (2007) ont développé une méthode analytique pour **l'herbicide isoproturon** et ont pu mettre en évidence des différences isotopiques entre trois fournisseurs. Ces auteurs ont également étudié le fractionnement isotopique pendant l'hydrolyse de l'isoproturon (Penning & Elsner 2007; Penning et al., 2008) et les fractionnements isotopiques induits par les différents processus de biodégradation de ce produit (Penning et al., 2010). Hartenbach et al. (2008a) et Meyer et al. (2008 et 2009) ont présenté l'analyse et aussi le fractionnement isotopique induit par la dégradation de **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 procédés est possible pour cet herbicide (Hartenbach et al., 2008a). Une méthode de dérivation pour l'analyse de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$ de **l'herbicide bentazone** par GC-C-IRMS a été mise au point par Reinnicke et al. (2010).

4.4 Autres systèmes isotopiques (inclus la problématique du chlore)

Les isotopes stables de l'oxygène ont une abondance de 99.759% (^{16}O), 0.037% (^{17}O) et 0.204% (^{18}O). Une analyse des isotopes de l'oxygène (rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) est en théorie possible par GC-TC-IRMS, mais il existe des problèmes considérables de contamination du signal isotopique par l' O_2 ajouté pendant la pyrolyse des composés en CO en ligne, et le transfert en flux-continu. Jusqu'à présent on trouve quelques applications dans le domaine du contrôle alimentaire, mais pas d'application pour des contaminations organiques (Zech et al. 2009).

Une extension de la méthode CSIA par la technique GC-IRMS pour la mesure des isotopes du chlore ($^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$) ou du soufre ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) n'est pas possible à cause de la nécessité de la transformation des molécules organiques en ligne dans un gaz développé pour les analyses par IRMS (comme le CH_3Cl ou le SO_2). Pour l'analyse isotopique du chlore de composés organiques individuels, des techniques différentes sont en cours de développement par TIMS, par GC-MS, et par IRMS. Toutes ces techniques sont peu conventionnelles, parfois problématiques et souvent limitées à certaines molécules et à certaines spécifications d'appareils.

Des techniques d'analyse isotopique du chlore en mode statique par dual inlet-IRMS ont été développées (Long et al., 1993 ; Holt et al., 1997 ; Jendrzewski et al., 1997 ; Ader et al., 2001). Cette mesure comporte d'abord une étape préalable de préparation des échantillons sur des lignes d'extraction (précipitation sous forme d' AgCl ou CuCl , respectivement) et leur transformation dans un gaz analysable (CH_3Cl) hors-ligne. Quelques études ont été réalisées pour analyser les différences isotopiques des produits industriels comme p.ex. le PCE, le TCE et le TCA (vanWarmerdam et al., 1995; Holt et al., 1997; Jendrzewski et al., 1997; Beneteau et al., 1999; Jendrzewski et al., 2001; Shouakar-Stash et al., 2003), les PCB (Reddy et al., 2000; Drenzek et al., 2002) et les pesticides chlorés comme le mirex, l'aldrine, le lindane, l'atrazine etc. (Drenzek et al., 2002; Annable et al., 2007). Le principe d'analyse a été appliqué pour la détermination des rapports isotopiques du chlore inorganique comme le chlorure dissous (Cl^-) de l'eau de mer, des saumures et des eaux salines (Long

et al., 1993; Jendrzewski et al., 1997; Ader et al., 2001; Zhang et al. 2007) et des chlorates et perchlorates (Ader et al., 2001; Sturchio et al., 2009). En outre, il existe des applications pour des produits organiques dans des eaux contaminées (Jendrzewski et al., 1997; Sturchio et al., 1998; Beneteau et al., 1999; Holt et al., 2001) et dans des sédiments (Reddy et al., 2000). Pour certains composés chlorés des études de la dégradation biotique et abiotique (Heraty et al., 1999; Reddy et al. 2002a et 2002b; Coleman et al., 2003; Sturchio et al., 2003; Drenzek et al., 2004; Hofstetter et al., 2007; Sturchio et al., 2007; Ader et al., 2008) et d'évaporation (Huang et al., 1999) dans des expériences en laboratoire ont été faites pour analyser les effets d'un éventuel fractionnement isotopique du chlore.

Le même principe d'analyse (précipitation sous forme d'AgCl et conversion pour CH₃Cl) a été modifié pour une analyse isotopique du chlore par EA-IRMS (Wassenaar & Koehler 2004). Les auteurs ont utilisé cette technique pour étudier la composition isotopique du chlorure inorganique dissous (Cl⁻) des milieux aquatiques et du chlorure organique présent dans des tissus adipeux des animaux du fait de la pollution environnementale par des produits chlorés. Récemment, la méthode a été appliquée pour la détermination des rapports isotopiques du chlorure dissous dans l'eau de pluie pour identifier la contribution anthropique et naturelle (Koehler & Wassenaar, 2010). Shouakar-Stash et al. (2005) ont proposé une méthode pour la détermination de la composition isotopique du chlorure dissous (Cl⁻) basée sur le principe de précipitation sous forme de AgCl et la conversion en CH₃Cl hors-ligne suivie par l'analyse sur un système GC-IRMS modifié.

Une autre méthode consiste en la préparation d'échantillon sous la forme CsCl, suivie d'une analyse isotopique en TIMS du sel formé (Numata et al., 2002a; Holmstrand et al., 2004). Cette méthode a été appliquée pour une étude de l'origine des dioxines dans les sols (Holmstrand et al., 2006a), et pour étudier la dégradation des DDT présents dans des tissus adipeux des animaux (Holmstrand et al., 2007 et 2010a). En outre, des analyses par TIMS existent pour différents mélanges des PCB (Mandalakis et al., 2008), pour analyser les différences isotopiques entre différents fournisseurs des solvants chlorés (Numata et al., 2002a) et pour étudier le fractionnement isotopique du chlore pendant la biodégradation de TCE et de PCE (Numata et al., 2002b).

Toutes ces méthodes mentionnées ci-dessus par différents couplages IRMS ou TIMS consistent en une analyse de la composition isotopique de la matière présente totale (« bulk isotope analysis »). Donc, les applications sont limitées à des contaminations par un seul produit, car il s'agit d'une analyse de tout le chlorure présent dans l'échantillon. Pour une analyse des rapports isotopiques d'un produit spécifique présent dans un mélange, il faut utiliser une méthode de séparation chromatographique en amont, soit hors-ligne comme proposé par Holmstrand et al. (2006b) soit *on-line* comme présenté dans le paragraphe suivant pour des analyses spécifiques (« compound-specific isotope analysis – CSIA »).

Une technique CSIA reportée par Shouakar-Stash et al. (2006) utilise un appareillage GC-IRMS modifié: après la séparation chromatographique, les composés sont introduits par passage directe (sans aucune transformation dans un gaz analysable) dans la source d'ionisation de l'IRMS. Cette méthode requiert un système spécifique de cages de Faraday (jusqu'à m/z 96), des paramètres d'ionisation adaptés, une production « maison » pour un gaz de référence du même type que le composé analysé, et une injection de ce gaz à l'aide de réservoirs de gaz variables. En tenant compte

du fait que cette technique n'inclut pas de transformation des composés, il s'agit d'une analyse isotopique de fragments ioniques (p.ex. pour le trichloroéthylène (TCE) dans des cages de Faraday adaptées à des masses m/z 97 et 95, pour le tétrachloroéthylène (PCE) adaptées à m/z 96 et 94 et par conséquent cette technique est limitée à seulement certaines molécules. Cette méthode a cependant été appliquée à des eaux contaminées pour étudier le fractionnement isotopique du chlore associé à la biodégradation du dichloroéthylène et du chlorure de vinyle dans des aquifères mais aussi à des systèmes expérimentaux en laboratoire (Shouakar-Stash et al., 2009; Abe et al., 2009a). Pour certains COV, les rapports isotopiques du chlore ont été analysés par quadrupole GC-MS (Aeppli et al., 2010b; Sakaguchi-Soder et al., 2007). Cette technique permet une analyse des masses différentes pour tous les fragments d'ionisation en même temps pour tous les composés présents dans un échantillon et un calcul des rapports isotopiques basé sur des différences de masses plus importantes. Une technique par couplage de chromatographie en phase gazeuse et d'un spectromètre de masse à plasma à couplage inductif et multicollection ICP-MS-MC Neptune (GC/MC-ICP-MS) a été décrite pour l'analyse isotopique du chlore des composés organochlorés aliphatiques par Van Acker et al. (2006).

Elsner & Hunkeler (2008) et Hunkeler et al. (2009) ont proposé des concepts théoriques pour améliorer l'interprétation des fractionnements cinétiques du chlore et une modélisation des processus de la biodégradation sur la base des valeurs isotopiques du chlore.

Récemment, une technique par couplage GC/MC-ICP-MS a permis une analyse isotopique du soufre ($\delta^{34}\text{S}$) des composés organiques volatils individuels déterminé dans un mélange des différents thiophènes et benzothiophènes (Amrani et al., 2009) et une analyse isotopique de bromure ($\delta^{81}\text{Br}$) des diphényléthers bromés (Holmstrand et al., 2010b).

5. Les isotopes du soufre, traceurs de sources de pollution

5.1 Isotopes du soufre et impact minier

Les isotopes du soufre sont depuis longtemps utilisés comme traceurs caractéristiques des minéralisations (Galindo et al., 1994 ; Klein et al., 2005 ; Lerouge et al., 1999 ; 2005 ; Li et al., 2006 ; Ripley et Li, 2007 ; Sánchez et al., 2010) et sont régulièrement mis en œuvre afin de tracer l'impact des activités minières sur les hydrosystèmes de surface (Ostlund et al., 1995 ; Otero et al., 2008). Sont également étudiées, de manière expérimentale, les altérations des minéraux dans les minéralisations (Taylor et al., 1984).

L'origine des sulfates dans les eaux souterraines, sous influence des activités minières, est généralement bien identifiée par les isotopes du soufre, comme de nombreuses études l'ont mise en évidence (Toran, 1987 ; Otero et Soler, 2002 ; Kirste et al., 2003 ; Edraki et al., 2005 ; de Caritat et al., 2005 ; Leybourne et al., 2006 ; Sracek et al., 2004 ; Trettin et al., 2007 ; Migaszewski et al., 2008 ; Junghans et Tichomirowa, 2009 ; Gammons et al., 2010). Des travaux ont également été menés sur la remédiation d'anciennes mines et les isotopes du soufre ont permis de tracer l'impact des produits utilisés, comme les « *pressurized fluidized bed combustion byproducts* » utilisés dans les anciennes mines de charbon afin de tamponner les pH acides (Haefner, 2001 ; Elswick et al., 2007).

5.2 Isotopes du soufre traceur des polluants et des processus d'atténuation dans les eaux souterraines.

Les isotopes du soufre sont un des excellents traceurs des contaminations dans les eaux souterraines, en liaison avec les concentrations en sulfates, que les pollutions soit d'origines industrielles (Adar et Nativ, 2003 ; Torssander et al., 2006), agricoles (Kaown et al., 2009) ou humaines (Hosono et al., 2009) ou issues du fond naturel (Xie et al., 2009).

Les modèles hydrochimiques et hydrogéologiques de migration de la pollution et d'atténuation dans le *Lincolnshire Limestone aquifer* (Est de l'Angleterre) ont pu être réexaminés en utilisant les isotopes du soufre $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates et sulfures. L'utilisation de ces isotopes a permis de mettre en évidence différentes sources de sulfates et leur importance relative dans le système aquifère et donc de mieux contraindre les modèles (Moncaster et al., 2000).

Les eaux dans les systèmes d'épuration en milieu urbain peuvent être également investiguées par les isotopes du soufre (Houhou et al., 2010) ainsi que les eaux urbaines (Grasby et al., 1997 ; Bottrell et al., 2008 ; Hosono et al., 2010). Les effets des processus de réduction des sulfates par l'activité microbienne sont également tracés dans les aquifères contaminés (Bolliger et al., 2001 ; Schroth et al., 2001).

Enfin, un peu en marge des études des eaux souterraines, les isotopes du soufre ont été utilisés pour tracer les eaux usées dans les rejets vers les eaux côtières (Sweeney et Kaplan, 1980 ; Tucker et al., 1999) et les impacts agricoles sur des bassins versants (Brenot et al., 2007).

du soufre dans des sites de stockage de déchets. Les travaux portent plus sur les contaminations des eaux, à une échelle plus globale que l'étude de l'impact d'un site sur le milieu.

6. Exemples d'utilisation récents des méthodes isotopiques

6.1 Les polluants métalliques

Des exemples d'utilisation des isotopes des polluants métalliques sont développés dans les paragraphes ci-dessous. Ces exemples illustrent les isotopes du plomb (Pb) dans les compartiments hydrosystème, sol-sédiment et atmosphère, ainsi que les isotopes du mercure (Hg)

6.1.1 Les isotopes du plomb (Pb) dans les eaux

Le traçage des sources de plomb anthropique dans les eaux de surface et souterraines a été relativement peu étudié pour ce qui concerne la phase dissoute ($< 0.45 \mu\text{m}$) proprement dite (Kurkjian et al., 2004 ; de Caritat et al., 2005) . La majeure partie des études sur les rivières est consacrée à la phase particulaire (matière en suspension) sur laquelle le Pb est préférentiellement adsorbé, et qui constitue ainsi le vecteur principal du transport du Pb dans un bassin versant (e.g. Allègre et al., 1996).

Leybourne et al. (2009) ont utilisé les isotopes du Pb dans la phase dissoute d'eaux de rivières et eaux souterraines afin de tracer les sources de métaux à des fins d'exploration minière. Les eaux souterraines et de surface d'un secteur minier mature (mine de Bathurst) au Nouveau-Brunswick, Canada ont été analysés en composition isotopique du Pb. Les auteurs ont montré que les eaux proximales des dépôts Zn-Pb de sub-surface du gisement de Restigouche ont des compositions isotopiques en Pb identiques à la galène d'un certain nombre de gisements de sulfures massifs volcanogènes du secteur minier (Figure 31; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.18 \text{ à } 18.34$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.63 \text{ à } 15.68$; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.10 \text{ à } 38.21$) et globalement moins radiogéniques que celles des roches locales encaissantes.

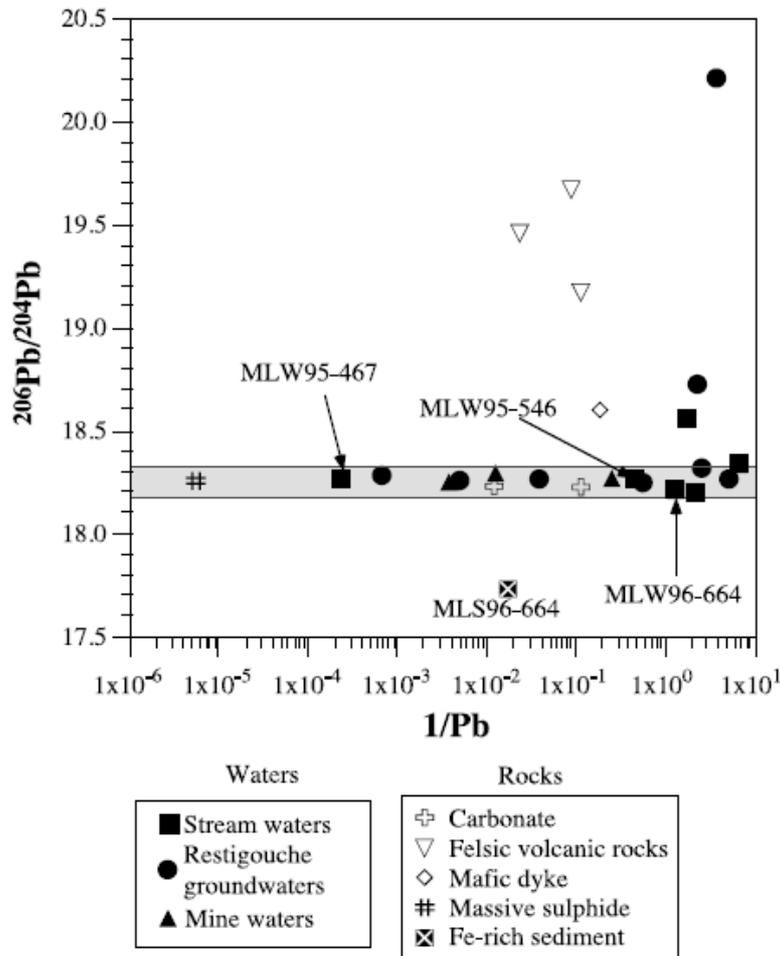


Figure 31 : Diagramme $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $1/\text{Pb}$ des eaux de BMC waters et des roches encaissantes. La zone grisée représente les compositions isotopiques des galènes de la zone BMC (les teneurs en pb des roches sont exprimées en ppm, celles des eaux en ppb)

Ces signatures confirment donc que ces eaux ont du Pb qui provient principalement de la galène, ce qui est en accord avec les teneurs élevées en Pb de certaines eaux. Les eaux souterraines les plus éloignées du gisement de Restigouche ont des compositions isotopiques en Pb plus radiogéniques, qui semble être héritées de l'altération des minéraux riches en uranium et thorium des roches volcaniques locales. Les auteurs ont montré que contrairement aux études antérieures de particules et sédiments de rivière associés à des sulfures massifs, il n'existe aucune corrélation entre la teneur en Pb dissous et la signature isotopique en raison du caractère insoluble de Pb dans l'eau. Les auteurs concluent que la composition isotopique du Pb de la phase dissoute des eaux peut être utilisée comme un puissant outil de traçage des sources de Pb, notamment avec des implications importantes pour l'exploration minière.

6.1.2 Les isotopes du plomb (Pb) dans les sols et sédiments

De nombreuses études sont publiées sur les sols et sédiments. Cheng et al. (2010) proposent une synthèse sur l'application des isotopes du Pb pour tracer les sources de Pb en Chine, et en particulier sur les sédiments de rivières chinoises :

Le plomb dans l'environnement aquatique peut provenir des processus naturels d'altération, de l'érosion, ainsi que de la pollution anthropique : le rejet d'eaux usées et les dépôts d'aérosols résultant des émissions des véhicules et des sources industrielles (par exemple, la combustion du charbon). Ces sources anthropiques de Pb peuvent modifier de manière significative les rapports isotopiques naturels du Pb, ainsi ces signatures peuvent être utilisées comme des traceurs pour différencier les apports naturels des apports anthropiques de Pb.

La Figure 32 montre les rapports isotopiques du Pb dans les particules en suspension et les sédiments de surface de l'estuaire du fleuve Jaune (Yellow River, Chine du Nord) et de la rivière Yangtze (Chine du Sud), ainsi que la ligne définie par le minerai de plomb par le charbon chinois. Les compositions isotopiques du Pb des sédiments de surface et les particules en suspension montrent de nettes différences dans l'estuaire du fleuve Jaune, mais peu de distinction dans l'estuaire du fleuve Yangtze. Le Pb dans les particules en suspension résulte souvent de Pb de sources actuelles, alors que le Pb dans les sédiments de surface représente l'intégration des sources de Pb sur une période relativement longue de plusieurs décennies. Les compositions isotopiques en Pb des sédiments de surface du fleuve Jaune et le fleuve Yangtze se situent le long de la ligne définie par le minerai de plomb et le charbon. Ceux des sédiments du fleuve Jaune sont positionnés sur la partie la moins radiogénique de la ligne et ceux de la rivière Yangtze sont situés sur la partie radiogénique de la ligne, correspondant respectivement aux minerais de Pb du nord et du sud de la Chine (Choi et al., 2007; Zhu, 1995; Zhu et al., 2003; Zhang et al., 2008),

Les sédiments du fleuve Jaune définissent deux groupes de compositions isotopiques distinctes. Le premier, avec des rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ plus élevés, présente des signatures similaires à celles des dépôts de loess (le fleuve Jaune traverse le Plateau de Loess, qui a l'érosion des sols la plus importante du monde). Les rapports isotopiques de Pb dans les particules en suspension du fleuve Jaune sont similaires à ceux des aérosols des villes chinoises du nord, et sont plus radiogéniques que les sédiments de surface, ce qui témoigne de l'influence des apports anthropiques. En revanche, les rapports isotopiques du Pb des particules en suspension et des sédiments superficiels de l'estuaire du fleuve Yangtze ne présentent pas de différence nette et sont très semblables à ceux des aérosols des villes comme Shanghai et Nanjing dans le bassin versant (Choi et al., 2007). Cela peut être causé par des émissions importantes de Pb anthropiques en provenance d'autres sources de pollution, telles que la soudure, les piles, les peintures, ainsi que des aérosols émis par des sources à haute température, qui possèdent tous des signatures en Pb similaires aux minerais ou de charbon chinois (Choi et al., 2007; Hao et al., 2008; Zhang et al., 2008b).

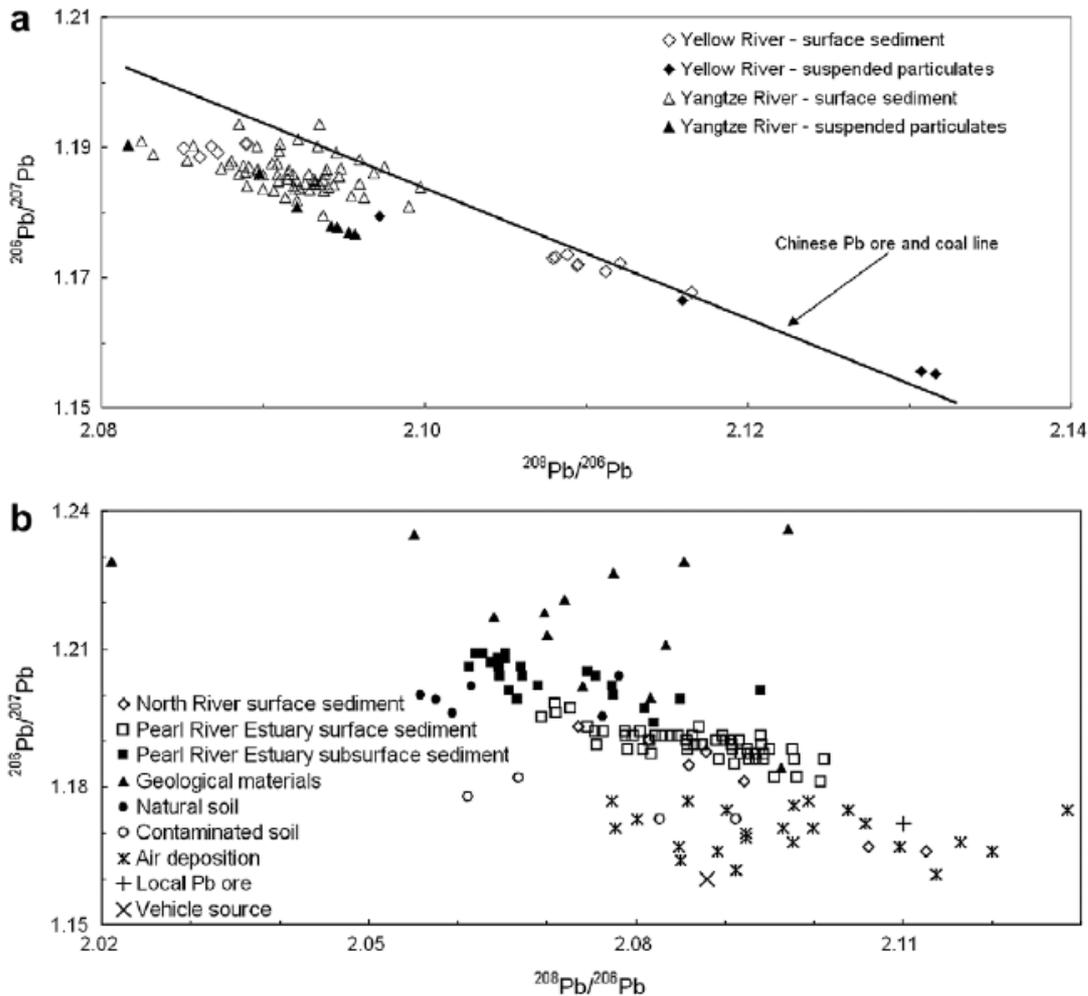


Figure 32 : $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$: Sources de pollution en plomb dans les sédiments estuariens: (a) du fleuve Jaune et de la rivière Yangtze (données de Choi et al., 2007; Millot et al., 2004, Zhang et al. 2008b), (b) de la rivière Pearl (données de Gao et al., 2008; Ip et al., 2004, 2007, Zhu et al., 2001). « North River » en (b) est une partie importante de la rivière des Pearl et son amont a été pollué par les activités industrielles locales.

L'influence des apports anthropiques récents sur les signatures isotopiques du Pb des sédiments peut également être observée en comparant les compositions isotopiques du Pb des sédiments de surface à celles des sédiments plus profonds, qui tirent leur signature du fond géochimique naturel. La Figure 31 représente les rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ des sédiments de surface et des sédiments plus profonds de l'estuaire de la rivière Pearl en Chine méridionale, ainsi que les signatures des dépôts atmosphériques, des sols, des sources naturelles et anthropiques dans la région. Comme prévu, les ratios $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ des sédiments profonds montrent des signatures similaires à celles des sols et des matériaux géologiques de fond, mais sont significativement différentes de celles des émissions des véhicules et des sources industrielles (Düzgören-Aydin, 2007; Düzgören-Aydin et al., 2004; Ip et al., 2004). Ces résultats suggèrent que les sédiments profonds sont dérivés principalement des matériaux géologiques du bassin versant et les contributions de Pb à partir de sources anthropiques locales sont relativement mineures. Les signatures des dépôts atmosphériques et des sols contaminés présentent une gamme plus large que celles des sédiments profonds, ce qui suggère que les dépôts atmosphériques et les sols sont influencés par divers types de sources

anthropiques de Pb dans la région (Düzgören-Aydin, 2007; Düzgören- Aydin et al., 2004; Wong et al., 2003; Wong et Li, 2004; Zhu et al., 2001). Les rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ des sédiments de surface sont relativement faibles par rapport aux matériaux géologiques, ce qui suggère des contributions anthropiques, tels que les gaz d'échappement, les émissions industrielles et rejets d'eaux usées dans les dernières décennies (Ip et al., 2004, 2007).

Ainsi, les dépôts de sédiments préservent l'histoire de la pollution en leur sein, la concentration et la composition isotopique du Pb dans les sédiments variant dans le temps avec les changements d'apports polluants. Les carottes de sédiments des estuaires des rivières Yangtze, Fleuve Jaune, Pearl, et Liao ont montré une augmentation de la quantité de plomb dans les sédiments de surface dans les dernières décennies, en particulier dans les années 1980 et 1990, qui correspondent à l'explosion de l'économie chinoise et à la forte augmentation du parc automobile utilisant de l'essence au plomb (Choi et al., 2007; Hao et al., 2008; Ip et al., 2004, 2007, Xu et al., 2009). Durant cette période, les rapports isotopiques du Pb au sommet de carottes ont fortement évolués, traduisant un mélange de Pb à partir de sources géogéniques et des sources anthropiques (Choi et al., 2007; Hao et al., 2008; Ip et al., 2004, 2007 ; Xu et al., 2009). Des tendances similaires ont également été observées dans les sols urbains (Wong et Li, 2004) et les sédiments des zones humides (Bi et al., 2007).

6.1.3 Les isotopes du plomb (Pb) dans l'atmosphère

L'origine des particules dans l'atmosphère a toujours été un sujet de débat et cette problématique est encore plus cruciale en zone urbaine de par la nature des particules pouvant impacter la santé humaine. Les isotopes sont un outil très puissant dans l'identification de(s) origine(s) des particules, qu'elles soient naturelles ou anthropiques, minérales ou organiques.

Depuis le milieu des années 90, les émissions de plomb dans l'atmosphère ont été caractérisées, en France et cette caractérisation montre 3 origines majeures (Figure 33) :

- le trafic routier,
- les apports de l'industrie,
- les particules pré-industrielles

Les isotopes du plomb des poussières (PM10) dans l'atmosphère parisienne, tels que mesurés par Widory et al. (2004), ont principalement une origine industrielle, bien que certains des échantillons aient une composante naturelle. Les isotopes du plomb peuvent aussi être utilisés comme traceur temporel des particules, du moins c'est ce que montre le comparatif de la Figure 28. Les aérosols antérieurs à l'étude de Widory et al. (2004) sont beaucoup plus marqués par la composante du trafic routier (e.g. en 1995). Les pluies collectées en 1996 montrent déjà un déplacement du pôle « trafic routier » vers un pôle industriel. Ceci est directement le résultat de la diminution de l'utilisation du plomb tétraéthyle dans les carburants.

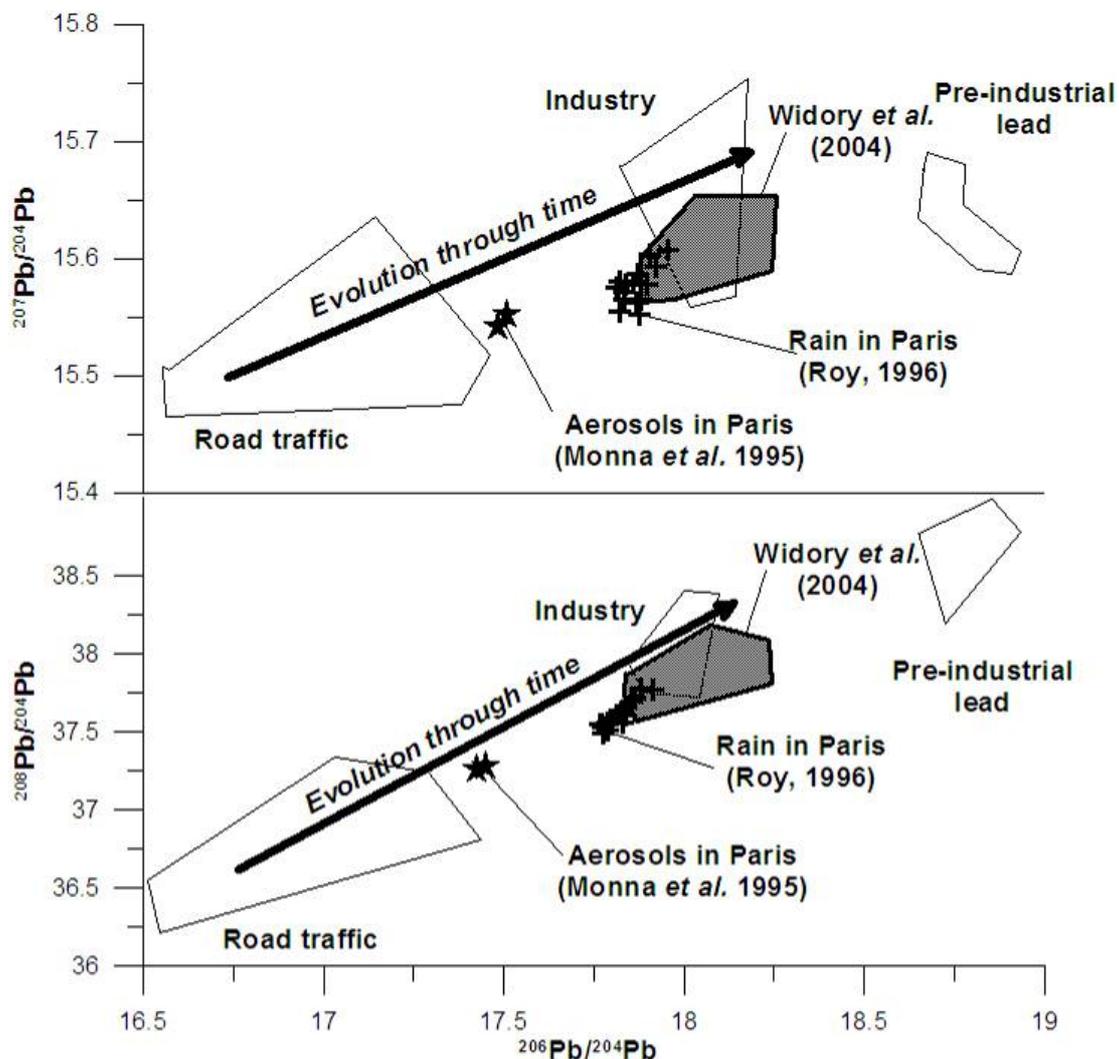


Figure 33 : Utilisation des isotopes du plomb pour discriminer les sources de plomb dans l'atmosphère de Paris avec caractérisation isotopique des principales sources atmosphériques et évolution de l'impact des sources de Pb dans l'atmosphère parisienne au cours du temps. D'après Widory et al., 2004.

D'une manière similaire, la préparation des JO 2008 à Pékin a nécessité des études afin d'améliorer la qualité de l'air (Widory et Fiani, 2008). Même si l'essence au plomb a été éliminée depuis 1997, les concentrations en particules étaient toujours de l'ordre de $0.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Les émissions industrielles sont une des sources majeures pour expliquer ces concentrations en particules, mais les études mettant en œuvre des méthodes chimiques se sont révélées impuissantes pour tracer correctement les sources de particules. Dans ce cadre, les isotopes du plomb ont été appliqués sur :

- la caractérisation des sources initiales de particules (sols, résidus de combustion du charbon, smelters...)
- La caractérisation de particules de l'air ambiant dans plusieurs zones de la capitale

Les sources de pollution à Pékin sont très discriminées par les isotopes du plomb comme illustré sur le Figure 34. Les particules de l'air ambiant dans la capitale montrent que les émissions de plomb proviennent principalement des usines de traitement du plomb puis de la combustion du charbon. Les particules issues des smelters sont identifiables isotopiquement et un seul échantillon est identifiable avec une signature plus naturelle.

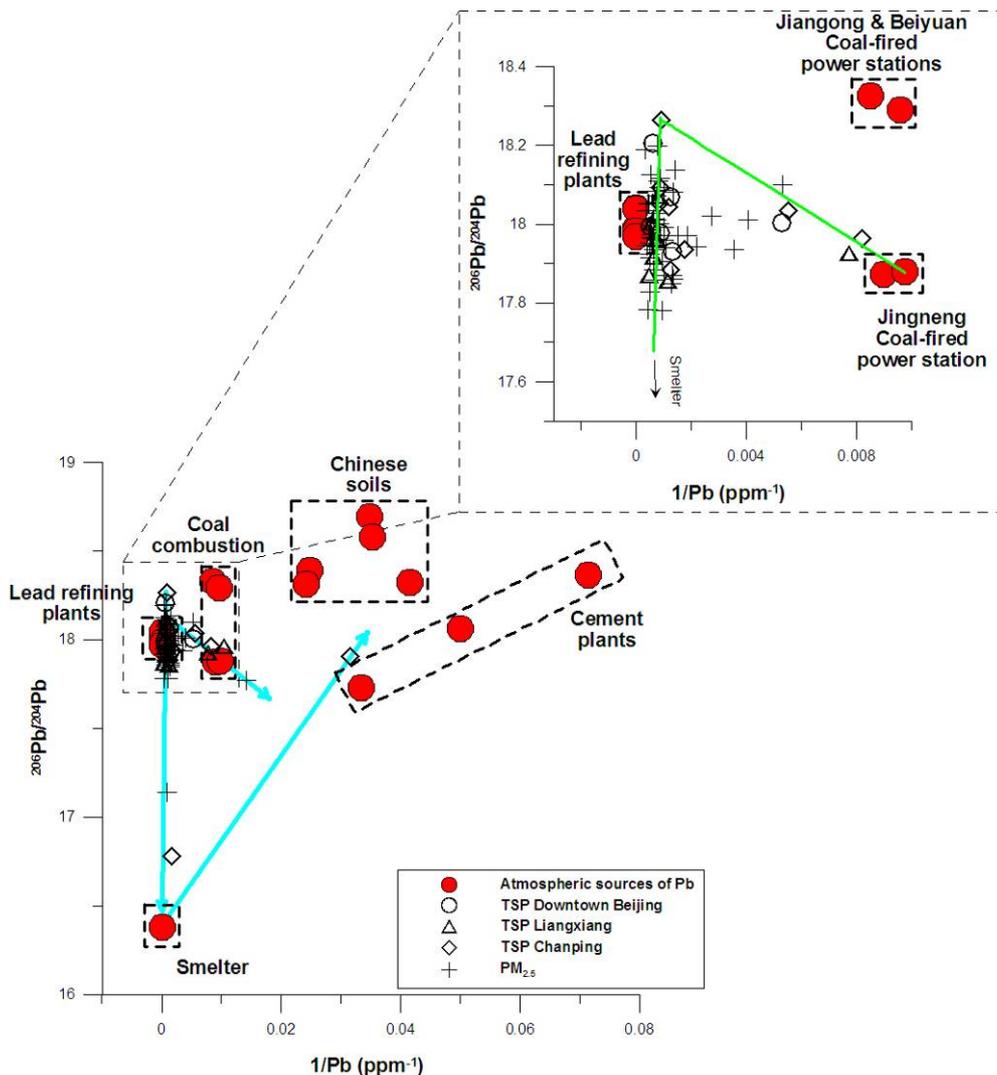


Figure 34 : Améliorer la connaissance de la qualité de l'air à Pékin, dans le cadre des Olympiades de 2008 par une approche isotopique couplée (plomb et strontium). D'après Widory et Fiani, 2008.

6.1.4 Le mercure

Le mercure est un polluant habituel des milieux mais ses isotopes sont d'application assez récente, en partie de par les développements récents en analyse par MC-ICP-MS.

L'illustration des applications des isotopes de l'Hg fait suite aux travaux de thèse de Nicolas Estrade (ADEME-BRGM, co-encadrement X. Donard-Univ. Pau, J. Carignan-CRPG Nancy, Ph. Négrel-BRGM) soutenue le 24 septembre 2010 à Pau. Les travaux de recherche illustrés ici sont issus de 2 articles et peuvent se résumer sous le titre « Traçage et quantification des sources de mercure anthropique dans les sols du nord de la France par l'utilisation des isotopes ».

- Estrade, N., Carignan, J., Donard, O. F. X. Isotope tracing of atmospheric mercury sources in an urban area of northeastern France. Environ. Sci. Technol. 2010, sous presse.
- Estrade, N., Carignan, J., Donard, O. F. X. Tracing and Quantifying Anthropogenic Mercury Sources in Soils of Northern France Using Isotopic Signatures Environ. Sci. Technol. 2010, soumis.

Les compositions isotopiques en mercure ont donc été étudiées dans les sols de deux sites situés dans le nord de la France.

Le premier site concerne une zone contaminée située à proximité d'une usine de traitement Pb-Zn (MétalEurope, Noyelles-Godault), un des sites les plus importants dans ce type de traitement jusqu'en 2003. Les activités génératrices de la pollution ont duré une centaine d'années. Les échantillons étudiés dans cette étude ont été collectés entre un et 5 km vers le sud et le nord de la zone d'émission. Les concentrations en Hg mesurées dans les sols (Figure 35), après attaque totale, montrent une forte diminution avec la distance à l'usine et atteignent presque celles données pour le fond géochimique vers 3-4 km.

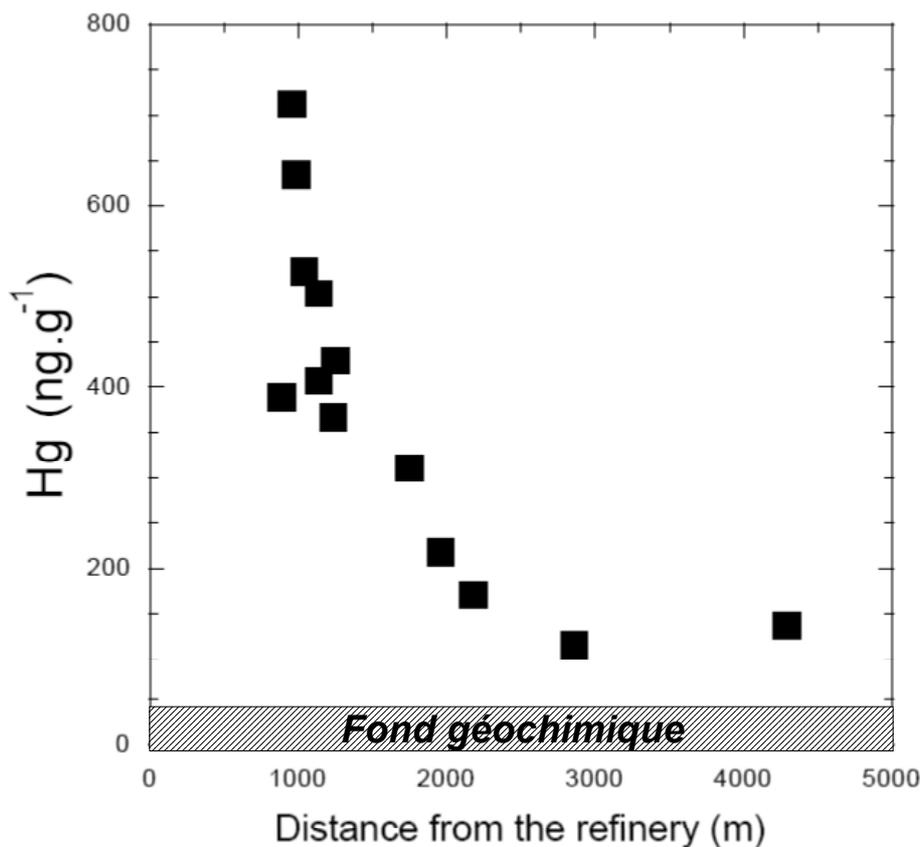


Figure 35 : Variations des concentrations en Hg dans les sols en fonction de la distance par rapport à la zone d'émission.

Le second site concerne une zone urbaine dans la banlieue de Metz (200 000 habitants) sur une zone d'étude de 3 km² entre le centre-ville et la banlieue (zones industrielles, commerciales et résidentielles). En centre-ville, les apports d'Hg sont surtout les chauffages et le trafic routier tandis que des usines dont un incinérateur sont la source majeure vers le sud-ouest. Les résultats des concentrations en Hg montrent des valeurs variables (Figure 36), s'échelonnant entre 30 et 850 ng g⁻¹.

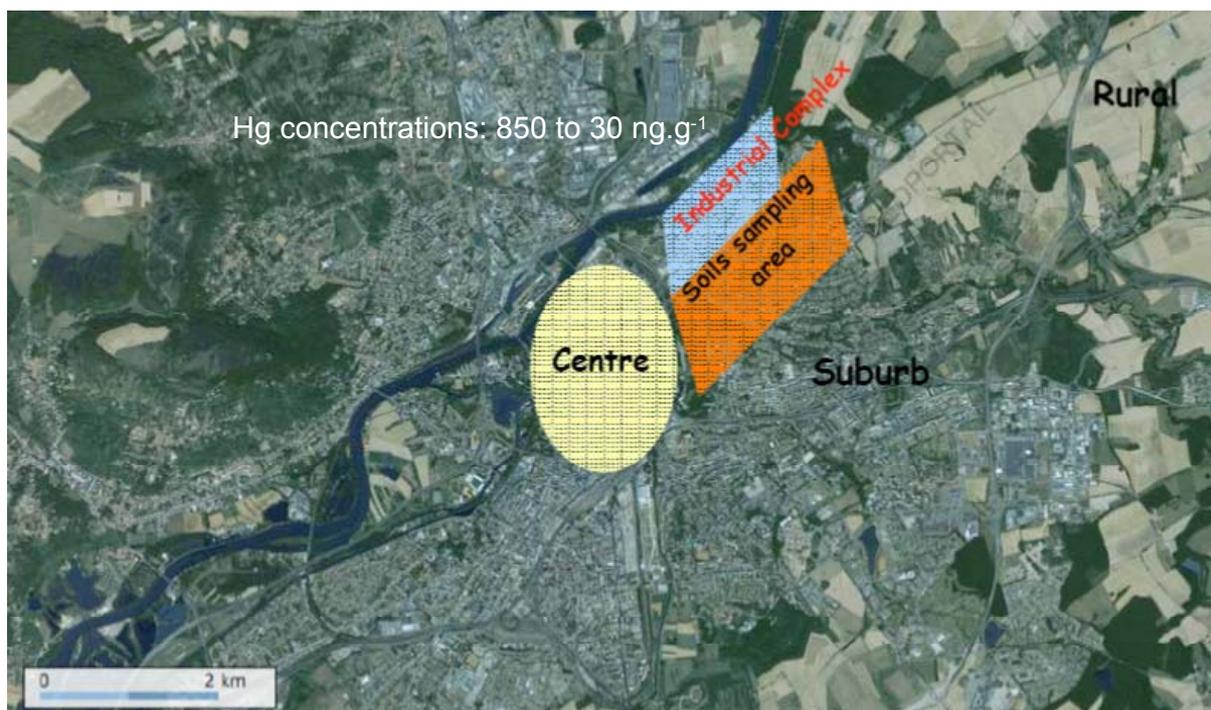


Figure 36 : Gamme de variation des concentrations en Hg dans les sols des trois zones du second site (centre ville, zone industrielle, zone résidentielle).

Dans les 2 cas d'étude, aucune évidence de fractionnement indépendant de la masse n'a pu être mise en évidence, les isotopes du mercure seront donc utilisés en termes de traceurs de sources ou de processus. Le rapport isotopique utilisé dans ces études est le ratio entre les isotopes 202 et 198, représenté par $\delta^{202}\text{Hg}$ et défini selon la formule suivante :

$$\delta^{202/198} (\text{‰}) = \left(\frac{{}^{202/198}\text{Hg}_{\text{sample}}}{{}^{202/198}\text{Hg}_{\text{NIST3133}}} - 1 \right) \times 1000$$

Les rapports $\delta^{202}\text{Hg}$ sur le premier site sont enrichis en isotopes lourds au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en Hg des sols (Figure 37). L'existence d'une relation linéaire entre les compositions isotopiques $\delta^{202}\text{Hg}$ et $1/[\text{Hg}]$ indique un mélange entre une source de contamination (forte teneur, faible $1/[\text{Hg}]$, $\delta^{202}\text{Hg}$ de l'ordre de -0.3‰) et du Hg dérivé du fond géochimique, de plus faibles teneur et $\delta^{202}\text{Hg}$. Une telle droite de mélange démontre que la signature isotopique du pôle contaminant est préservée dans les sols et que les dépôts de mercure anthropique ont été prédominants en regard des réactions chimiques menant à des fractionnements isotopiques (comme la réduction biotique et abiotique du HgII). Cette étude est également une première dans l'utilisation des isotopes du mercure en permettant la détermination des proportions entre fond géochimique et contamination.

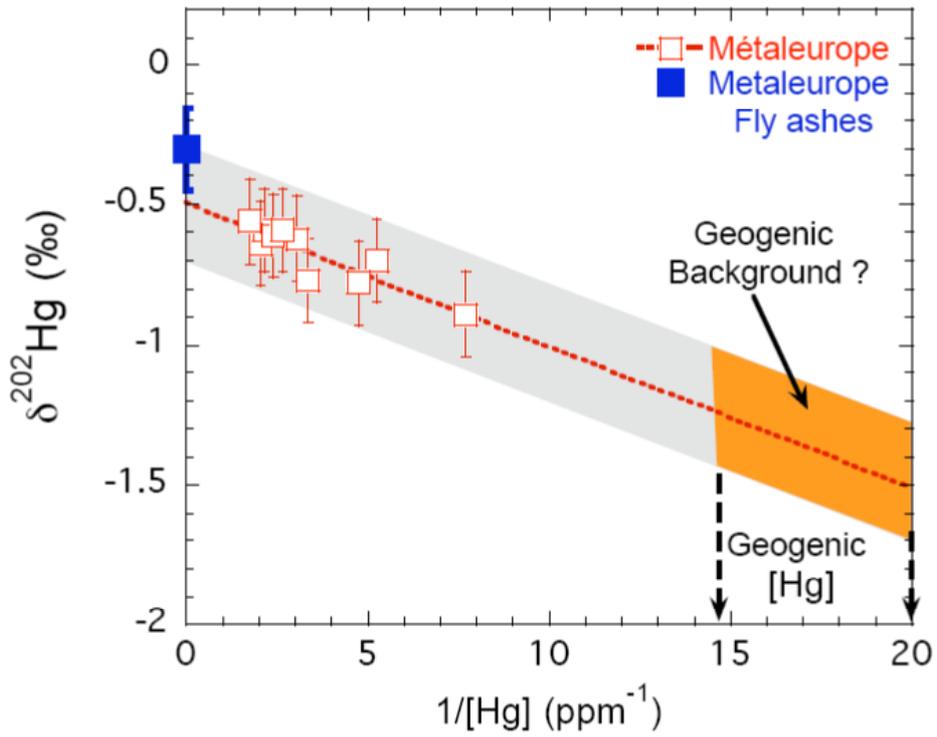


Figure 37 : $\delta^{202}\text{Hg}$ en fonction de $1/\text{[Hg]}$ en ppm pour les sols (carrés rouges), les poussières du site (carré bleu) et le pôle géogénique du premier site d'étude (MétalEurope, Noyelles-Godault).

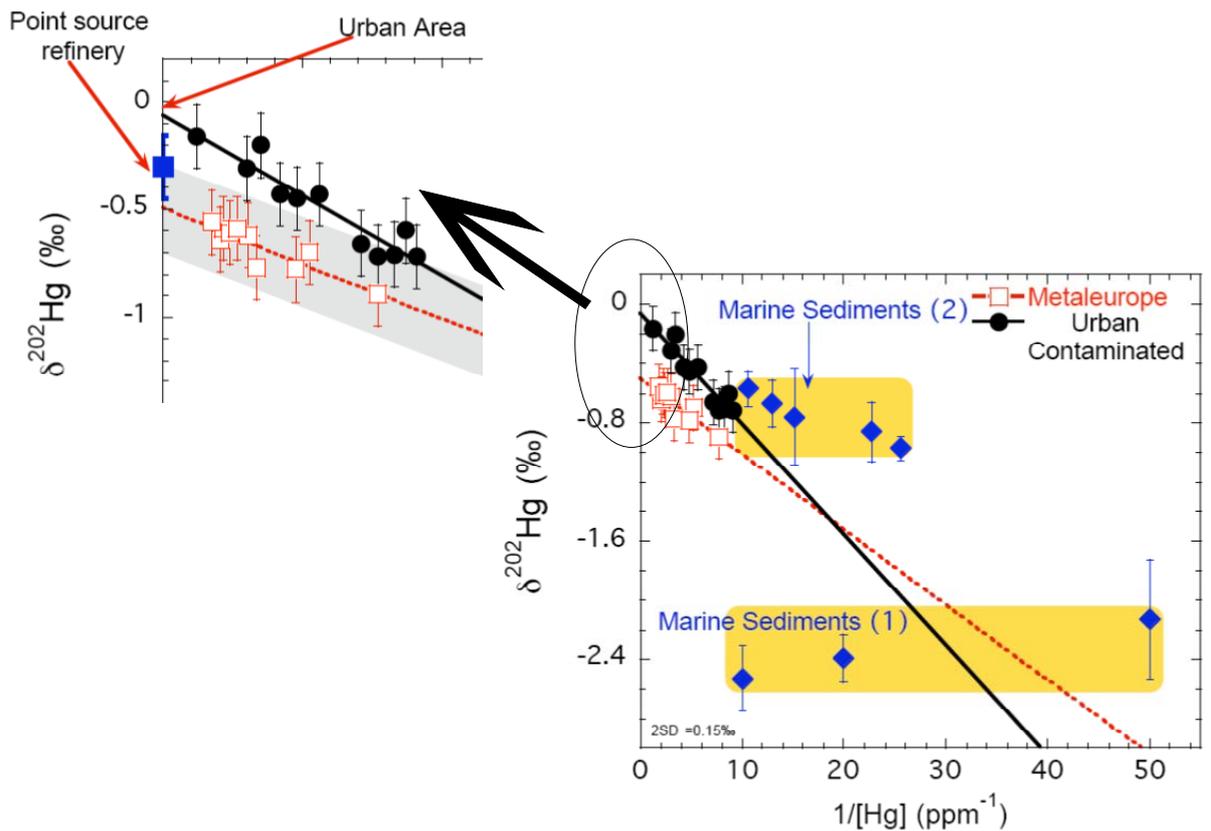


Figure 38 : $\delta^{202}\text{Hg}$ en fonction de $1/\text{[Hg]}$ en ppm pour les sols (carrés rouges), les poussières du site (carré bleu) et le pôle géogénique du second site d'étude (banlieue de Metz).

Les données isotopiques du second site, reportées dans le même diagramme (Figure 38) montrent une même tendance par rapport au premier site mais avec une pente différente. La partie correspondant au fond géochimique est différente pour les 2 études (des $\delta^{202}\text{Hg}$ plus négatifs pour le site 1) et l'autre extrémité de la corrélation montre des valeurs de $\delta^{202}\text{Hg}$ plus proche de 0‰ pour la zone urbaine, comparativement au premier site industriel.

A noter dans ce diagramme, par comparaison avec la Figure 37, 2 zones pour le fond géochimique que les auteurs relient, pour le champ « marine sediments 1 » avec le premier site et pour le champ « marine sediment 2 » avec le second ; « marine sediments 1 et 2 » représentent le fond naturel mesuré dans des sédiments marins.

6.2 Les polluants organiques

L'objectif de ce paragraphe consiste à montrer au travers d'exemples, l'utilité de l'analyse isotopique spécifique à chaque composé (CSIA). Le site de ces deux études (publiées par Blessing et al., 2009 et Pooley et al., 2009) est situé dans une zone industrielle urbaine où les principales activités étaient la régénération d'huiles minérales usagées et l'usinage, le dégraissage et l'assemblage de pièces métalliques. Le sol contaminé par des hydrocarbures à l'endroit des anciens stockages d'huile avait été excavé. Les eaux souterraines présentent une pollution essentiellement par des solvants chlorés tetrachloroéthylène (PCE), trichloroéthylène (TCE), dichloroéthylène (DCE) et chlorure de vinyle (VC). D'autres hydrocarbures pétroliers et aromatiques comme des BTEX et des HAP ont été également détectés dans l'aquifère du site. Le panache de polluants est vaste, entre chevauché et des captages d'eau potable sont présents en aval hydraulique de ce site. Le système hydrogéologique est complexe, il s'agit d'un aquifère fracturé et jointé. En conséquence, les études effectuées font appel à des méthodes isotopiques en carbone des hydrocarbures chlorés aliphatiques individuel permettant d'appréhender l'origine et le devenir de ces composés toxiques.

Dans le premier exemple, Blessing et al. (2009) ont décrit une approche qui intègre des argumentations sur la base des informations d'usage historique du site, de l'hydrologie et des données géochimiques et isotopiques afin de discriminer les origines des zones polluées de la région. Leur étude a montré que, malgré une situation de contamination complexe, il est possible de révéler le lien entre les industries responsables et les zones polluées à l'aide d'une approche se basant sur des preuves multiples, notamment les rapports isotopiques qui ont apporté des réponses les plus décisives. Parmi les critères de choix se trouvent les informations sur le site déduits des fichiers d'exploitation historique comme la correspondance entre polluants retrouvés et composants utilisés par l'industriel, ou la proximité de l'installation industrielle avec la pollution (situation des cuves, ateliers de production, etc.). L'identification et la quantification des polluants et de ses métabolites, la géochimie du site (p.ex. zones aérobies et anaérobies sur la base des indicateurs redox) mais aussi l'hydrologie, ont été décisifs pour une interprétation solide des données isotopiques. Leurs interprétations s'appuient sur le fait que la biodégradation des solvants chlorés est contrôlée par des conditions ambiantes naturelles. La dégradation réductrice des solvants chlorés (halorespiration, ou déhalogénéation réductrice) est une réaction successive pour laquelle le solvant chloré est réduit et un atome de chlore est remplacé par un atome d'hydrogène, voir la chaîne de dégradation par

halorespiration (conditions anaérobies) présentée dans la figure 34. Les bactéries capables de déchlorer le PCE sont des bactéries anaérobies strictes. En conditions aérobies, les éthènes chlorés (à l'exception du PCE), peuvent subir une oxydation co-métabolique. Les solvants les moins chlorés (DCE, VC) sont les plus susceptibles d'être dégradés en conditions aérobies (Figure 39).

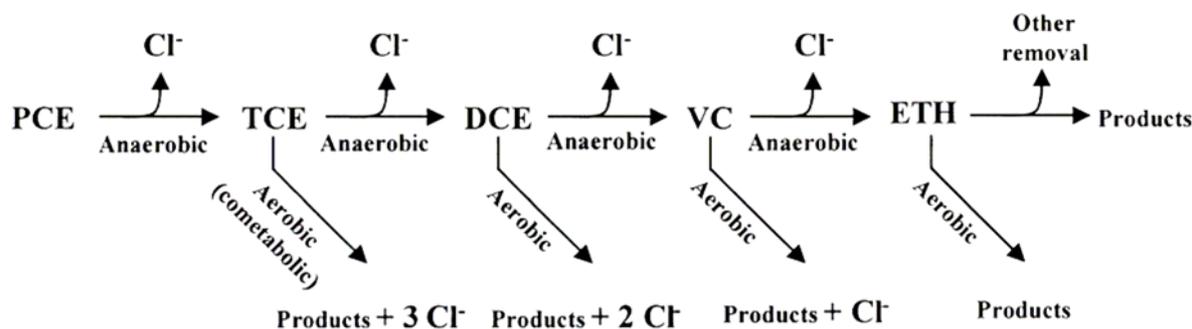


Figure 39 : Schéma de la dégradation des hydrocarbures chlorés aliphatiques (figure de Clement et al., 2000).

Comme déjà détaillé dans le chapitre 4, la dégradation des hydrocarbures chlorés est accompagnée d'un changement des rapports isotopiques. Le fractionnement isotopique en carbone au cours de la dégradation des éthènes chlorés par déhalogénéation réductrice a été étudié en laboratoire dans diverses conditions abiotiques (Dayan et al., 1999; Bill et al., 2001; Slater et al., 2002; Schuth et al., 2003a; Slater et al., 2003; VanStone et al., 2004; Elsner et al., 2008), et/ou dans des microcosmes en présence de différentes populations dégradantes (Hunkeler et al., 1999; Sherwood Lollar et al., 1999; Bloom et al., 2000; Slater et al., 2001; Hunkeler et al., 2002a; Nijenhuis et al., 2005; Beranger et al., 2006; Cichocka et al., 2007; Lee et al., 2007; Liang et al., 2007; Cichocka et al., 2008; Aeppli et al., 2009). Ce fractionnement isotopique en carbone est également observé en batch dans le cas de la biodégradation des solvants chlorés par la voie aérobie (Barth et al., 2002; Chu et al., 2004; Tiehm et al., 2008; Abe et al., 2009a; Schmidt et al., 2010) ou lors de réactions abiotiques oxydatives par permanganate (Poulson & Naraoka, 2002; Hunkeler et al., 2003). A titre d'exemple, la Figure 40 montre l'évolution caractéristique du $\delta^{13}\text{C}$ au cours des processus de biodégradation des solvants chlorés. L'énergie de liaison $^{13}\text{C}-\text{Cl}$ est plus forte que celle de $^{12}\text{C}-\text{Cl}$, ces dernières liaisons seront donc plus rapidement dissociées que celles qui comportent des isotopes lourds. Les molécules qui comprennent des isotopes légers (^{12}C) vont donc réagir préférentiellement et le $\delta^{13}\text{C}$ de chaque produit issu de la biodégradation est, au moins au début, plus négatif (par rapport au composé de départ). En même temps, le $\delta^{13}\text{C}$ d'une molécule donnée augmente au cours de la dégradation (enrichissement en isotopes de carbone lourds, ^{13}C dans la fraction de composé restant).

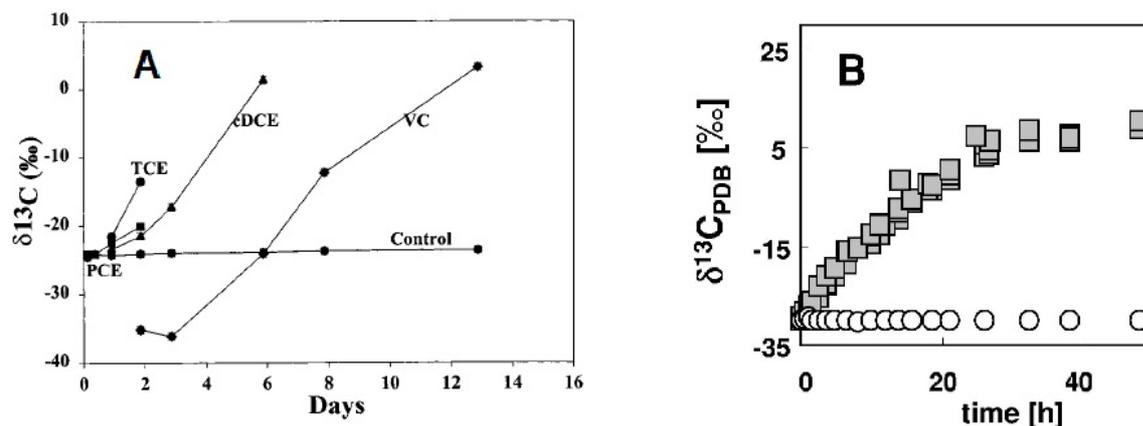


Figure 40 : Fractionnement isotopique induit par la biodégradation (A) au cours des différentes étapes de la dehalogénéation réductrice du PCE en condition anaérobie biotique (Slater et al., 2001) et (B) au cours de réaction co-métabolique du TCE en microcosme aérobie (Barth et al., 2002). Les compositions isotopiques en carbone restent stables dans des contrôles stériles (droites horizontales).

A partir d'échantillons d'eau prélevés dans différents piézomètres installés dans la zone contaminée, Blessing et al. (2009) ont utilisé ces propriétés de fractionnement isotopique des solvants chlorés et le rapport isotopique de PCE comme signature ou indicateur des sources de contamination. Dans leurs cas, les analyses $\delta^{13}\text{C}$ des composés chlorés individuels leur permettent de faire la distinction entre les différentes sources à l'aide d'un classement géochimique du site (séparation en zones aérobies et anaérobies). Le fractionnement isotopique sous conditions réductrices (zones anaérobies) induit un enrichissement en ^{13}C de la fraction de polluant restant. Dans les milieux aérobies, le PCE ne se dégrade pas et donc, son rapport isotopique reste stable. Les valeurs $\delta^{13}\text{C}$ appauvri en ^{13}C en aval d'une source de pollution indique l'apparition d'une autre source de contamination. Pour les zones à fortes concentrations en aval d'une source, le rapport isotopique du PCE (de la même origine) ne peut pas être plus lourd que dans une zone de contamination en amont. Finalement, sur la base des informations multiples, les rapports isotopiques peuvent permettre de conclure sur les origines d'une contamination dans des conditions complexes. Les auteurs ont également montré que les analyses isotopiques sont une technique très fiable, utile en complément d'autres techniques d'analyses (Blessing et al., 2009).

Dans la deuxième étude sur ce site industriel, Pooley et al. (2009) ont effectués des mesures isotopiques des composés spécifiques (PCE, TCE et cis-DCE) et ont aussi appliqués des méthodes de modélisation hydrogéochimique dans une zone aérobie de l'aquifère contaminé. L'objectif de cette étude consistait à évaluer la technique CSIA afin de démontrer la biodégradation des hydrocarbures chlorés aliphatiques dans un aquifère sous conditions aérobie et de quantifier la biodégradation *in-situ* par fractionnement de type Rayleigh. Dans la partie d'aquifère qui était étudiée, les auteurs ont montré que l'évolution isotopique de ces composés suivait le schéma du fractionnement isotopique sous conditions aérobie biotique. Les $\delta^{13}\text{C}$ du PCE restent stables, malgré le fait que la concentration diminue de la zone d'origine à travers de la panache en aval (indicateur des processus de dilution dans l'aquifère). Par contre, les auteurs ont observé que les valeurs $\delta^{13}\text{C}$ du TCE et du cis-DCE suivent une tendance dite de Rayleigh (les $\delta^{13}\text{C}$ augmentent de façon significative dans la panache).

Cet enrichissement isotopique est une preuve des processus de dégradation co-métabolique du TCE

et du cis-DCE sous conditions aérobies dans l'aquifère. Afin d'évaluer la contribution relative de la dilution et de quantifier la biodégradation sur l'écart isotopique, l'évolution des concentrations et des rapports isotopiques ont été simulées à l'aide d'un modèle réactif et dimensionnel (PHT3D). Il a été possible de reproduire les tendances observées sur le site et ainsi d'évaluer de façon indépendante les facteurs d'enrichissement reliés à la biodégradation (Pooley et al., 2009).

7. Les limites d'application des traçages isotopiques

Les techniques de traçage isotopique sont des outils puissants pour identifier les sources de métaux / polluants organiques dans l'environnement. Ces méthodes exigent un nombre relativement faible d'échantillons par rapport à la mesure des seules concentrations. Les techniques analytiques de haute précision des rapports isotopiques permettent une grande puissance discriminatoire et des traitements statistiques minimaux. Il est ainsi souvent possible de fournir des réponses définitives à partir d'un petit nombre d'échantillons, ou tout au moins un niveau d'information supérieur par rapport aux seules mesures de concentrations. Cependant, comme toutes les autres techniques, les méthodes isotopiques ont aussi leurs limites.

7.1. Limites d'application – polluants inorganiques

- Les techniques de traçage isotopique nécessitent des équipements lourds et des laboratoires ultra-propres. La préparation des échantillons peut aussi être coûteuse en produits chimiques par exemple, et en main-d'œuvre. Ceci peut constituer un frein aux applications commerciales (Aggarwal et al., 2008). Cependant, les développements futurs et la propagation des instruments d'analyse de grande précision (comme les MC-ICP-MS) devraient augmenter le potentiel d'application des traçages isotopiques dans de plus en plus des problèmes environnementaux (Komarek et al., 2008).
- L'utilisation des traçages isotopiques est particulièrement pertinente dans les cas où les sources polluantes potentielles ont des signatures très différentes et qu'un nombre restreint de sources domine quantitativement les apports. Ainsi lorsque les sources anthropiques sont difficilement discriminables entre elles et présentent des signatures similaires au signal naturel, les traçages isotopiques s'avèrent moins pertinents et difficiles à mettre en œuvre. De même, des incertitudes importantes existent en termes de discrimination, dans les cas impliquant un grand nombre de sources, chacune contribuant relativement faiblement. (Düzgören-Aydin et Weiss, 2008; Gulson et al., 2007). En règle générale, les signatures isotopiques permettent d'estimer la répartition des contributions de seulement deux à trois sources dominantes de pollution, dans le cas de sources trop nombreuses, la discrimination devient aléatoire.
- Les études de traçage isotopique sont souvent basées sur des mesures ponctuelles ou sur un suivi de courte durée dépassant rarement un cycle hydrologique, alors que certains sites pollués peuvent avoir une longue histoire de contamination, et éventuellement par des sources multiples. Les principales sources polluantes peuvent avoir varié au fil du temps, et les mesures de rapports isotopiques réalisées ne pourraient refléter que le mélange de sources multiples de pollution au cours du temps. Ainsi, l'identification de sources de pollution basée sur les seules sources d'émissions actuelles peut conduire à des interprétations erronées. Pour les sites avec un long passé de pollution, il est nécessaire de pouvoir se baser sur des bases de données des sources polluantes qui ont existé à un moment donné sur le site même si elles ont actuellement disparues. Un exemple est donné dans l'encadré 1.

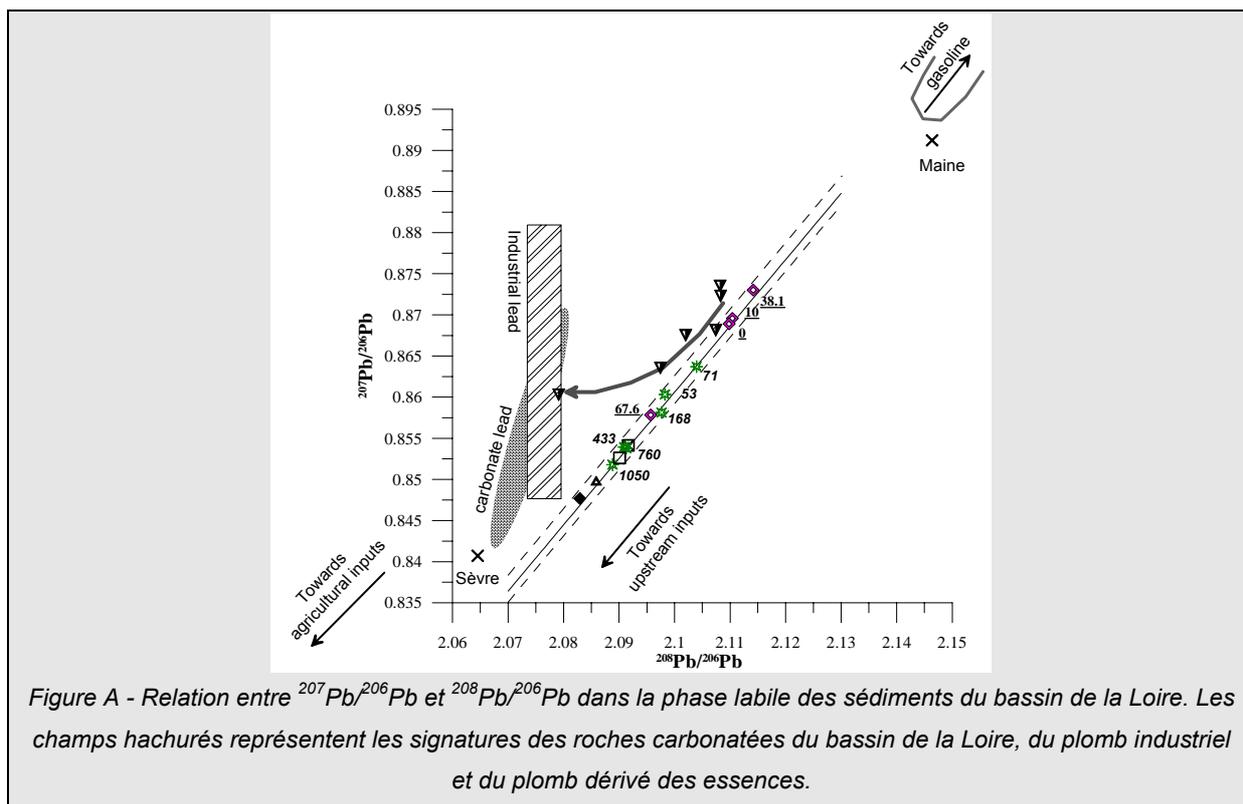
- Compte tenu du potentiel recouvrement des signatures isotopiques provenant de différentes sources anthropiques, mais aussi avec des sources naturelles, les données isotopiques doivent être interprétées dans leur contexte particulier et si possibles corroborées par d'autres informations sur la/les pollutions en présence. Lorsque plusieurs sources polluantes potentielles coexistent, la discrimination qualitative (voire quantitative) des sources devrait être supportée par d'autres éléments tels que (1) météorologie pour les sources atmosphériques, (2) l'historiques des niveaux d'émission des sources et les sources naturelles, et (3) les compositions isotopiques et les compositions élémentaires de ces sources.
- Pour les systématiques isotopiques où les phénomènes de fractionnement isotopique viennent perturber le signal isotopique originel des sources de pollution, il est nécessaire de bien comprendre les processus de fractionnement (conditions, intensité des fractionnements selon les processus fractionnant). Pour certaines systématiques isotopiques utilisées de longues dates, ces processus de fractionnement sont bien contraints et peuvent ainsi être utilisés pour tracer non seulement les sources mais aussi les processus (redox par exemple) du milieu. Pour les systématiques isotopiques développées plus récemment, le mercure (Hg) par exemple, il est encore nécessaire de mener des recherches sur les processus de fractionnement dépendant et indépendant de la masse afin de remonter sans ambiguïté aux sources de pollution.

Encadré 1 : Evolution temporelle des sources de plomb

Exemple des sédiments de la Loire (Négrelet et Petelet-Giraud, in prep.)

Les sources de Pb dans le bassin versant de la Loire ont été étudiées à travers les sédiments de rivière et en particulier à partir de la fraction labile de ces sédiments, c'est-à-dire la partie extraite par lessivage acide (HBr 0.5N à froid). Les sédiments ont été prélevés dans des affluents de la Loire, le long de la Loire d'amont en aval et dans la zone estuarienne. La corrélation entre les éléments traces (Mn, Pb, Th) a montré le contrôle par l'érosion des principales lithologies du bassin. Les signatures isotopiques en Pb de la fraction labile de la plupart des points confirment l'origine naturelle du plomb dérivé de l'érosion chimique des roches. Quelques points mettent clairement en évidence des apports de plomb dérivé des activités agricoles (engrais) et du trafic routier via le plomb des essences.

Au niveau de la zone estuarienne, les données obtenues dans cette étude sont comparées avec une étude antérieure (Elbaz-Poulichet et al., 1986). La figure A montre les échantillons datant d'une vingtaine d'années (Elbaz-Poulichet et al., 1986) symbolisés par des triangles inversés noirs, et les échantillons actuels de l'estuaire prélevés dans cette étude (losanges évidés mauves). Les échantillons anciens montrent clairement une influence de plomb dérivé des activités industrielles avec des signatures plus radiogéniques en $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Ces mêmes échantillons de l'estuaire, prélevés 20 ans plus tard présentent des signatures nettement différentes et qui se retrouvent sur la droite de mélange à deux composantes entre les apports de l'amont du bassin et le Pb dérivé des essences. Ainsi, il semble que dans la zone estuarienne de la Loire, la contribution des sources de plomb majoritaires ait évolué au cours des 20 dernières années au détriment du plomb industriel, son impact étant à ce jour inexistant ou trop faible pour être mis en évidence par les signatures isotopiques.



7.2. Limites d'application – polluants organiques par CSIA

A partir des différentes études de sites contaminés (cf. chapitres précédents), nous avons pu montrer l'utilité et le potentiel de l'analyse isotopique spécifique à chaque composé (CSIA). Malgré tout, cette nouvelle méthode a également ses limites en tant qu'outil diagnostique de sites et sols contaminés (Slater, 2003; Meckenstock et al., 2004; Schmidt et al., 2004). Les approches sur le terrain, dont la stratégie d'échantillonnage et les techniques de prélèvement sont multiples et doivent être adaptés à l'étude d'un site pollué et sa zone d'aquifère. Les problématiques sont les mêmes que pour des investigations classiques : le plan d'échantillonnage sur le terrain (zone source et au travers du panache contaminé, densité du réseau de points de prélèvement), mode de prélèvement (p.ex. piézomètres classiques ou en multi niveaux), traitement-conservation et transport au laboratoire des échantillons (Slater, 2003; Blessing et al., 2008; Hunkeler et al., 2008). Il faut également s'assurer que toutes les procédures, du prélèvement jusqu'à l'analyse n'influencent pas la composition isotopique.

En ce qui concerne l'analyse isotopique par CSIA, les études des isotopes comme traceurs de processus et/ou traceurs de sources sont très souvent limitées par la sensibilité des systèmes analytiques. Les spectromètres de masse permettent de déterminer des rapports isotopiques avec une très grande précision et une très grande justesse. En théorie, les quantités de l'élément à analyser sont de l'ordre du nmol, p.ex. 1 nmol du carbone et 10 nmol d'hydrogène pour chaque composé sur la colonne GC (Schmidt et al., 2004; Sessions, 2006). En pratique, dans le cas de l'analyse de composés organiques dans des matrices environnementales, des quantités deux ou trois fois supérieures sont requises pour assurer une mesure reproductible du rapport isotopique par GC-IRMS. Pour satisfaire cette condition, des techniques d'extraction et/ou d'injection novatrices ont été développées ces dernières années. Parmi les plus efficaces on trouve le système «purge & trap», la

Etude RECORD n°09-0138/1A

micro-extraction sur phase solide (SPME) et l'injection en large volume (LVI), toutes ces techniques ont été validées pour mesurer la composition isotopique de composés en faible concentration, comme on peut les retrouver en bordure d'une contamination par exemple (Dias & Freeman, 1997; Harris et al., 1999; Hunkeler & Aravena, 2000a; Zwank et al., 2003; Auer et al., 2006; Jochmann et al., 2006; Palau et al., 2007; Ebongue et al., 2009; Mikolajczuk et al., 2009). Un étalon interne laboratoire permet également de détecter toute déviation dans la mesure isotopique au cours d'analyses pratiquées en série. Le spectromètre de masse isotopique est un spectromètre de masse à champ fixe permettant une mesure simultanée des différents isotopes de la molécule cible, correspondant respectivement à des rapports masse sur charge (m/z) 44, 45 et 46 du CO_2 pour l'analyse isotopique du carbone, par exemple. On peut noter que le rapport 45/44 n'est pas constant au cours de l'élution chromatographique d'un composé, car les isotopes lourds sont élués avant les isotopes plus légers (Brand, 1996; Meier-Augenstein, 1999). La valeur du rapport isotopique final du composé correspond à l'intégration totale des valeurs du rapport isotopique sur l'aire du pic chromatographique. En conclusion, l'exactitude des mesures est seulement obtenue pour des pics chromatographiques bien résolus. La résolution (ou séparation des pics) dépend donc des conditions chromatographiques, mais aussi de la nature de la matrice et de la composition chimique de l'échantillon, de la présence éventuelle d'hydrocarbures non résolus par la chromatographie (UCM), etc. Donc, la méthode CSIA par GC-IRMS nécessite des extraits propres, il est donc souvent nécessaire de les purifier (Mazeas & Budzinski, 1999 et 2001; Wilcke et al., 2002; Kim et al., 2005; Graham et al., 2006). En outre, il existe de nombreuses références bibliographiques qui proposent des procédures pour étalonner l'instrument et/ou la méthode analytique et ainsi éviter des erreurs intrinsèques et donc assurer l'exactitude des mesures (Hayes et al., 1990; Brand, 1996; Meier-Augenstein, 1999; Jochmann et al., 2006; Sessions, 2006; Sherwood Lollar et al., 2007; Blessing et al., 2008; Hunkeler et al., 2008). Un des points critiques qui reste en lien avec la technique CSIA est l'analyse isotopique des composés non-volatils ou polaires. Pour ces composés la séparation ne peut pas être obtenue en phase gazeuse ou seulement après une dérivation du composé pour le rendre volatil. La dérivation est accompagnée d'un changement isotopique. Récemment, un couplage LC-IRMS a été commercialisé, rendant possible l'analyse isotopique ($\delta^{13}\text{C}$) des composés individuels par un système chromatographique en phase liquide - chemo-combustion - spectrométrie de masse de rapport isotopique. Ce système est strictement limité à l'eau comme phase mobile et donc, les applications dans le domaine de la chimie environnementale ne sont pas nombreuses mais aussi limitées pour des échantillons à fortes concentrations.

Le fractionnement isotopique peut être utilisé pour déterminer l'origine et le devenir d'une contamination. Bien que les rapports isotopiques apportent souvent la réponse la plus décisive, il faut considérer toutes les informations accessibles pour une interprétation pertinente des résultats (Schmidt et al., 2004; Benson et al., 2006; Blessing et al., 2009). Dans le cas d'un mélange, comme c'est souvent le cas dans un panache de pollution, certains auteurs proposent une analyse conjointe des valeurs isotopiques de l'hydrogène, du chlore et/ou d'azote en combinaison avec le carbone (Hunkeler et al., 2001a; Shouakar-Stash et al., 2003; Mancini et al., 2008b; O'Sullivan & Kalin, 2008). L'analyse isotopique de l'hydrogène (δD) est également très intéressante pour étudier la dégradation des polluants organiques. L'intérêt de l'hydrogène réside dans le fait que la différence de masse

relative est très importante entre les deux isotopes ($^2\text{H}/^1\text{H}$) et donc les fractionnements isotopiques sont plus importants (Ward et al., 2000; Gray et al., 2002). En contrepartie, l'instrumentation mise en jeu est plus complexe, et la qualité des mesures isotopiques est moindre avec une quantité de produits à analyser de départ encore plus élevée. Les autres avantages des approches multidimensionnelles et les problématiques analytiques ont été discutés dans le cadre du chapitre 4. L'analyse des isotopes stables s'avère être un outil efficace pour mettre en évidence une dégradation des composés organiques *in-situ*. Des phénomènes qui n'entraînent pas une dégradation des polluants organiques (sorption, dilution, etc.) mais peuvent diminuer la concentration de ces composés dans les eaux souterraines sont accompagnés d'un fractionnement isotopique nul ou négligeable face à celui obtenu pour la dégradation. Un enrichissement isotopique d'un polluant organique au cours du panache révèle la mise en évidence formelle de la dégradation de ce produit sur le terrain. Néanmoins, une preuve de dégradation, même qualitative, n'est pas toujours évidente parce que l'analyse de fractionnement isotopique est limitée par le nombre d'atomes d'élément cible dans une molécule. Par exemple, Morasch et al. (2004) suggèrent **qu'à partir de 11 à 12 atomes de carbone dans la molécule cible le fractionnement isotopique ne peut plus être analysé** : le signal du changement isotopique du carbone (au site réactif) analysé par CSIA est dilué par d'autres carbones présents dans cette molécule. Il faut toutefois souligner que pour certains polluants avec une structure moléculaire de taille importante (comme p.ex. les HAP), le changement isotopique peut se situer au niveau de l'erreur analytique (Meckenstock et al., 2004).

En fonction des résultats isotopiques obtenus sur un site contaminé, le calcul d'un facteur d'enrichissement isotopique de site (ϵ_f) peut montrer une corrélation éventuelle entre la concentration et la composition isotopique. En général, ce facteur ϵ_f ne correspond pas au facteur réel, parce que dans un aquifère naturel il se produit toujours d'autres phénomènes qui entraînent une diminution de la teneur en polluants dans l'eau. Dans ce cas, la valeur du facteur de fractionnement isotopique est inférieure à ce qu'elle devrait être pour des mesures réalisées en microcosmes (expériences de laboratoire). Néanmoins, la corrélation entre le fractionnement isotopique et le changement de la concentration (type Rayleigh) est un indicateur qualitatif des processus de dégradation *in-situ* (Vieth et al., 2003). Une estimation correcte de la biodégradation des composés organiques à l'échelle d'un site pollué implique une caractérisation précise des facteurs de fractionnement isotopiques, spécifiques de la population microbienne présente sur le site étudié ainsi que de l'environnement du site étudié (Schmidt et al., 2004). Contrairement au carbone où les facteurs d'enrichissement sont publiés pour de nombreux polluants et sous différentes conditions environnementales (type de microorganisme, conditions géochimiques, voies de dégradation, etc.), les études pour la détermination des facteurs d'enrichissement ou de fractionnement d'autres éléments sont moins nombreuses. Cette caractérisation impose (en cas idéal) la réalisation, pour un site donné, d'expérimentations en microcosmes dans les mêmes conditions que celles du site étudié. Les problématiques concernant ces interprétations ont été considérées par des nombreux auteurs et plusieurs références bibliographiques donnent des recommandations (Slater, 2003; Meckenstock et al., 2004; Morrill et al., 2005; Abe & Hunkeler, 2006; Fischer et al., 2007; Hunkeler et al., 2008).

8. Conclusions et perspectives

Dans cette étude sur les méthodes isotopiques permettant l'identification de l'origine des polluants métalliques et organiques dans les milieux, nous avons développé une synthèse de l'état de l'art ainsi qu'une approche critique des différentes applications.

L'exploration des méthodes isotopiques a permis de s'intéresser à de multiples outils isotopiques des éléments chimiques souvent à l'origine des pollutions « métalliques » comme antimoine, cadmium, chrome, cobalt, cuivre, étain, manganèse, mercure, nickel, plomb, sélénium, tellure, thallium, vanadium et zinc. Pour chaque élément dont les mesures isotopiques sont possibles (excluant les systèmes mono-isotopiques comme cobalt, manganèse...), la méthodologie analytique a été décrite et commentée, et la bibliographie exhaustive d'application dans les milieux a été synthétisée.

Une démarche similaire a été menée sur les pollutions d'origine organique et dans ce cas les systèmes isotopiques explorés concernent principalement les isotopes du carbone, de l'hydrogène et de l'azote. Là aussi, la méthodologie de mesure a été explicitée et la bibliographie exhaustive d'application dans les milieux a été synthétisée.

Les isotopes du soufre ont été explorés, en particulier en regard des impacts miniers et comme traceurs des polluants et des processus d'atténuation dans les eaux souterraines.

Des exemples d'utilisation récentes de ces méthodes isotopiques concernant les pollutions « métalliques » et les polluants organiques ont été présentés. Nous avons illustré la pollution métallique dans les eaux, les sols et sédiments et dans l'atmosphère à l'aide des isotopes du plomb ainsi que ceux du mercure. Pour les polluants organiques, les applications décrites ont montrées l'utilité de l'analyse isotopique spécifique à chaque composé (CSIA).

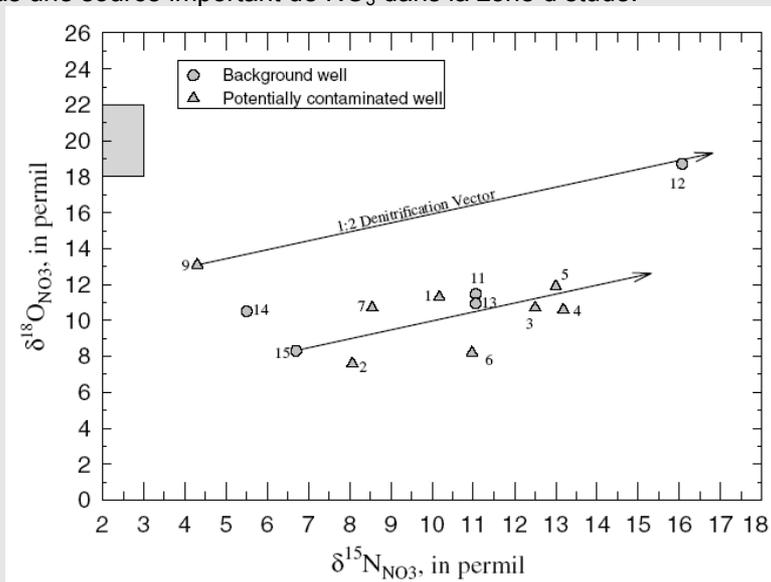
La partie suivante a pour but de mettre en avant les limites potentielles des traçages isotopiques, à la fois pour les polluants inorganiques et organiques.

Un des points majeurs de cette étude a été de montrer que l'utilisation des traçages isotopiques est particulièrement pertinente dans les cas où les sources polluantes potentielles ont des signatures très différentes, qu'un nombre restreint de sources domine quantitativement les apports et que pour les systématiques isotopiques où les phénomènes de fractionnement isotopique viennent perturber le signal isotopique originel des sources de pollution, ces processus de fractionnement sont bien compris. Une des perspectives importantes de l'application des traçages isotopiques afin de contraindre l'origine des polluants, en essayant de gommer le besoin de signatures très différentes et les effets de fractionnement est de travailler avec une approche multi-isotopique. Par exemple, le couplage des isotopes du plomb (sans fractionnement) avec ceux du zinc (effets de fractionnement existants) pourrait augmenter significativement la puissance de l'outil isotopique. D'autres associations sont également envisageables comme montré en exemple dans le cas des eaux souterraines dans l'encadré ci-dessous. Ce type d'approche doit être plus développé dans les études de pollution.

Utilisation conjointe des isotopes ^{15}N et ^{18}O des nitrates et ^{11}B pour évaluer la contamination en NO_3 dans les eaux souterraines

Les compositions isotopiques des NO_3 ($\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$) et du Bore ($\delta^{11}\text{B}$) ont été utilisées pour évaluer la contamination en NO_3 et identifier les processus géochimiques dans un bassin hydrologique complexe dans le nord du Nevada avec de multiples potentielles sources de NO_3 . L'utilisation conjointe de ces systèmes isotopiques peut être un outil puissant afin d'identifier les sources de NO_3 car NO_3 et B sont des co-migrants dans de nombreux environnements, leurs isotopes fractionnant sous des processus différents, et les sources (eaux usées, engrais) ayant des signatures différentes pour N et B.

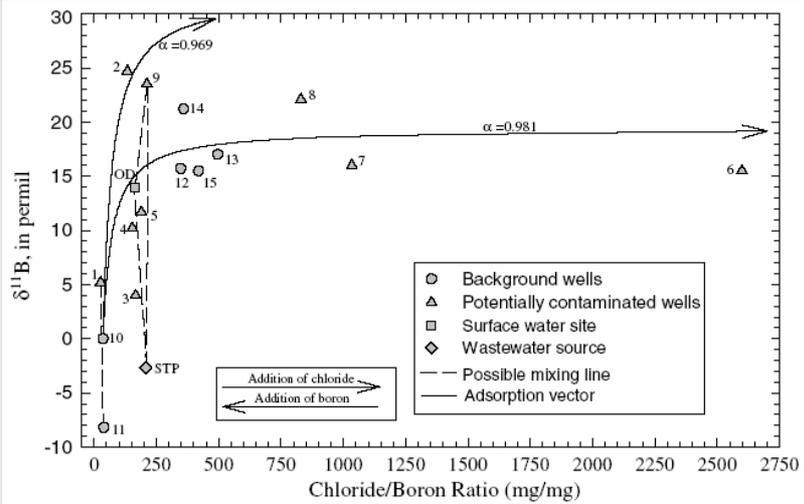
Les données de cette étude indiquent que la principale origine anthropogénique des NO_3 dans les zones résidentielles sont les eaux usées et que le processus de dénitrification puis de mélange entre eaux usées et les NO_3 naturels sont les 2 principes contrôlant la composition isotopique en N des eaux souterraines. Les variations des concentrations en NO_3 et les enrichissements isotopiques des $\delta^{15}\text{N}$ (NO_3) et $\delta^{18}\text{O}$ (NO_3) indiquent une dénitrification. Les valeurs des $\delta^{18}\text{O}$ (NO_3) indiquent que les engrais ne sont pas une source important de NO_3 dans la zone d'étude.



$\delta^{15}\text{N}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ des NO_3 dans les eaux souterraines. Les droites suivent un ratio 1:2, typique d'un enrichissement isotopique du processus de dénitrification. La zone grisée représente la gamme des engrais NO_3 chimiques.

Parce que le processus de dénitrification modifie le signal isotopique des sources d'azote N, des échantillons ont été analysés afin d'investiguer l'utilisation de la composition isotopiques en bore en termes de traçage des sources de contamination en NO_3 contamination. Les concentrations en bore ont été normalisées à celles des chlorures Cl afin de compenser les effets de l'évaporation et les données de $\delta^{11}\text{B}$ et des rapports Cl/B sur des eaux souterraines ont permis de montrer les puits contaminés par des eaux usées.

L'utilisation conjointe des $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{11}\text{B}$ dans la zone d'étude a été utile dans la détermination des sources de contamination et des processus en place. Cependant, cette approche couplée nécessite une bonne caractérisation des sources (engrais, eaux usées...) et du fond naturel.



$\delta^{11}\text{B}$ versus Cl/B pour des eaux de surface, des eaux souterraines et des effluents de STEP

Seiler, R.L. 2005. Combined use of ^{15}N and ^{18}O of nitrate and ^{11}B to evaluate nitrate contamination in groundwater. *Applied Geochemistry* 20, 1626–1636.

9. Bibliographie

- Abe, Y., Hunkeler, D., (2006) Does the Rayleigh equation apply to evaluate field isotope data in contaminant hydrogeology? *Environmental Science & Technology*, 40(5), 1588-1596.
- Abe, Y., Aravena, R., Zopfi, J., Shouakar-Stash, O., Cox, E., Roberts, J.D., Hunkeler, D., (2009a) Carbon and Chlorine Isotope Fractionation during Aerobic Oxidation and Reductive Dechlorination of Vinyl Chloride and cis-1,2-Dichloroethene. *Environmental Science & Technology*, 43(1), 101-107.
- Abe, Y., Zopfi, J., Hunkeler, D., (2009b) Effect of molecule size on carbon isotope fractionation during biodegradation of chlorinated alkanes by *Xanthobacter autotrophicus* GJ10. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 45(1), 18-26.
- Abe, Y., Aravena, R., Zopfi, J., Parker, B., Hunkeler, D., (2009c) Evaluating the fate of chlorinated ethenes in streambed sediments by combining stable isotope, geochemical and microbial methods. *Journal of Contaminant Hydrology*, 107(1-2), 10-21.
- Ader, M., Coleman, M. L., Doyle, S. P., Stroud, M., Wakelin, D. (2001). Methods for the stable isotopic analysis of chlorine in chlorate and perchlorate compounds. *Analytical Chemistry*, 73(20), 4946-4950.
- Ader, M., Chaudhuri, S., Coates, J. D., Coleman, M. (2008). Microbial perchlorate reduction: A precise laboratory determination of the chlorine isotope fractionation and its possible biochemical basis. *Earth and Planetary Science Letters*, 269(3-4), 604-612.
- Aeppli, C., Berg, M., Cirpka, O.A., Holliger, C., Schwarzenbach, R.P., Hofstetter, T.B., (2009) Influence of Mass-Transfer Limitations on Carbon Isotope Fractionation during Microbial Dechlorination of Trichloroethene. *Environmental Science & Technology*, 43(23), 8813-8820.
- Aeppli, C., Hofstetter, T.B., Amaral, H.I.F., Kipfer, R., Schwarzenbach, R.P., Berg, M., (2010a) Quantifying In Situ Transformation Rates of Chlorinated Ethenes by Combining Compound-Specific Stable Isotope Analysis, Groundwater Dating, And Carbon Isotope Mass Balances. *Environmental Science & Technology*, 44(10), 3705-3711.
- Aeppli, C., Holmstrand, H., Andersson, P., Gustafsson, O., (2010b) Direct Compound-Specific Stable Chlorine Isotope Analysis of Organic Compounds with Quadrupole GC/MS Using Standard Isotope Bracketing. *Analytical Chemistry*, 82(1), 420-426.
- Aggarwal, J., Habicht-Mauche, J., and Juarez, C., (2008). Application of heavy stable isotopes in forensic isotope geochemistry: A review. *Applied Geochem.*, 23(9): 2658-2666.
- Ahad, J.M.E., Sherwood Lollar, B., Edwards, E.A., Slater, G.F., Sleep, B.E., (2000) Carbon isotope fractionation during anaerobic biodegradation of toluene: Implications for intrinsic bioremediation. *Environmental Science & Technology*, 34(5), 892-896.
- Ahad, J.M.E., Slater, G.F., (2008) Carbon isotope effects associated with Fenton-like degradation of toluene: Potential for differentiation of abiotic and biotic degradation. *Science of the Total Environment*, 401(1-3), 194-198.
- Allègre, C.J., Dupré, B., Nègre, P., and Gaillardet, J., (1996). Sr-Nd-Pb isotope systematics in Amazon and Congo River systems: Constraints about erosion processes. *Chem. Geol.*, 131: 93-112.
- Amaral, H.I.F., Hofer, M., Brennwald, M.S., Berg, M., Kipfer, R., (2009a) Vacuum extraction of volatile organic compounds from water for compound-specific stable carbon isotope analysis at the sub- μ g/L level. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 73(13), A34-A34.
- Amaral, H.I.F., Fernandes, J., Berg, M., Schwarzenbach, R.P., Kipfer, R., (2009b) Assessing TNT and DNT groundwater contamination by compound-specific isotope analysis and H-3-He-3 groundwater dating: A case study in Portugal. *Chemosphere*, 77(6), 805-812.
- Amaral, H.I.F., Berg, M., Brennwald, M.S., Hofer, M., Kipfer, R., (2010) C-13/C-12 Analysis of Ultra-Trace Amounts of Volatile Organic Contaminants in Groundwater by Vacuum Extraction. *Environmental Science & Technology*, 44(3), 1023-1029.
- Amrani, A., Sessions, A.L., Adkins, J.F., (2009) Compound-Specific delta S-34 Analysis of Volatile Organics by Coupled GC/Multicollector-ICPMS. *Analytical Chemistry*, 81(21), 9027-9034.
- Annable, W. K., Frape, S. K., Shouakar-Stash, O., Shanoff, T., Drimmie, R. J., Harvey, F. E. (2007). Cl-37, N-15, C-13 isotopic analysis of common agro-chemicals for identifying non-point source agricultural contaminants. *Applied Geochemistry*, 22, 1530-1536.
- Annweiler, E., Richnow, H.H., Antranikian, G., Hebenbrock, S., Garms, C., Franke, S., Francke, W., Michaelis, W., (2000) Naphthalene degradation and incorporation of naphthalene-derived carbon into biomass by the thermophile *Bacillus thermoleovorans*. *Applied and Environmental Microbiology*, 66(2), 518-523.

- Arnold, W.A., Bolotin, J., Von Gunten, U., Hofstetter, T.B., (2008) Evaluation of Functional Groups Responsible for Chloroform Formation during Water Chlorination Using Compound Specific Isotope Analysis. *Environmental Science & Technology*, 42(21), 7778-7785.
- Asael D., Matthews A., Oszczepalski S., Bar-Matthews M., Halicz L. (2009) Fluid speciation controls of low temperature copper isotope fractionation applied to the Kupferschiefer and Timna ore deposits. *Chemical Geology* 262, 147-158.
- Asael D., Matthews A., Bar-Matthews M., Halicz L. (2007) Copper isotope fractionation in sedimentary copper mineralisation (Timna Valley, Israel). *Chemical Geology* 243, 238-254.
- Asche, S., Michaud, A.L., Brenna, J.T., (2003) Sourcing organic compounds based on natural isotopic variations measured by high precision isotope ratio mass spectrometry. *Current Organic Chemistry*, 7(15), 1527-1543.
- Atteia, O., Franceschi, M., Dupuy, A., (2008) Validation of reactive model assumptions with isotope data: Application to the Dover case. *Environmental Science & Technology*, 42(9), 3289-3295.
- Auer, N.R., Manzke, B.U., Schulz-Bull, D.E., (2006) Development of a purge and trap continuous flow system for the stable carbon isotope analysis of volatile halogenated organic compounds in water. *Journal of Chromatography A*, 1131(1-2), 24-36.
- Badea, S.L., Vogt, C., Weber, S., Danet, A.F., Richnow, H.H., (2009) Stable Isotope Fractionation of gamma-Hexachlorocyclohexane (Lindane) during Reductive Dechlorination by Two Strains of Sulfate-Reducing Bacteria. *Environmental Science & Technology*, 43(9), 3155-3161.
- Bakel, A.J., Ostrom, P.H., Ostrom, N.E., (1994) Carbon isotopic analysis of individual n-alkanes – Evaluation of accuracy and application to marine particulate organic material. *Organic Geochemistry*, 21(6-7), 595-602.
- Baker, R.G.A., Rehkamper, M., Hinkley, T.K., Nielsen, S.G., and Toutain, J.P., (2009). Investigation of thallium fluxes from subaerial volcanism-Implications for the present and past mass balance of thallium in the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73(20): 6340-6359.
- Baker, R.G.A., Schonbachler, M., Rehkamper, M., Williams, H.M., and Halliday, A.N., (2010). The thallium isotope composition of carbonaceous chondrites - New evidence for live Pb-205 in the early solar system. *Earth and Planetary Science Letters*, 291(1-4): 39-47.
- Balistreri L.S., Borrok D.M., Wanty R.B., Ridley W.I., 2008. Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous Fe(III) oxyhydroxide : Experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 311-328.
- Ballentine, D.C., Macko, S.A., Turekian, V.C., Gilhooly, W.P., Martincigh, B., (1996) Compound specific isotope analysis of fatty acids and polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosols: Implications for biomass burning. *Organic Geochemistry*, 25(1-2), 97-104.
- Barlaz, M.A., Green, R.B., Chanton, J.P., Goldsmith, C.D., Hater, G.R., (2004) Evaluation of a biologically active cover for mitigation of landfill gas emissions. *Environmental Science & Technology*, 38(18), 4891-4899.
- Barth, J.A.C., Slater, G., Schuth, C., Bill, M., Downey, A., Larkin, M., Kalin, R.M., (2002) Carbon isotope fractionation during aerobic biodegradation of trichloroethene by *Burkholderia cepacia* G4: a tool to map degradation mechanisms. *Applied and Environmental Microbiology*, 68(4), 1728-1734.
- Battle-Aguilar, J., Brouyere, S., Dassargues, A., Morasch, B., Hunkeler, D., Hohener, P., Diels, L., Vanbroekhoven, K., Seuntjens, P., Halen, H., (2009) Benzene dispersion and natural attenuation in an alluvial aquifer with strong interactions with surface water. *Journal of Hydrology*, 369(3-4), 305-317.
- Baylis, S.A., Hall, K., Jumeau, E.J., (1994) The analysis of the C1-C5 components of natural gas samples using gas-chromatography combustion isotope ratio mass spectrometry. *Organic Geochemistry*, 21(6-7), 777-785.
- Beller, H.R., Kane, S.R., Legler, T.C., McKelvie, J.R., Sherwood Lollar, B., Pearson, F., Balsler, L., MacKay, D.M., (2008) Comparative assessments of benzene, toluene, and xylene natural attenuation by quantitative polymerase chain reaction analysis of a catabolic gene, signature metabolites, and compound-specific isotope analysis. *Environmental Science & Technology*, 42(16), 6065-6072.
- Benbow, T.J., Frew, R.D., Hayman, A.R., (2008) Validation of a rapid and simple method for the preparation of aqueous organic compounds prior to compound specific isotope analysis. *Organic Geochemistry*, 39(12), 1690-1702.
- Beneteau, K.M., Aravena, R., Frape, S.K., (1999) Isotopic characterization of chlorinated solvents-laboratory and field results. *Organic Geochemistry*, 30(8A), 739-753.
- Benson, S., Lennard, C., Maynard, P., Roux, C., (2006) Forensic applications of isotope ratio mass spectrometry - A review. *Forensic Science International*, 157(1), 1-22.

- Bentahila Y., Ben Othman D., Luck J.M., (2008). Strontium, lead and zinc isotopes in marine cores as tracers of sedimentary provenance : A case study around Taiwan orogen. *Chemical Geology* 248, 62-82.
- Beranger, S.C., Sleep, B.E., Sherwood Lollar, B., Monteagudo, F.P., (2005) Transport, biodegradation and isotopic fractionation of chlorinated ethenes: modeling and parameter estimation methods. *Advances in Water Resources*, 28(1), 87-98.
- Beranger, S.C., Sleep, B.E., Sherwood Lollar, B., Brown, A.J., (2006) Isotopic fractionation of tetrachloroethene undergoing biodegradation supported by endogenous decay. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 132(7), 725-735.
- Berg, M., Bolotin, J., Hofstetter, T.B., (2007) Compound-specific nitrogen and carbon isotope analysis of nitroaromatic compounds in aqueous samples using solid-phase microextraction coupled to GC/IRMS. *Analytical Chemistry*, 79(6), 2386-2393.
- Bergamaschi, P., Lubina, C., Konigstedt, R., Fischer, H., Veltkamp, A.C., Zwaagstra, O., (1998) Stable isotopic signatures (δ C-13, δ D) of methane from European landfill sites. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 103(D7), 8251-8265.
- Bergquist BA, Blum JD (2007) Mass-dependent and -independent fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems. *Science* 318: 417-420
- Bergquist,R.A. and Blum,J.D., (2009). The Odds and Evens of Mercury Isotopes: Applications of Mass-Dependent and Mass-Independent Isotope Fractionation. *Elements*, 5(6): 353-357.
- Bermin J., Vance D., Archer C., Statham P.J., 2006. The determination of the isotopic composition of Cu and Zn in seawater. *Chemical Geology* 226, 280-297.
- Bill, M., Schuth, C., Barth, J.A.C., Kalin, R.M., (2001) Carbon isotope fractionation during abiotic reductive dehalogenation of trichloroethene (TCE). *Chemosphere*, 44(5), 1281-1286.
- Birck J.L., Lugmair G.W. (1988) Nickel and chromium isotopes in Allende inclusions. *Earth and Planetary Science Letters*, 90, 131-143.
- Biswas,A., Blum,J.D., Bergquist,B.A., Keeler,G.J., and Xie,Z.Q., (2008). Natural Mercury Isotope Variation in Coal Deposits and Organic Soils. *Environmental Science & Technology*, 42(22): 8303-8309.
- Blessing, M., Jochmann, M.A., Schmidt, T.C., (2008) Pitfalls in compound-specific isotope analysis of environmental samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390(2), 591-603.
- Blessing, M., Schmidt, T.C., Dinkel, R., Haderlein, S.B., (2009) Delineation of Multiple Chlorinated Ethene Sources in an Industrialized Area-A Forensic Field Study Using. *Environmental Science & Technology*, 43(8), 2701-2707.
- Bloom, Y., Aravena, R., Hunkeler, D., Edwards, E., Frape, S.K., (2000) Carbon isotope fractionation during microbial dechlorination of trichloroethene, cis-1,2-dichloroethene, and vinyl chloride: Implications for assessment of natural attenuation. *Environmental Science & Technology*, 34(13), 2768-2772.
- Blum JD, Bergquist BA (2007) Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 388: 353-359
- Blum, P., Hunkeler, D., Weede, M., Beyer, C., Grathwohl, P., Morasch, B., (2009) Quantification of biodegradation for o-xylene and naphthalene using first order decay models, Michaelis-Menten kinetics and stable carbon isotopes. *Journal of Contaminant Hydrology*, 105(3-4), 118-130.
- Bock, M., Schmitt, J., Behrens, M., Moller, L., Schneider, R., Sapart, C., Fischer, H., (2010) A gas chromatography/pyrolysis/isotope ratio mass spectrometry system for high-precision δ D measurements of atmospheric methane extracted from ice cores. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 24(5), 621-633.
- Bogner, J.E., Sweeney, R.E., Coleman, D., Huitric, R., Ririe, G.T., (1996) Using isotopic and molecular data to model landfill gas processes. *Waste Management & Research*, 14(4), 367-376.
- Bolliger, C., Schroth, M.H., Bernasconi, S.M., Kleikemper, J., Zeyer, J. (2001). Sulfur isotope fractionation during microbial sulfate reduction by toluene-degrading bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 3289-3298.
- Borjesson, G., Chanton, J., Svensson, B.H., (2001) Methane oxidation in two Swedish landfill covers measured with carbon-13 to carbon-12 isotope ratios. *Journal of Environmental Quality*, 30(2), 369-376.
- Borrok D.M., Nimick D.A., Wanty R.B., Ridley W.I., (2008). Isotopic variations of dissolved copper and zinc in stream waters affected by historical mining. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 329-344.
- Borrok D.M., Wanty R.B., Ridley W.I., Lamothe P.J., Kimball B.A., Verplanck P.L., Runkel R.L., (2009). Application of iron and zinc isotopes to track the sources and mechanisms of metal loading in a mountain watershed. *Applied Geochemistry* 24, 1270-1277.

- Bottrell, S., Tellam, J., Bartlett, R., Hughes, A. (2008). Isotopic composition of sulfate as a tracer of natural and anthropogenic influences on groundwater geochemistry in an urban sandstone aquifer, Birmingham, UK. *Applied Geochemistry* 23, 2382-2394.
- Bouchard, D., Hunkeler, D., Hohener, P., Aravena, R., Broholm, M., Kjeldsen, P., (2005) Use of stable isotope analysis to assess biodegradation of petroleum hydrocarbons in the unsaturated zone. Laboratory studies, field studies, and mathematical simulations. *Reactive Transport in Soil and Groundwater: Processes and Models*, 17-37.
- Bouchard, D., Hunkeler, D., Hohener, P., (2008a) Carbon isotope fractionation during aerobic biodegradation of n-alkanes and aromatic compounds in unsaturated sand. *Organic Geochemistry*, 39(1), 23-33.
- Bouchard, D., Hohener, P., Hunkeler, D., (2008b) Carbon Isotope Fractionation During Volatilization of Petroleum Hydrocarbons and Diffusion Across a Porous Medium: A Column Experiment. *Environmental Science & Technology*, 42(21), 7801-7806.
- Bouchard, D., Hunkeler, D., Gaganis, P., Aravena, R., Hohener, P., Broholm, M.M., Kjeldsen, P., (2008c) Carbon isotope fractionation during diffusion and biodegradation of petroleum hydrocarbons in the unsaturated zone: Field experiment at Vaerlose airbase, Denmark, and modeling. *Environmental Science & Technology*, 42(2), 596-601.
- Boyd, T.J., Osburn, C.L., Johnson, K.J., Birgl, K.B., Coffin, R.B., (2006) Compound-specific isotope analysis coupled with multivariate statistics to source-apportion hydrocarbon mixtures. *Environmental Science & Technology*, 40(6), 1916-1924.
- Brand, W.A., Tegtmeier, A.R., Hilker, A., (1994) Compound-specific isotope analysis – Extending toward N-15 N-14 and O-18 O-16. *Organic Geochemistry*, 21(6-7), 585-594.
- Brand, W.A., (1996) High precision isotope ratio monitoring techniques in mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 31(3), 225-235.
- Brand, W.A., Dobberstein, P., (1996) Isotope-ratio-monitoring liquid chromatography mass spectrometry (IRM-LCMS): First results from a moving wire interface system. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 32(2-3), 275-283.
- Brenot, A., Carignan, J., France-Lanord, C., Benoit, M. (2007). Geological and land use control on $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of river dissolved sulfate: The Moselle river basin, France. *Chemical Geology* 244, 25-41.
- Brungard, K.L., Munakata-Marr, J., Johnson, C.A., Mandernack, K.W., (2003) Stable carbon isotope fractionation of trans-1,2-dichloroethylene during co-metabolic degradation by methanotrophic bacteria. *Chemical Geology*, 195(1-4), 59-67.
- Bugna, G.C., Chanton, J.P., Kelley, C.A., Stauffer, T.B., MacIntyre, W.G., Libelo, E.L., (2004) A field test of delta C-13 as a tracer of aerobic hydrocarbon degradation. *Organic Geochemistry*, 35(2), 123-135.
- Bugna, G.C., Chanton, J.P., Stauffer, T.B., MacIntyre, W.G., Libelo, E.L., (2005) Partitioning microbial respiration between jet fuel and native organic matter in an organic-rich long time-contaminated aquifer. *Chemosphere*, 60(2), 177-187.
- Cabral, A.R., Capanema, M.A., Gebert, J., Moreira, J.F., Jugnia, L.B., (2010) Quantifying Microbial Methane Oxidation Efficiencies in Two Experimental Landfill Biocovers Using Stable Isotopes. *Water Air and Soil Pollution*, 209(1-4), 157-172.
- Caimi, R.J., Brenna, J.T., (1993) High-precision liquid chromatography-combustion isotope ratio mass-spectrometry. *Analytical Chemistry*, 65(23), 3497-3500.
- Caimi, R.J., Brenna, J.T., (1997) Quantitative evaluation of carbon isotopic fractionation during reversed-phase high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 757(1-2), 307-310.
- Cameron A.E., Smith D.H., Walker R.L., (1969). Mass spectrometry of nanogram-size samples of lead. *Analytical Chemistry* 41, 525-526.
- Carignan, J., Estrade, N., Sonke, J.E., and Donard, O.F.X., (2009). Odd Isotope Deficits in Atmospheric Hg Measured in Lichens. *Environmental Science & Technology*, 43(15): 5660-5664.
- Carpentier, B., Ungerer, P., Kowalewski, I., Magnier, C., Courcy, J.P., Huc, A.Y., (1996) Molecular and isotopic fractionation of light hydrocarbons between oil and gas phases. *Organic Geochemistry*, 24(12), 1115-1139.
- Carreon-Diazconti, C., Santamaria, J., Berkompas, J., Field, J.A., Brusseau, M.L., (2009) Assessment of in Situ Reductive Dechlorination Using Compound-Specific Stable Isotopes, Functional Gene PCR, and Geochemical Data. *Environmental Science & Technology*, 43(12), 4301-4307.
- Chanton, J.P., Rutkowski, C.M., Mosher, B., (1999) Quantifying methane oxidation from landfills using stable isotope analysis of downwind plumes. *Environmental Science & Technology*, 33(21), 3755-3760.

- Chanton, J.P., Powelson, D.K., Abichou, T., Fields, D., Green, R., (2008) Effect of Temperature and Oxidation Rate on Carbon-isotope Fractionation during Methane Oxidation by Landfill Cover Materials. *Environmental Science & Technology*, 42(21), 7818-7823.
- Chartrand, M.M.G., Waller, A., Mattes, T.E., Elsner, M., Lacrampe-Couloume, G., Gossett, J.M., Edwards, E.A., Sherwood Lollar, B., (2005a) Carbon isotopic fractionation during aerobic vinyl chloride degradation. *Environmental Science & Technology*, 39(4), 1064-1070.
- Chartrand, M.M.G., Morrill, P.L., Lacrampe-Couloume, G., Sherwood Lollar, B., (2005b) Stable isotope evidence for biodegradation of chlorinated ethenes at a fractured bedrock site. *Environmental Science & Technology*, 39(13), 4848-4856.
- Chartrand, M.M.G., Hirschorn, S.K., Lacrampe-Couloume, G., Sherwood Lollar, B., (2007) Compound specific hydrogen isotope analysis of 1,2-dichloroethane: potential for delineating source and fate of chlorinated hydrocarbon contaminants in groundwater. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 21(12), 1841-1847.
- Chen J.-B., Gaillardet J., Louvat P., Huon S., (2009b). Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France : Isotopic variations and source determination. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 4060-4076.
- Chen J.-B., Louvat P., Gaillardet J., Birck J.-L., (2009a). Direct separation of Zn from dilute aqueous for isotope composition determination using multi-collector ICP-MS. *Chemical Geology* 259, 120-130.
- Cheng, H.F. and Hu, Y.A., (2010). Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: A review. *Environmental Pollution*, 158(5): 1134-1146
- Chu, K.H., Mahendra, S., Song, D.L., Conrad, M.E., Alvarez-Cohen, L., (2004) Stable carbon isotope fractionation during aerobic biodegradation of chlorinated ethenes. *Environmental Science & Technology*, 38(11), 3126-3130.
- Cichocka, D., Siegert, M., Imfeld, G., Andert, J., Beck, K., Diekert, G., Richnow, H.H., Nijenhuis, I., (2007) Factors controlling the carbon isotope fractionation of tetra- and trichloroethene during reductive dechlorination by *Sulfurospirillum* ssp and *Desulfitobacterium* sp strain PCE-S. *Fems Microbiology Ecology*, 62, 98-107.
- Cichocka, D., Imfeld, G., Richnow, H.H., Nijenhuis, I., (2008) Variability in microbial carbon isotope fractionation of tetra- and trichloroethene upon reductive dechlorination. *Chemosphere*, 71(4), 639-648.
- Clement, T.P., Johnson, C.D., Sun, Y.W., Klecka, G.M., Bartlett, C., (2000) Natural attenuation of chlorinated ethene compounds: model development and field-scale application at the Dover site. *Journal of Contaminant Hydrology*, 42(2-4), 113-140.
- Cloquet C., (2005). Géochimie élémentaire et isotopique des métaux lourds. Applications environnementales en tissus urbains et industriels. Thèse de Doctorat INPL, Nancy, 308 p.
- Cloquet C., Carignan J., Libourel G., Sterckeman T., Perdrix E., (2006). Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes. *Environmental Science and Technology* 40, 2525-2530.
- Cloquet C., Rouxel O., Carignan J., Libourel G., (2005). Natural cadmium isotopic variations in eight geological reference materials (NIST SRM 2711, BCR 176, GSS-1, CXR-1, GXR-2, GSD-12, Nod-P-1, Nod-A-1) and anthropogenic samples, measured by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* 29, 95-106.
- Coffin, R.B., Miyares, P.H., Kelley, C.A., Cifuentes, L.A., Reynolds, C.M., (2001) Stable carbon and nitrogen isotope analysis of TNT: Two-dimensional source identification. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(12), 2676-2680.
- Coleman, M. L., Ader, M., Chaudhuri, S., Coates, J. D. (2003). Microbial isotopic fractionation of perchlorate chlorine. *Applied and Environmental Microbiology*, 69(8), 4997-5000.
- Coplen T.B., Hopple J.A., Böhlke J.K., Peiser H.S., Rieder S.E., Krouse H.R., Rosman K.J.R., Ding T., Vocke R.D.Jr., Révész K.M., Lamberty A., Taylor P. and De Bièvre P. (2002) Compilation of minimum and maximum isotope ratios of selected elements in naturally occurring terrestrial materials and reagents. U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations, Report 01-4222.
- Dayan, H., Abrajano, T., Sturchio, N.C., Winsor, L., (1999) Carbon isotopic fractionation during reductive dehalogenation of chlorinated ethenes by metallic iron. *Organic Geochemistry*, 30(8A), 755-763.
- de Caritat, P., Kirste, D., Carr, G., McCulloch, M. (2005). Groundwater in the Broken Hill region, Australia: recognising interaction with bedrock and mineralisation using S, Sr and Pb isotopes. *Applied Geochemistry* 20, 767-787.
- Dempster, H.S., Sherwood Lollar, B., Feenstra, S., (1997) Tracing organic contaminants in groundwater: A new methodology using compound-specific isotopic analysis. *Environmental Science & Technology*, 31(11), 3193-3197.

- Dias, R.F., Freeman, K.H., (1997) Carbon isotope analyses of semivolatile organic compounds in aqueous media using solid-phase microextraction and isotope ratio monitoring GC/MS. *Analytical Chemistry*, 69(5), 944-950.
- Dolgoplova A., Weiss D.J., Seltmann R., Kober B., Mason T.F.D., Coles B., Stanley C.J., (2006). Use of isotope ratios to assess sources of Pb and Zn dispersed in the environment during mining and ore processing within the Orlovka-Spokoinoe mining site (Russia). *Applied Geochemistry* 21, 563-579.
- Drenzek, N.J., Eglinton, T.I., May, J.M., Wu, Q.Z., Sowers, K.R., Reddy, C.M., (2001) The absence and application of stable carbon isotopic fractionation during the reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls. *Environmental Science & Technology*, 35(16), 3310-3313.
- Drenzek, N.J., Tarr, C.H., Eglinton, T.I., Heraty, L.J., Sturchio, N.C., Shiner, V.J., Reddy, C.M., (2002) Stable chlorine and carbon isotopic compositions of selected semi-volatile organochlorine compounds. *Organic Geochemistry*, 33(4), 437-444.
- Drenzek, N.J., Eglinton, T.I., Wirsén, C.O., Sturchio, N.C., Heraty, L.J., Sowers, K.R., Wu, Q.Z., May, H.D., Reddy, C.M., (2004) Invariant chlorine isotopic signatures during microbial PCB reductive dechlorination. *Environmental Pollution*, 128(3), 445-448.
- Duzgoren-Aydin, N.S. and Weiss, A.L., (2008). Use and abuse of Pb-isotope fingerprinting technique and GIS mapping data to assess lead in environmental studies. *Environmental Geochemistry and Health*, 30(6): 577-588.
- Eberts, S.M., Braun, C., Jones, S., (2008) Compound-specific isotope analysis: Questioning the origins of a trichloroethene plume. *Environmental Forensics*, 9(1), 85-95.
- Ebongue, V.W., Geypens, B., Berglund, M., Taylor, P., (2009) Headspace solid phase microextraction - GC/C-IRMS for ¹³CVPDB measurements of mono-aromatic hydrocarbons using EA-IRMS calibration. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 45(1), 53-58.
- Edraki, M., Golding, S.D., Baublys, K.A., Lawrence, M.G. (2005). Hydrochemistry, mineralogy and sulfur isotope geochemistry of acid mine drainage at the Mt. Morgan mine environment, Queensland, Australia. *Applied Geochemistry* 20, 789-805.
- Elbaz-Poulichet, F., Holliger, P., Martin, J.M., Petit, D. (1986). Stable lead isotope ratios in major French rivers and estuaries. *The Science of the Total Environment* 54, 61-76.
- Ehrlich S., Butler I., Halicz L., Rickard D., Oldroyd A., Matthews A. (2004) Experimental study of the copper isotope fractionation between aqueous Cu(II) and covellite, CuS. *Chemical Geology* 209, 259-269.
- Ellis A.S., Johnson T.M., Bullen T.D. (2002) Fate of hexavalent chromium in the environment. *Science*, 295, 2060-2062.
- Elsner, M., Haderlein, S.B., Kellerhals, T., Luzi, S., Zwank, L., Angst, W., Schwarzenbach, R.P., (2004) Mechanisms and products of surface-mediated reductive dehalogenation of carbon tetrachloride by Fe(II) on goethite. *Environmental Science & Technology*, 38(7), 2058-2066.
- Elsner, M., Zwank, L., Hunkeler, D., Schwarzenbach, R.P., (2005) A new concept linking observable stable isotope fractionation to transformation pathways of organic pollutants. *Environmental Science & Technology*, 39(18), 6896-6916.
- Elsner, M., Cwiertny, D.M., Roberts, A.L., Sherwood Lollar, B., (2007a) 1,1,2,2-tetrachloroethane reactions with OH⁻, Cr(II), granular iron, and a copper-iron bimetal: Insights from product formation and associated carbon isotope fractionation. *Environmental Science & Technology*, 41(11), 4111-4117.
- Elsner, M., McKelvie, J., Lacrampe Couloume, G., Sherwood Lollar, B., (2007b) Insight into methyl tert-butyl ether (MTBE) stable isotope Fractionation from abiotic reference experiments. *Environmental Science & Technology*, 41(16), 5693-5700.
- Elsner, M., & Hunkeler, D. (2008). Evaluating chlorine isotope effects from isotope ratios and mass spectra of polychlorinated molecules. *Analytical Chemistry*, 80(12), 4731-4740.
- Elsner, M., Chartrand, M., VanStone, N., Lacrampe Couloume, G., Sherwood Lollar, B., (2008) Identifying abiotic chlorinated ethene degradation: Characteristic isotope patterns in reaction products with nanoscale zero-valent iron. *Environmental Science & Technology*, 42(16), 5963-5970.
- Elswick, E.R., Hower, J.C., Carmo, A.M., Sun, T., Mardon, S.M. (2007). Sulfur and carbon isotope geochemistry of coal and derived coal-combustion by-products: An example from an Eastern Kentucky mine and power plant. *Applied Geochemistry* 22, 2065-2077.
- Epov VN, Rodriguez-Gonzalez P, Sonke JE, Tessier E, Amouroux D, Bourgoin LM, Donard OFX (2008). Simultaneous determination of species-specific isotopic composition of Hg by gas chromatography coupled to multicollector ICPMS. *Analytical Chemistry* 80: 3530-3538
- Estrade N, Carignan J, Sonke JE, Donard OFX (2009) Mercury isotope fractionation during liquid-vapor evaporation experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73: 2693-2711

- Estrade, N., Carignan, J., Sonke, J.E., and Donard, O.F.X., (2010). Measuring Hg Isotopes in Bio-Geo-Environmental Reference Materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 34(1): 79-93.
- Ewald, E.M., Wagner, A., Nijenhuis, I., Richnow, H.H., Lechner, U., (2007) Microbial dehalogenation of trichlorinated dibenzo-p-dioxins by a Dehalococcoides-containing mixed culture is coupled to carbon isotope Fractionation. *Environmental Science & Technology*, 41(22), 7744-7751.
- Fehr, M.A., Rehkamper, M., and Halliday, A.N., (2004). Application of MC-ICPMS to the precise determination of tellurium isotope compositions in chondrites, iron meteorites and sulfides. *International Journal of Mass Spectrometry*, 232(1): 83-94.
- Fehr, M.A., Rehkamper, M., Halliday, A.N., Hattendorf, B., and Gunther, D., (2009). Tellurium isotope compositions of calcium-aluminum-rich inclusions. *Meteoritics & Planetary Science*, 44(7): 971-984.
- Fehr, M.A., Rehkamper, M., Halliday, A.N., Schonbachler, M., Hattendorf, B., and Gunther, D., (2006). Search for nucleosynthetic and radiogenic tellurium isotope anomalies in carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70(13): 3436-3448.
- Fehr, M.A., Rehkamper, M., Halliday, A.N., Wiechert, U., Hattendorf, B., Gunther, D., Ono, S., Eigenbrode, J.L., and Rumble, D., (2005). Tellurium isotopic composition of the early solar system - A search for effects resulting from stellar nucleosynthesis, Sn-126 decay, and mass-independent fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69(21): 5099-5112.
- Fernandez A., Borrok D.M., (2009). Fractionation of Cu, Fe, and Zn isotopes during the oxidative weathering of sulfide-rich rocks. *Chemical Geology* 264, 1-12.
- Fischer, A., Bauer, J., Meckenstock, R.U., Stichler, W., Griebler, C., Maloszewski, P., Kastner, M., Richnow, H.H., (2006) A multitracer test proving the reliability of Rayleigh equation-based approach for assessing biodegradation in a BTEX contaminated aquifer. *Environmental Science & Technology*, 40(13), 4245-4252.
- Fischer, A., Theuerkorn, K., Stelzer, N., Gehre, M., Thullner, M., Richnow, H.H., (2007) Applicability of stable isotope fractionation analysis for the characterization of benzene biodegradation in a BTEX-contaminated aquifer. *Environmental Science & Technology*, 41(10), 3689-3696.
- Fischer, A., Herklotz, I., Herrmann, S., Thullner, M., Weelink, S.A.B., Stams, A.J.M., Schlomann, M., Richnow, H.H., Vogt, C., (2008) Combined carbon and hydrogen isotope fractionation investigations for elucidating benzene biodegradation pathways. *Environmental Science & Technology*, 42(12), 4356-4363.
- Fischer, A., Gehre, M., Breitfeld, J., Richnow, H.H., Vogt, C., (2009) Carbon and hydrogen isotope fractionation of benzene during biodegradation under sulfate-reducing conditions: a laboratory to field site approach. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23(16), 2439-2447.
- Fletcher, K.E., Loffler, F.E., Richnow, H.H., Nijenhuis, I., (2009) Stable Carbon Isotope Fractionation of 1,2-Dichloropropane during Dichloroelimination by Dehalococcoides Populations. *Environmental Science & Technology*, 43(18), 6915-6919.
- Forrest, A., Kingsley, R., and Schilling, J.G., (2009). Determination of Selenium and Tellurium in Basalt Rock Reference Materials by Isotope Dilution Hydride Generation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ID-HG-ICP-MS). *Geostandards and Geoanalytical Research*, 33(2): 261-269.
- Foucher D, Ogrinc N, Hintelmann H (2009) Tracing mercury contamination from the Idrija mining region (Slovenia) to the Gulf of Trieste using Hg isotope ratio measurements. *Environmental Science & Technology* 43: 33-39
- Galindo, C., Tornos, F., Darbyshire, D.P.F., Casquet, C. (1994). The age and origin of the barite-fluorite (Pb-Zn) veins of the Sierra del Guadarrama (Spanish Central System, Spain): a radiogenic (Nd, Sr) and stable isotope study. *Chemical Geology* 112, 351-364.
- Gammons, C.H., Duaiame, T.E., Parker, S.R., Poulson, S.R., Kennelly P. (2010). Geochemistry and stable isotope investigation of acid mine drainage associated with abandoned coal mines in central Montana, USA. *Chemical Geology* 269, 100-112.
- Gantner, N., Hintelmann, H., Zheng, W., and Muir, D.C., (2009). Variations in Stable Isotope Fractionation of Hg in Food Webs of Arctic Lakes. *Environmental Science & Technology*, 43(24): 9148-9154.
- Gélabert A., Pokrovsky O.S., Viers J., Schott J., Boudou A., Feurtet-Mazel A., (2006). Interaction between zinc and freshwater and marine diatom species : Surface complexation and Zn isotopes fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 839-857.
- Gelman, F., Binstock, R., (2008) Natural attenuation of MTBE and BTEX compounds in a petroleum contaminated shallow coastal aquifer. *Environmental Chemistry Letters*, 6(4), 259-262.
- Ghosh, S., Xu, Y.F., Humayun, M., and Odom, L., (2008). Mass-independent fractionation of mercury isotopes in the environment. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 9.

- Glaser, B., Dreyer, A., Bock, M., Fiedler, S., Mehring, M., Heitmann, T., (2005) Source apportionment of organic pollutants of a highway-traffic-influenced urban area in Bayreuth (Germany) using biomarker and stable carbon isotope signatures. *Environmental Science & Technology*, 39(11), 3911-3917.
- Gocht, T., Barth, J.A.C., Epp, M., Jochmann, M., Blessing, M., Schmidt, T.C., Grathwohl, P., (2007) Indications for pedogenic formation of perylene in a terrestrial soil profile: Depth distribution and first results from stable carbon isotope ratios. *Applied Geochemistry*, 22(12), 2652-2663.
- Godin, J.P., Fay, L.B., Hopfgartner, G., (2007) Liquid chromatography combined with mass Spectrometry for C-13 isotopic analysis in life science research. *Mass Spectrometry Reviews*, 26(6), 751-774.
- Godin, J.P., Hopfgartner, G., Fay, L., (2008) Temperature-programmed high-performance liquid chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 80(18), 7144-7152.
- Goldstein, A.H., Shaw, S.L., (2003) Isotopes of volatile organic compounds: An emerging approach for studying atmospheric budgets and chemistry. *Chemical Reviews*, 103(12), 5025-5048.
- Gorski, C.A., Nurmi, J.T., Tratnyek, P.G., Hofstetter, T.B., Scherer, M.M., (2010) Redox Behavior of Magnetite: Implications for Contaminant Reduction. *Environmental Science & Technology*, 44(1), 55-60.
- Graham, M.C., Allan, R., Fallick, A.E., Farmer, J.G., (2006) Investigation of extraction and clean-up procedures used in the quantification and stable isotopic characterisation of PAHs in contaminated urban soils. *Science of the Total Environment*, 360(1-3), 81-89.
- Grasby, S.E., Hutcheon, I., Krouse, H.R. (1997). Application of the stable isotope composition of SO₄ to tracing anomalous TDS in Nose Creek, southern Alberta, Canada. *Applied Geochemistry* 12, 567-575.
- Gray, J.R., Lacrampe-Couloume, G., Gandhi, D., Scow, K.M., Wilson, R.D., Mackay, D.M., Sherwood Lollar, B., (2002) Carbon and hydrogen isotopic fractionation during biodegradation of methyl tert-butyl ether. *Environmental Science & Technology*, 36(9), 1931-1938.
- Griebler, C., Adrian, L., Meckenstock, R.U., Richnow, H.H., (2004a) Stable carbon isotope fractionation during aerobic and anaerobic transformation of trichlorobenzene. *Fems Microbiology Ecology*, 48(3), 313-321.
- Griebler, C., Safinowski, M., Vieth, A., Richnow, H.H., Meckenstock, R.U., (2004b) Combined application of stable carbon isotope analysis and specific metabolites determination for assessing in situ degradation of aromatic hydrocarbons in a tar oil-contaminated aquifer. *Environmental Science & Technology*, 38(2), 617-631.
- Grossman, E.L., Cifuentes, L.A., Cozzarelli, I.M., (2002) Anaerobic methane oxidation in a landfill-leachate plume. *Environmental Science & Technology*, 36(11), 2436-2442.
- Gulson, B., Korsch, M., Dickson, B., Cohen, D., Mizon, K., and Davis, J.M., (2007). Comparison of lead isotopes with source apportionment models, including SOM, for air particulates. *Science of The Total Environment*, 381(1-3): 169-179.
- Guo, S.J., Wen, S., Wang, X.M., Sheng, G.Y., Fu, J.M., Hu, P., Yu, Y.X., (2009) Carbon isotope analysis for source identification of atmospheric formaldehyde and acetaldehyde in Dinghushan Biosphere Reserve in South China. *Atmospheric Environment*, 43(22-23), 3489-3495.
- Halicz L., Yang L., Teplyakov N., Burg A., Strugeon R., Kolodny Y. (2008) High precision determination of chromium isotope ratios in geological samples by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23, 1622-1627.
- Haefner, R.J. (2001). A sulfur-isotope mixing model to trace leachate from pressurized fluidized bed combustion byproducts in an abandoned-coal-mine setting. *Fuel* 80, 829-836.
- Hammer, B.T., Kelley, C.A., Coffin, R.B., Cifuentes, L.A., Mueller, J.G., (1998) delta C-13 values of polycyclic aromatic hydrocarbons collected from two creosote-contaminated sites. *Chemical Geology*, 152(1-2), 43-58.
- Harrington, R.R., Poulson, S.R., Drever, J.I., Colberg, P.J.S., Kelly, E.F., (1999) Carbon isotope systematics of monoaromatic hydrocarbons: vaporization and adsorption experiments. *Organic Geochemistry*, 30(8A), 765-775.
- Harris, S.A., Whiticar, M.J., Eek, M.K., (1999) Molecular and isotopic analysis of oils by solid phase microextraction of gasoline range hydrocarbons. *Organic Geochemistry*, 30(8A), 721-737.
- Hartenbach, A., Hofstetter, T.B., Berg, M., Bolotin, J., Schwarzenbach, R.P., (2006) Using nitrogen isotope fractionation to assess abiotic reduction of nitroaromatic compounds. *Environmental Science & Technology*, 40(24), 7710-7716.
- Hartenbach, A.E., Hofstetter, T.B., Tentscher, P.R., Canonica, S., Berg, M., Schwarzenbach, R.P., (2008a) Carbon, Hydrogen, and Nitrogen Isotope Fractionation During Light-Induced Transformations of Atrazine. *Environmental Science & Technology*, 42(21), 7751-7756.

- Hartenbach, A.E., Hofstetter, T.B., Aeschbacher, M., Sander, M., Kim, D., Strathmann, T.J., Arnold, W.A., Cramer, C.J., Schwarzenbach, R.P., (2008b) Variability of Nitrogen Isotope Fractionation during the Reduction of Nitroaromatic Compounds with Dissolved Reductants. *Environmental Science & Technology*, 42(22), 8352-8359.
- Hayes, J.M., Freeman, K.H., Popp, B.N., Hoham, C.H., (1990) Compound-specific isotopic analyses - A Novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes. *Organic Geochemistry*, 16(4-6), 1115-1128.
- Heraty, L.J., Fuller, M.E., Huang, L., Abrajano, T., Sturchio, N.C., (1999) Isotopic fractionation of carbon and chlorine by microbial degradation of dichloromethane. *Organic Geochemistry*, 30(8A), 793-799.
- Herbel, M.J., Johnson, T.M., Oremland, R.S., Bullen, T.D. (2000) Fractionation of selenium isotopes during bacterial respiratory reduction of selenium oxyanions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 3701-3709.
- Hilkert, A.W., Douthitt, C.B., Schluter, H.J., Brand, W.A., (1999) Isotope ratio monitoring gas chromatography mass spectrometry of D H by high temperature conversion isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 13(13), 1226-1230.
- Hirschorn, S.K., Dinglasan, M.J., Elsner, M., Mancini, S.A., Lacrampe-Couloume, G., Edwards, E.A., Sherwood Lollar, B., (2004) Pathway dependent isotopic fractionation during aerobic biodegradation of 1,2-dichloroethane. *Environmental Science & Technology*, 38(18), 4775-4781.
- Hirschorn, S.K., Dinglasan-Panlilio, M.J., Edwards, E.A., Lacrampe-Couloume, G., Sherwood Lollar, B., (2007a) Isotope analysis as a natural reaction probe to determine mechanisms of biodegradation of 1,2-dichloroethane. *Environmental Microbiology*, 9(7), 1651-1657.
- Hirschorn, S.K., Grostern, A., Lacrampe-Couloume, G., Elizabeth, A.E.B., MacKinnon, L., Repta, C., Major, D.W., Sherwood Lollar, B., (2007b) Quantification of biotransformation of chlorinated hydrocarbons in a biostimulation study: Added value via stable carbon isotope analysis. *Journal of Contaminant Hydrology*, 94(3-4), 249-260.
- Hofstetter, T.B., Reddy, C.M., Heraty, L.J., Berg, M., Sturchio, N.C., (2007) Carbon and chlorine isotope effects during abiotic reductive dechlorination of polychlorinated ethanes. *Environmental Science & Technology*, 41(13), 4662-4668.
- Hofstetter, T.B., Schwarzenbach, R.P., Bernasconi, S.M., (2008a) Assessing Transformation Processes of Organic Compounds Using Stable Isotope Fractionation. *Environmental Science & Technology*, 42(21), 7737-7743.
- Hofstetter, T.B., Spain, J.C., Nishino, S.F., Bolotin, J., Schwarzenbach, R.P., (2008b) Identifying competing aerobic nitrobenzene biodegradation pathways by compound-specific isotope analysis. *Environmental Science & Technology*, 42(13), 4764-4770.
- Hofstetter, T.B., Neumann, A., Arnold, W.A., Hartenbach, A.E., Bolotin, J., Cramer, C.J., Schwarzenbach, R.P., (2008c) Substituent effects on nitrogen isotope fractionation during abiotic reduction of nitroaromatic compounds. *Environmental Science & Technology*, 42(6), 1997-2003.
- Holmstrand, H., Andersson, P., Gustafsson, O. (2004). Chlorine isotope analysis of submicromole organochlorine samples by sealed tube combustion and thermal ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 76(8), 2336-2342.
- Holmstrand, H., Gadomski, D., Mandalakis, M., Tysklind, M., Irvine, R., Andersson, P., Gustafsson, O. (2006a). Origin of PCDDs in ball clay assessed with compound-specific chlorine isotope analysis and radiocarbon dating. *Environmental Science & Technology*, 40(12), 3730-3735.
- Holmstrand, H., Mandalakis, M., Zencak, Z., Gustafsson, O., Andersson, P. (2006b). Chlorine isotope fractionation of a semi-volatile organochlorine compound during preparative megabore-column capillary gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1103(1), 133-138.
- Holmstrand, H., Mandalakis, M., Zencak, Z., Andersson, P., Gustafsson, O., (2007) First compound-specific chlorine-isotope analysis of environmentally-bioaccumulated organochlorines indicates a degradation-related kinetic isotope effect for DDT. *Chemosphere*, 69, 1533-1539.
- Holmstrand, H., Zencak, Z., Mandalakis, M., Andersson, P., Gustafsson, O. (2010a). Chlorine isotope evidence for the anthropogenic origin of tris-(4-chlorophenyl)methane. *Applied Geochemistry*, 25(9), 1301-1306.
- Holmstrand, H., Unger, M., Carrizo, D., Andersson, P., Gustafsson, O. (2010b). Compound-specific bromine isotope analysis of brominated diphenyl ethers using gas chromatography multiple collector/inductively coupled plasma mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 24(14), 2135-2142.
- Holt, B.D., Sturchio, N.C., Abrajano, T.A., Heraty, L.J., (1997) Conversion of chlorinated volatile organic compounds to carbon dioxide and methyl chloride for isotopic analysis of carbon and chlorine. *Analytical Chemistry*, 69(14), 2727-2733.

- Holt, B. D., Heraty, L. J., Sturchio, N. C. (2001). Extraction of chlorinated aliphatic hydrocarbons from groundwater at micromolar concentrations for isotopic analysis of chlorine. *Environmental Pollution*, 113(3), 263-269.
- Horii, Y., Kannan, K., Petrick, G., Gamo, T., Falandysz, J., Yamashita, N., (2005a) Congener-specific carbon isotopic analysis of technical PCB and PCN mixtures using two-dimensional gas chromatography - Isotope ratio mass spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 39(11), 4206-4212.
- Horii, Y., Petrick, G., Okada, M., Amano, K., Katase, T., Gamo, T., Yamashita, N., (2005b) Congener-specific carbon isotopic analysis of 18 PCB products using two dimensional GC/IRMS. *Bunseki Kagaku*, 54(5), 361-372.
- Hough, R.L., Whittaker, M., Fallick, A.E., Preston, T., Farmer, J.G., Pollard, S.J.T., (2006) Identifying source correlation parameters for hydrocarbon wastes using compound-specific isotope analysis. *Environmental Pollution*, 143(3), 489-498.
- Hu, Z.C., Gao, S., Gunther, D., Hu, S.G., Liu, X.M., and Yuan, H.L., (2006). Direct determination of tellurium in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry using ethanol as a matrix modifier. *Applied Spectroscopy*, 60(7): 781-785.
- Huiban, Y., Noirez, S., Prinzhofer, A., Girard, J.P., Chappellaz, J., (2009) Chemical and isotopic analysis of hydrocarbon gas at trace levels Methodology and results. *Chemical Geology*, 265(3-4), 363-368.
- Huang, L., Sturchio, N. C., Abrajano, T., Heraty, L. J., Holt, B. D. (1999). Carbon and chlorine isotope fractionation of chlorinated aliphatic hydrocarbons by evaporation. *Organic Geochemistry*, 30(8A), 777-785.
- Hunkeler, D., Aravena, R., Butler, B.J., (1999) Monitoring microbial dechlorination of tetrachloroethene (PCE) in groundwater using compound-specific stable carbon isotope ratios: Microcosm and field studies. *Environmental Science & Technology*, 33(16), 2733-2738.
- Hunkeler, D., Aravena, R., (2000a) Determination of compound-specific carbon isotope ratios of chlorinated methanes, ethanes, and ethenes in aqueous samples. *Environmental Science & Technology*, 34(13), 2839-2844.
- Hunkeler, D., Aravena, R., (2000b) Evidence of substantial carbon isotope fractionation among substrate, inorganic carbon, and biomass during aerobic mineralization of 1,2-dichloroethane by *Xanthobacter autotrophicus*. *Applied and Environmental Microbiology*, 66(11), 4870-+.
- Hunkeler, D., Aravena, R., Bloom, Y., Butler, B.J., Frapce, S.K., Edwards, E., Cox, E., (2000) Assessment of microbial transformation of chlorinated solvents in groundwater using compound-specific isotope analysis. *Groundwater* 2000, 297-298.
- Hunkeler, D., Anderson, N., Aravena, R., Bernasconi, S.M., Butler, B.J., (2001a) Hydrogen and carbon isotope fractionation during aerobic biodegradation of benzene. *Environmental Science & Technology*, 35(17), 3462-3467.
- Hunkeler, D., Butler, B.J., Aravena, R., Barker, J.F., (2001b) Monitoring biodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) using compound-specific carbon isotope analysis. *Environmental Science & Technology*, 35(4), 676-681.
- Hunkeler, D., Aravena, R., Cox, E., (2002a) Carbon isotopes as a tool to evaluate the origin and fate of vinyl chloride: Laboratory experiments and modeling of isotope evolution. *Environmental Science & Technology*, 36(15), 3378-3384.
- Hunkeler, D., Butler, B.J., Aravena, R., Barker, J.F., (2002b) Stable isotope ratios as a tool to assess biodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) and tert-butyl alcohol (TBA). *Groundwater Quality: Natural and Enhanced Restoration of Groundwater Pollution*(275), 283-286.
- Hunkeler, D., Aravena, R., Parker, B.L., Cherry, J.A., Diao, X., (2003) Monitoring oxidation of chlorinated ethenes by permanganate in groundwater using stable isotopes: Laboratory and field studies. *Environmental Science & Technology*, 37(4), 798-804.
- Hunkeler, D., Chollet, N., Pittet, X., Aravena, R., Cherry, J.A., Parker, B.L., (2004) Effect of source variability and transport processes on carbon isotope ratios of TCE and PCE in two sandy aquifers. *Journal of Contaminant Hydrology*, 74(1-4), 265-282.
- Hunkeler, D., Aravena, R., Berry-Spark, K., Cox, E., (2005) Assessment of degradation pathways in an aquifer with mixed chlorinated hydrocarbon contamination using stable isotope analysis. *Environmental Science & Technology*, 39(16), 5975-5981.
- Hunkeler, D., Meckenstock, R.U., Sherwood Lollar, B., Schmidt, T.C., Wilson, J.T., (2008) *A guide for assessing biodegradation and source identification of organic ground water contaminants using compound specific isotope analysis (CSIA)*. EPA 600/R-08/148, electronic resource, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency, Ada, Oklahoma.

- Hunkeler, D., Van Breukelen, B. M., Elsner, M. (2009). Modeling Chlorine Isotope Trends during Sequential Transformation of Chlorinated Ethenes. *Environmental Science & Technology*, 43(17), 6750-6756.
- Houhou, J., Lartiges, B.S., France-Lanord, C., Guilmette, C., Poix, S., Mustin, C. (2010). Isotopic tracing of clear water sources in an urban sewer: A combined water and dissolved sulfate stable isotope approach. *Water Research* 44, 256-266.
- Hosono, T., Ikawa, R., Shimada, J., Nakano, T., Saito, M., Onodera, S.I., Lee, K.K., Taniguchi, M. (2009). Human impacts on groundwater flow and contamination deduced by multiple isotopes in Seoul City, South Korea. *Science of The Total Environment* 407, 3189-3197.
- Hosono, T., Siringan, F., Yamanaka, T., Umezawa, Y., Onodera, S-i., Nakano, T., Taniguchi, M. (2010). Application of multi-isotope ratios to study the source and quality of urban groundwater in Metro Manila, Philippines. *Applied Geochemistry*, doi: 10.1016/j.apgeochem.2010.03.009
- Imfeld, G., Aragonés, C.E., Zeiger, S., Von Eckstadt, C.V., Paschke, H., Trambitzsch, R., Weiss, H., Richnow, H.H., (2008a) Tracking in situ Biodegradation of 1,2-Dichloroethenes in a Model Wetland. *Environmental Science & Technology*, 42(21), 7924-7930.
- Imfeld, G., Nijenhuis, I., Nikolausz, M., Zeiger, S., Paschke, H., Drangmeister, J., Grossmann, J., Richnow, H.H., Weber, S., (2008b) Assessment of in situ degradation of chlorinated ethenes and bacterial community structure in a complex contaminated groundwater system. *Water Research*, 42(4-5), 871-882.
- Izbicki J.A., Ball J.W., Bullen T.D., Sutley S.J. (2008) Chromium, chromium isotopes and selected trace elements, western Mojave Desert, USA. *Applied Geochemistry*, 23, 1325-1352.
- Jarman, W.M., Hilker, A., Bacon, C.E., Collister, J.W., Ballschmiter, K., Risebrough, R.W., (1998) Compound-specific carbon isotopic analysis of Aroclors, Clophens, Kaneclors, and Phenoclor. *Environmental Science & Technology*, 32(6), 833-836.
- Jendrzewski, N., Eggenkamp, H. G. M., Coleman, M. L. (1997). Sequential determination of chlorine and carbon isotopic composition in single microliter samples of chlorinated solvent. *Analytical Chemistry*, 69(20), 4259-4266.
- Jendrzewski, N., Eggenkamp, H. G. M., Coleman, M. L. (2001). Characterisation of chlorinated hydrocarbons from chlorine and carbon isotopic compositions: scope of application to environmental problems. *Applied Geochemistry*, 16(9-10), 1021-1031.
- Jennings, L.K., Chartrand, M.M.G., Lacrampe-Couloume, G., Sherwood Lollar, B., Spain, J.C., Gossett, J.M., (2009) Proteomic and Transcriptomic Analyses Reveal Genes Upregulated by cis-Dichloroethene in *Polaromonas* sp Strain JS666. *Applied and Environmental Microbiology*, 75(11), 3733-3744.
- Jochmann, M.A., Blessing, M., Haderlein, S.B., Schmidt, T.C., (2006) A new approach to determine method detection limits for compound-specific isotope analysis of volatile organic compounds. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 20(24), 3639-3648.
- John S.G., Park J.G., Zhang Z., Boyle E.A., (2007). The isotopic composition of some common forms of anthropogenic zinc. *Chemical Geology* 245, 61-69.
- John S.G., Rouxel O.J., Craddock P.R., Engwall A.M., Boyle E.A., (2008). Zinc stable isotopes in seafloor hydrothermal vent fluids and chimneys. *Earth and Planetary Science Letters* 269, 17-28.
- Johnson T.M., Bullen T.D. (2004) Mass-dependant fractionation of selenium and chromium isotopes in low-temperature environments. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 55: 289-317.
- Johnson, T.M. (2004) A review of mass-dependent fractionation of selenium isotopes and implications for other heavy stable isotopes. *Chem. Geol.* 204, 201-214.
- Johnson, T.M., Bullen, T.D. (2003) Selenium isotope fractionation during reduction by Fe(II)-Fe(III) hydroxide-sulfate (green rust). *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 413-419.
- Johnson, T.M., Herbel, M.J., Bullen T.D., Zawilanski, P.T. (1999) Selenium isotopes ratios as indicators of selenium sources and oxyanion reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 2775-2783.
- Juillot F., Maréchal C., Ponthieu M., Cacaly S., Morin G., Benedetti M., Hazemann J.L., Proux O., Guyot F., (2008). Zn isotopic fractionation caused by sorption on goethite and 2-Lines ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 4886-4900.
- Junghans, M., Tichomirowa, M. (2009). Using sulfur and oxygen isotope data for sulfide oxidation assessment in the Freiberg polymetallic sulfide mine. *Applied Geochemistry* 24, 2034-2050.
- Kalin, R.M., Hamilton, J.T.G., Harper, D.B., Miller, L.G., Lamb, C., Kennedy, J.T., Downey, A., McCauley, S., Goldstein, A.H., (2001) Continuous flow stable isotope methods for study of delta C-13 fractionation during halomethane production and degradation. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 15(5), 357-363.

- Kaown, D., Koh, D.C., Mayer, B., Lee, K.K. (2009). Identification of nitrate and sulfate sources in groundwater using dual stable isotope approaches for an agricultural area with different land use (Chuncheon, mid-eastern Korea). *Agriculture, Ecosystems & Environment* 132, 223-231.
- Kelley, C.A., Hammer, B.T., Coffin, R.B., (1997) Concentrations and stable isotope values of BTEX in gasoline-contaminated groundwater. *Environmental Science & Technology*, 31(9), 2469-2472.
- Kim, M.K., Kennicutt, M.C., Qian, Y.R., (2005) Polycyclic aromatic hydrocarbon purification procedures for compound specific isotope analysis. *Environmental Science & Technology*, 39(17), 6770-6776.
- Kim, M., Kennicutt, M.C., Qian, Y.R., (2006) Molecular and stable carbon isotopic characterization of PAH contaminants at McMurdo Station, Antarctica. *Marine Pollution Bulletin*, 52(12), 1585-1590.
- Kim, M., Kennicutt, M.C., Qian, Y., (2008) Source characterization using compound composition and stable carbon isotope ratio of PAHs in sediments from lakes, harbor, and shipping waterway. *Science of the Total Environment*, 389(2-3), 367-377.
- Kinnaman, F.S., Valentine, D.L., Tyler, S.C., (2007) Carbon and hydrogen isotope fractionation associated with the aerobic microbial oxidation of methane, ethane, propane and butane. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 71(2), 271-283.
- Klein, E.L., Harris, C., Giret, A., Moura, C.A.V., Angélica, R.S. (2005). Geology and stable isotope (O, H, C, S) constraints on the genesis of the Cachoeira gold deposit, Gurupi Belt, northern Brazil. *Chemical Geology* 221, 188-206.
- Kirste, D., de Caritat, P., Dann, R. (2003). The application of the stable isotopes of sulfur and oxygen in groundwater sulfate to mineral exploration in the Broken Hill region of Australia. *Journal of Geochemical Exploration* 78-79, 81-84.
- Kirtland, B.C., Aelion, C.M., Stone, P.A., Hunkeler, D., (2003) Isotopic and geochemical assessment of in situ biodegradation of chlorinated hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, 37(18), 4205-4212.
- Kirtland, B.C., Aelion, C.M., Stone, P.A., (2005) Assessing in situ mineralization of recalcitrant organic compounds in vadose zone sediments using delta C-13 and C-14 measurements. *Journal of Contaminant Hydrology*, 76(1-2), 1-18.
- Kniemeyer, O., Musat, F., Sievert, S.M., Knittel, K., Wilkes, H., Blumenberg, M., Michaelis, W., Classen, A., Bolm, C., Joye, S.B., Widdel, F., (2007) Anaerobic oxidation of short-chain hydrocarbons by marine sulphate-reducing bacteria. *Nature*, 449, 898-U10.
- Koehler, G., & Wassenaar, L. I. (2010). The stable isotopic composition (Cl-37/Cl-35) of dissolved chloride in rainwater. *Applied Geochemistry*, 25(1), 91-96.
- Kolhatkar, R., Kuder, T., Philp, P., Allen, J., Wilson, J.T., (2002) Use of compound-specific stable carbon isotope analyses to demonstrate anaerobic biodegradation of MTBE in groundwater at a gasoline release site. *Environmental Science & Technology*, 36(23), 5139-5146.
- Komarek, M., Ettler, V., Chrástný, V., and Mihaljević, M., (2008). Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environment International*, 34(4): 562-577
- Kopinke, F.D., Georgi, A., Voskamp, M., Richnow, H.H., (2005) Carbon isotope fractionation of organic contaminants due to retardation on humic substances: Implications for natural attenuation studies in aquifers. *Environmental Science & Technology*, 39(16), 6052-6062.
- Krouse, H.R., Thode, H.C. (1962). Thermodynamic properties and geochemistry of isotopic compounds of selenium. *Can. J. Chem.* 40, 367-375.
- Krummen, M., Hilker, A.W., Juchelka, D., Duhr, A., Schluter, H.J., Pesch, R., (2004) A new concept for isotope ratio monitoring liquid chromatography/mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 18(19), 2260-2266.
- Kuder, T., Wilson, J.T., Kaiser, P., Kolhatkar, R., Philp, P., Allen, J., (2005) Enrichment of stable carbon and hydrogen isotopes during anaerobic biodegradation of MTBE: Microcosm and field evidence. *Environmental Science & Technology*, 39(1), 213-220.
- Kuder, T., Philp, P., Allen, J., (2009) Effects of Volatilization on Carbon and Hydrogen Isotope Ratios of MTBE. *Environmental Science & Technology*, 43(6), 1763-1768.
- Kuhn, T.K., Hamonts, K., Dijk, J.A., Kalka, H., Stichler, W., Springael, D., Dejonghe, W., Meckenstock, R.U., (2009) Assessment of the Intrinsic Bioremediation Capacity of an Eutrophic River Sediment Polluted by Discharging Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons: A Compound-Specific Isotope Approach. *Environmental Science & Technology*, 43(14), 5263-5269.
- Kujawinski, D.M., Stephan, M., Jochmann, M.A., Krajenke, K., Haas, J., Schmidt, T.C., (2010) Stable carbon and hydrogen isotope analysis of methyl tert-butyl ether and tert-amyl methyl ether by purge and trap-gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry: Method evaluation and application. *Journal of Environmental Monitoring*, 12(1), 347-354.

- Kurkjian, R., Dunlap, C. & Flegal, A.R. (2004). Long-range downstream effects of urban runoff and acid mine drainage in the Debed River, Armenia: insights from lead isotope modeling. *Applied Geochemistry*, 19, 1567–1580.
- Lacan F., François R., Ji Y., Sherrell R.M., (2007). Cadmium isotopic composition in the ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 5104-5118.
- Laffont, L., Sonke, J.E., Maurice, L., Hintelmann, H., Pouilly, M., Bacarreza, Y.S., Perez, T., and Behra, P., (2009). Anomalous Mercury Isotopic Compositions of Fish and Human Hair in the Bolivian Amazon. *Environmental Science & Technology*, 43(23): 8985-8990.
- Larson P.B., Maher K., Ramos F.C., Chang Z., Gaspar M., Meinert L.D. (2003) Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments. *Chemical Geology* 201, 337-350.
- Lee D.-C., Halliday A.N., (1995). Precise determination of the isotopic compositions and atomic weights of molybdenum, tellurium, tin and tungsten using ICP magnetic sector multiple collector mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 146/147, 35-46.
- Lee, P.K.H., Conrad, M.E., Alvarez-Cohen, L., (2007) Stable carbon isotope fractionation of chloroethenes by dehalorespiring isolates. *Environmental Science & Technology*, 41(12), 4277-4285.
- Lesser, L.E., Johnson, P.C., Aravena, R., Spinnler, G.E., Bruce, C.L., Salanitro, J.P., (2008) An evaluation of compound-specific isotope analyses for assessing the biodegradation of MTBE at Port Hueneme, CA. *Environmental Science & Technology*, 42(17), 6637-6643.
- Lerouge, C., Milési, J.P., Fouillac, A.M. (1999). The Paleoproterozoic Dorlin gold deposit, French Guiana: genetic constraints of the stable isotope geochemistry. *Chemical Geology* 155, 131-149.
- Lerouge, C., Cailteux, J., Kampunzu, A.B., Milesi, J.P., Fléhoc, C. (2005). Sulphur isotope constraints on formation conditions of the Luiswishi ore deposit, Democratic Republic of Congo (DRC). *Journal of African Earth Sciences* 42, 173-182.
- Leybourne, M.I., Clark, I.D., Goodfellow, W.D. (2006). Stable isotope geochemistry of ground and surface waters associated with undisturbed massive sulfide deposits; constraints on origin of waters and water–rock reactions. *Chemical Geology* 231, 300-325.
- Leybourne, M.I., Cousens, B.L., and Goodfellow, W.D., (2009). Lead isotopes in ground and surface waters: fingerprinting heavy metal sources in mineral exploration. *Geochemistry-Exploration Environment Analysis*, 9: 115-123.
- Li W., Jackson S.E., Pearson N.J., Graham S. (2010) Copper isotopic zonation in the Northparkes porphyry Cu-Au deposit, SE Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 4078-4096.
- Li W., Jackson S.E., Pearson N.J., Alard O., Chappell B.W. (2009) The Cu isotopic signature of granites from the Lachlan Fold Belt, SE Australia. *Chemical Geology* 258, 38-49.
- Li, X.B., Huang, Z.L., Li, W.B., Zhang, Z.L., Yan, Z.F. (2006). Sulfur isotopic compositions of the Huize super-large Pb–Zn deposit, Yunnan Province, China: Implications for the source of sulfur in the ore-forming fluids. *Journal of Geochemical Exploration* 89, 227-230.
- Li, Y., Xiong, Y.Q., (2009) Identification and quantification of mixed sources of oil spills based on distributions and isotope profiles of long-chain n-alkanes. *Marine Pollution Bulletin*, 58(12), 1868-1873.
- Li, Y., Xiong, Y.Q., Yang, W.Y., Xie, Y.L., Li, S.Y., Sun, Y.G., (2009) Compound-specific stable carbon isotopic composition of petroleum hydrocarbons as a tool for tracing the source of oil spills. *Marine Pollution Bulletin*, 58(1), 114-117.
- Liang, X., Dong, Y., Kuder, T., Krumholz, L.R., Philp, R.P., Butler, E.C., (2007) Distinguishing abiotic and biotic transformation of tetrachloroethylene and trichloroethylene by stable carbon isotope fractionation. *Environmental Science & Technology*, 41(20), 7094-7100.
- Liu, X.H., Bi, X.H., Mai, B.X., Sheng, G.Y., Fu, J.M., (2005) Separation of PAHs in aerosol by thin layer chromatography for compound-specific stable carbon isotope analysis. *Talanta*, 66(2), 487-494.
- Long, A., Eastoe, C. J., Kaufmann, R. S., Martin, J. G., Wirt, L., Finley, J. B. (1993). High-precision measurement of chlorine stable-isotope ratios. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 57(12), 2907-2912.
- Loss R.D., Rosman K.J.R., De Laeter J.R., 1990. The isotopic composition of zinc, palladium, silver, cadmium, tin, and tellurium in acid-etched residues of the Allende meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 3525-3536.
- Mak, K.S., Griebler, C., Meckenstock, R.U., Liedl, R., Peter, A., (2006) Combined application of conservative transport modelling and compound-specific carbon isotope analyses to assess in situ attenuation of benzene, toluene, and o-xylene. *Journal of Contaminant Hydrology*, 88(3-4), 306-320.

- Mancini, S.A., Lacrampe-Couloume, G., Jonker, H., Van Breukelen, B.M., Groen, J., Volkering, F., Sherwood Lollar, B., (2002) Hydrogen isotopic enrichment: An indicator of biodegradation at a petroleum hydrocarbon contaminated field site. *Environmental Science & Technology*, 36(11), 2464-2470.
- Mancini, S.A., Ulrich, A.C., Lacrampe-Couloume, G., Sleep, B., Edwards, E.A., Sherwood Lollar, B., (2003) Carbon and hydrogen isotopic fractionation during anaerobic biodegradation of benzene. *Applied and Environmental Microbiology*, 69(1), 191-198.
- Mancini, S.A., Hirschorn, S.K., Elsner, M., Lacrampe-Couloume, G., Sleep, B.E., Edwards, E.A., Sherwood Lollar, B., (2006) Effects of trace element concentration on enzyme controlled stable isotope fractionation during aerobic biodegradation of toluene. *Environmental Science & Technology*, 40(24), 7675-7681.
- Mancini, S.A., Devine, C.E., Elsner, M., Nandi, M.E., Ulrich, A.C., Edwards, E.A., Sherwood Lollar, B., (2008a) Isotopic Evidence Suggests Different Initial Reaction Mechanisms for Anaerobic Benzene Biodegradation. *Environmental Science & Technology*, 42(22), 8290-8296.
- Mancini, S.A., Lacrampe-Couloume, G., Sherwood Lollar, B., (2008b) Source differentiation for benzene and chlorobenzene groundwater contamination: A field application of stable carbon and hydrogen isotope analyses. *Environmental Forensics*, 9(2-3), 177-186.
- Mandalakis, M., Holmstrand, H., Andersson, P., Gustafsson, O., (2008) Compound-specific chlorine isotope analysis of polychlorinated biphenyls isolated from Aroclor and Clophen technical mixtures. *Chemosphere*, 71(2), 299-305.
- Mansuy, L., Philp, R.P., Allen, J., (1997) Source identification of oil spills based on the isotopic composition of individual components in weathered oil samples. *Environmental Science & Technology*, 31(12), 3417-3425.
- Maréchal C.N., (1998). Géochimie des isotopes du cuivre et du zinc : méthode, variabilité naturelle et application océanographique. Thèse de Doctorat Université Joseph Fourier, Grenoble, 261 p.
- Maréchal C.N., Télouk P., Albarède F., (1999). Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology* 156, 251-273.
- Markl G., Lahaye Y., Schwinn G. (2006) Copper isotopes as monitors of redox processes in hydrothermal mineralization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 4215-4228.
- Mason T.F.D., Weiss D.J., Chapman J.B., Wilkinson J.J., Tessalina S.G., Spiro B., Horstwood M.S.A., Spratt J., Coles B.J., (2005). Zn and Cu isotopic variability in the Alexandrinka volcanic-hosted massive sulphide (VHMS) ore deposit, Urals, Russia. *Chemical Geology* 221, 170-187.
- Mathur R., Schlitt W.J. (2010) Identification of the dominant Cu ore mineral providing soluble copper at Cañariaco, Peru through Cu isotope analyses of batch experiments. *Hydrometallurgy* 101, 15-19.
- Mathur R., Titley S., Barra F., Brantley S., Wilson M., Phillips A., Munizaga F., MaksaeV., Vervoort J., Hart G. (2009) Exploration potential of Cu isotope fractionation in porphyry copper deposits. *Journal of Geochemical Exploration* 102, 1-6.
- Mathur R., Ruiz J., Titley S., Liermann L., Buss H., Brantley S., 2005. Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 5233-5246.
- Mattielli N., Petit J.C.J., Deboudt K., Flament P., Perdrix E., Taillez A., Rimetz-Planchon J., Weis D., (2009). Zn isotope study of atmospheric emissions and dry depositions within a 5 km radius of a Pb-Zn refinery. *Atmospheric Environment* 43, 1265-1272.
- Mazeas, L., Budzinski, H., (1999) Quantification of petrogenic PAH in marine sediment using molecular stable carbon isotopic ratio measurement. *Analisis*, 27(3), 200-203.
- Mazeas, L., Budzinski, H., (2001) Polycyclic aromatic hydrocarbon C-13/C-12 ratio measurement in petroleum and marine sediments - Application to standard reference materials and a sediment suspected of contamination from the Erika oil spill. *Journal of Chromatography A*, 923(1-2), 165-176.
- Mazeas, L., Budzinski, H., (2002a) Stable carbon isotopic study (C-12/C-13) of the fate of petrogenic PAHs (methylphenanthrenes) during an in-situ oil spill simulation experiment. *Organic Geochemistry*, 33(11), 1253-1258.
- Mazeas, L., Budzinski, H., (2002b) Molecular and stable carbon isotopic source identification of oil residues and oiled bird feathers sampled along the Atlantic coast of France after the Erika oil spill. *Environmental Science & Technology*, 36(2), 130-137.
- Mazeas, L., Budzinski, H., Raymond, N., (2002) Absence of stable carbon isotope fractionation of saturated and polycyclic aromatic hydrocarbons during aerobic bacterial biodegradation. *Organic Geochemistry*, 33(11), 1259-1272.
- McKelvie, J.R., Lindstrom, J.E., Beller, H.R., Richmond, S.A., Sherwood Lollar, B., (2005) Analysis of anaerobic BTX biodegradation in a subarctic aquifer using isotopes and benzylsuccinates. *Journal of Contaminant Hydrology*, 81(1-4), 167-186.

- McKelvie, J.R., Hirschorn, S.K., Lacrampe-Couloume, G., Lindstrom, J., Braddock, J., Finneran, K., Trego, D., Sherwood Lollar, B., (2007a) Evaluation of TCE and MTBE in situ biodegradation: Integrating stable isotope, metabolic intermediate and microbial lines of evidence. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 27, 63-73.
- McKelvie, J.R., Mackay, D.M., de Sieyes, N.R., Lacrampe-Couloume, G., Sherwood Lollar, B., (2007b) Quantifying MTBE biodegradation in the Vandenberg Air Force Base ethanol release study using stable carbon isotopes. *Journal of Contaminant Hydrology*, 94(3-4), 157-165.
- McKelvie, J.R., Hyman, M.R., Elsner, M., Smith, C., Aslett, D.M., Lacrampe-Couloume, G., Sherwood Lollar, B., (2009) Isotopic Fractionation of Methyl tert-Butyl Ether Suggests Different Initial Reaction Mechanisms during Aerobic Biodegradation. *Environmental Science & Technology*, 43(8), 2793-2799.
- Mc Naughton N.J., Rosman K.J.R., 1991. Tin isotope fractionation in terrestrial cassiterites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 499-504.
- McRae, C., Love, G.D., Murray, I.P., Snape, C.E., Fallick, A.E., (1996) Potential of gas chromatography isotope ratio mass spectrometry to source polycyclic aromatic hydrocarbon emissions. *Analytical Communications*, 33(9), 331-333.
- McRae, C., Snape, C.E., Fallick, A.E., (1998) Variations in the stable isotope ratios of specific aromatic and aliphatic hydrocarbons from coal conversion processes. *Analyst*, 123(7), 1519-1523.
- McRae, C., Sun, C.G., Snape, C.E., Fallick, A.E., Taylor, D., (1999) delta C-13 values of coal-derived PAHs from different processes and their application to source apportionment. *Organic Geochemistry*, 30(8B), 881-889.
- McRae, C., Snape, C.E., Sun, C.G., Fabbri, D., Tartari, D., Trombini, C., Fallick, A.E., (2000a) Use of compound-specific stable isotope analysis to source anthropogenic natural gas-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in a lagoon sediment. *Environmental Science & Technology*, 34(22), 4684-4686.
- McRae, C., Sun, C.G., McMillan, C.F., Snape, C.E., Fallick, A.E., (2000b) Sourcing of fossil fuel-derived PAH in the environment. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 20(1-4), 97-109.
- Meckenstock, R.U., Morasch, B., Warthmann, R., Schink, B., Annweiler, E., Michaelis, W., Richnow, H.H., (1999) C-13/C-12 isotope fractionation of aromatic hydrocarbons during microbial degradation. *Environmental Microbiology*, 1(5), 409-414.
- Meckenstock, R.U., Morasch, B., Griebler, C., Richnow, H.H., (2004) Stable isotope fractionation analysis as a tool to monitor biodegradation in contaminated aquifers. *Journal of Contaminant Hydrology*, 75(3-4), 215-255.
- Meier-Augenstein, W., (1999) Applied gas chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 842(1-2), 351-371.
- Meija, J., Yang, L., Sturgeon, R.E., and Mester, Z., (2010). Certification of natural isotopic abundance inorganic mercury reference material NIMS-1 for absolute isotopic composition and atomic weight. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25(3): 384-389.
- Merritt, D.A., Hayes, J.M., Marias, D.J.D., (1995) Carbon isotopic analysis of atmospheric methane by isotope-ratio-monitoring mass-spectrometry. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 100(D1), 1317-1326.
- Meyer, A.H., Penning, H., Lowag, H., Elsner, M., (2008) Precise and Accurate Compound Specific Carbon and Nitrogen Isotope Analysis of Atrazine: Critical Role of Combustion Oven Conditions. *Environmental Science & Technology*, 42(21), 7757-7763.
- Meyer, A.H., Penning, H., Elsner, M., (2009) C and N Isotope Fractionation Suggests Similar Mechanisms of Microbial Atrazine Transformation Despite Involvement of Different Enzymes (AtzA and TrzN). *Environmental Science & Technology*, 43(21), 8079-8085.
- Migaszewski, Z.M., Gałuszka, A., Hałas, S., Dołęgowska, S., Dąbek, J., Starnawska E. (2008). Geochemistry and stable sulfur and oxygen isotope ratios of the Podwiśniówka pit pond water generated by acid mine drainage (Holy Cross Mountains, south-central Poland). *Applied Geochemistry* 23, 3620-3634.
- Mikolajczuk, A., Geypens, B., Berglund, M., Taylor, P., (2009) Use of a temperature-programmable injector coupled to gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry for compound-specific carbon isotopic analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23(16), 2421-2427.
- Mikolajczuk, A., Przyk, E.P., Geypens, B., Berglund, M., Taylor, P., (2010) Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons extracted from air particulate matter using a temperature programmable injector coupled to GC-C-IRMS. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 46(1), 2-12.

- Moncaster, S.J., Bottrell, S.H., Tellam, J.H., Lloyd, J.W., Konhauser K.O. (2000). Migration and attenuation of agrochemical pollutants: insights from isotopic analysis of groundwater sulphate. *Journal of Contaminant Hydrology* 43, 147–163.
- Morasch, B., Richnow, H.H., Schink, B., Meckenstock, R.U., (2001) Stable hydrogen and carbon isotope fractionation during microbial toluene degradation: Mechanistic and environmental aspects. *Applied and Environmental Microbiology*, 67(10), 4842-4849.
- Morasch, B., Richnow, H.H., Schink, B., Vieth, A., Meckenstock, R.U., (2002) Carbon and hydrogen stable isotope fractionation during aerobic bacterial degradation of aromatic hydrocarbons. *Applied and Environmental Microbiology*, 68(10), 5191-5194.
- Morasch, B., Richnow, H.H., Vieth, A., Schink, B., Meckenstock, R.U., (2004) Stable isotope fractionation caused by glycol radical enzymes during bacterial degradation of aromatic compounds. *Applied and Environmental Microbiology*, 70(5), 2935-2940.
- Morrill, P.L., Lacrampe-Couloume, G., Sherwood Lollar, B., (2004) Dynamic headspace: a single-step extraction for isotopic analysis of μ g/L concentrations of dissolved chlorinated ethenes. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 18(6), 595-600.
- Morrill, P.L., Lacrampe-Couloume, G., Slater, G.F., Sleep, B.E., Edwards, E.A., McMaster, M.L., Major, D.W., Sherwood Lollar, B., (2005) Quantifying chlorinated ethene degradation during reductive dechlorination at Kelly AFB using stable carbon isotopes. *Journal of Contaminant Hydrology*, 76(3-4), 279-293.
- Morrill, P.L., Sleep, B.E., Slater, G.F., Edwards, E.A., Sherwood Lollar, B., (2006) Evaluation of isotopic enrichment factors for the biodegradation of chlorinated ethenes using a parameter estimation model: Toward an improved quantification of biodegradation. *Environmental Science & Technology*, 40(12), 3886-3892.
- Morrill, P.L., Sleep, B.E., Seepersad, D.J., McMaster, M.L., Hood, E.D., LeBron, C., Major, D.W., Edwards, E.A., Sherwood Lollar, B., (2009) Variations in expression of carbon isotope fractionation of chlorinated ethenes during biologically enhanced PCE dissolution close to a source zone. *Journal of Contaminant Hydrology*, 110(1-2), 60-71.
- Moynier F., Pichat S., Pons M.L., Fike D., Balter V., Albarède F., (2009). Isotopic fractionation and transport mechanisms of Zn in plants. *Chemical Geology* 267, 125-130.
- Moynier, F., Fujii, T., and Albarede, F., (2009). Nuclear field shift effect as a possible cause of Te isotopic anomalies in the early solar system-An alternative explanation of Fehr et al. (2006 and 2009). *Meteoritics & Planetary Science*, 44(11): 1735-1742.
- Nara, H., Nakagawa, F., Yoshida, N., (2006) Development of two-dimensional gas chromatography/isotope ratio mass spectrometry for the stable carbon isotopic analysis Of C-2-C-5 non-methane hydrocarbons emitted from biomass burning. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 20(2), 241-247.
- Négre, Ph. and Petelet-Giraud, E., Isotopic evidence of lead sources in the Loire River sediments. In prep.
- Nielsen, S.G., Mar-Gerrison, S., Gannoun, A., LaRowe, D., Klemm, V., Halliday, A.N., Burton, K.W., and Hein, J.R., (2009a). Thallium isotope evidence for a permanent increase in marine organic carbon export in the early Eocene. *Earth and Planetary Science Letters*, 278(3-4): 297-307.
- Nielsen, S.G., Rehkamper, M., Porcelli, D., Andersson, P., Halliday, A.N., Swarzenski, P.W., Latkoczy, C., and Gunther, D., (2005). Thallium isotope composition of the upper continental crust and rivers - An investigation of the continental sources of dissolved marine thallium. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69(8): 2007-2019.
- Nielsen, S.G., Williams, H.M., Griffin, W.L., O'Reilly, S.Y., Pearson, N., and Viljoen, F., (2009b). Thallium isotopes as a potential tracer for the origin of cratonic eclogites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73(24): 7387-7398.
- Nijenhuis, I., Andert, J., Beck, K., Kastner, M., Diekert, G., Richnow, H.H., (2005) Stable isotope fractionation of tetrachloroethene during reductive dechlorination by *Sulfurospirillum multivorans* and *Desulfitobacterium* sp strain PCE-S and abiotic reactions with cyanocobalamin. *Applied and Environmental Microbiology*, 71(7), 3413-3419.
- Nijenhuis, I., Nikolausz, M., Koth, A., Felfoldi, T., Weiss, H., Drangmeister, J., Grossmann, J., Kastner, M., Richnow, H.H., (2007) Assessment of the natural attenuation of chlorinated ethenes in an anaerobic contaminated aquifer in the Bitterfeld/Wolfen area using stable isotope techniques, microcosm studies and molecular biomarkers. *Chemosphere*, 67(2), 300-311.
- Nikolausz, M., Nijenhuis, I., Ziller, K., Richnow, H.H., Kastner, M., (2006) Stable carbon isotope fractionation during degradation of dichloromethane by methylotrophic bacteria. *Environmental Microbiology*, 8(1), 156-164.
- Norman, A.L., Hopper, J.F., Blanchard, P., Ernst, D., Brice, K., Alexandrou, N., Klouda, G., (1999) The stable carbon isotope composition of atmospheric PAHs. *Atmospheric Environment*, 33(17), 2807-2814.

- Numata, M., Nakumara, N., Koshikawa, H., Terashima, Y. (2002a). Chlorine stable isotope measurements of chlorinated aliphatic hydrocarbons by thermal ionization mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 455(1), 1-9.
- Numata, M., Nakumara, N., Koshikawa, H., Terashima, Y. (2002b). Chlorine isotope fractionation during reductive dechlorination of chlorinated ethenes by anaerobic bacteria. *Environmental Science & Technology*, 36(20), 4389-4394.
- O'Malley, V.P., Abrajano, T.A., Hellou, J., (1994) Determination of the C-13 C-12 ratios of individual PAH from environmental samples - Can PAH sources be apportioned. *Organic Geochemistry*, 21(6-7), 809-822.
- O'Malley, V.P., Abrajano, T.A., Hellou, J., (1996a) Stable carbon isotopic apportionment of individual polycyclic aromatic hydrocarbons in St John's Harbour, Newfoundland. *Environmental Science & Technology*, 30(2), 634-639.
- O'Malley, V.P., Stark, A., Abrajano, T.A., Hellou, J., Winsor, L., (1996b) Tracing polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment using C-13/C-12 ratios. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 9(1-4), 93-100.
- O'Malley, V.P., Burke, R.A., Schlotzhauer, W.S., (1997) Using GC-MS/Combustion/IRMS to determine the C-13/C-12 ratios of individual hydrocarbons produced from the combustion of biomass materials - application to biomass burning. *Organic Geochemistry*, 27(7-8), 567-581.
- O'Sullivan, G., Kalin, R.M., (2008) Investigation of the range of carbon and hydrogen isotopes within a global set of gasolines. *Environmental Forensics*, 9(2-3), 166-176.
- Okuda, T., Kumata, H., Naraoka, H., Ishiwatari, R., Takada, H., (2002a) Vertical distributions and delta C-13 isotopic compositions of PAHs in Chidorigafuchi Moat sediment, Japan. *Organic Geochemistry*, 33(7), 843-848.
- Okuda, T., Kumata, H., Naraoka, H., Takada, H., (2002b) Origin of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chinese cities solved by compound-specific stable carbon isotopic analyses. *Organic Geochemistry*, 33(12), 1737-1745.
- Okuda, T., Takada, H., Naraoka, H., (2003) Thermodynamic behavior of stable carbon isotopic compositions of individual polycyclic aromatic hydrocarbons derived from automobiles. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 23(2), 219-236.
- Okuda, T., Kumata, H., Naraoka, H., Takada, H., (2004) Molecular composition and compound-specific stable carbon isotope ratio of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere in suburban areas. *Geochemical Journal*, 38(1), 89-100.
- Ostlund, P., Torssander, P., Morth, C.M., Claesson, S. (1995). Lead and sulphur isotope dilution during dispersion from the Falun mining area. *Journal of Geochemical Exploration* 52 91-95.
- Otero, N., Soler, A. (2002). Sulphur isotopes as tracers of the influence of potash mining in groundwater salinisation in the Llobregat Basin (NE Spain). *Water Research* 36, 3989-4000.
- Otero, N., Soler, A., Canals, A. (2008). Controls of $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in dissolved sulphate: Learning from a detailed survey in the Llobregat River (Spain). *Applied Geochemistry* 23, 1166-1185.
- Ou, D.N., Liu, M., Cheng, S.B., Hou, L.J., Xu, S.Y., Wang, L.L., (2010) Identification of the sources of polycyclic aromatic hydrocarbons based on molecular and isotopic characterization from the Yangtze estuarine and nearby coastal areas. *Journal of Geographical Sciences*, 20(2), 283-294.
- Oudijk, G., (2008) Compound-specific stable carbon isotope analysis of MTBE in groundwater contamination fingerprinting studies: The use of hydrogeologic principles to assess its validity. *Environmental Forensics*, 9(1), 40-54.
- Palau, J., Soler, A., Teixidor, P., Aravena, R., (2007) Compound-specific carbon isotope analysis of volatile organic compounds in water using solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A*, 1163(1-2), 260-268.
- Penning, H., Elsner, M., (2007) Intramolecular carbon and nitrogen isotope analysis by quantitative dry fragmentation of the phenylurea herbicide isoproturon in a combined injector/capillary reactor prior to GC separation. *Analytical Chemistry*, 79(21), 8399-8405.
- Penning, H., Cramer, C.J., Elsner, M., (2008) Rate-Dependent Carbon and Nitrogen Kinetic Isotope Fractionation in Hydrolysis of Isoproturon. *Environmental Science & Technology*, 42(21), 7764-7771.
- Penning, H., Sorensen, S.R., Meyer, A.H., Aamand, J., Elsner, M., (2010) C, N, and H Isotope Fractionation of the Herbicide Isoproturon Reflects Different Microbial Transformation Pathways. *Environmental Science & Technology*, 44(7), 2372-2378.
- Peter, A., Steinbach, A., Liedl, R., Ptak, T., Michaelis, W., Teutsch, G., (2004) Assessing microbial degradation of o-xylene at field-scale from the reduction in mass flow rate combined with compound-specific isotope analyses. *Journal of Contaminant Hydrology*, 71(1-4), 127-154.
- Philp, R.P., (2007) The emergence of stable isotopes in environmental and forensic geochemistry studies: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 5(2), 57-66.

- Philp, R.P., Allen, J., Kuder, T., (2002) The use of the isotopic composition of individual compounds for correlating spilled oils and refined products in the environment with suspected sources. *Environmental Forensics*, 3(3-4), 341-348.
- Pichat S., Douchet C., Albarède F., (2003). Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial Pacific over the last 175 ka. *Earth and Planetary Science Letters* 210, 167-178.
- Pokrovsky O.S., Viers J., Emnova E.E., Kompantseva E.I., Freydier R., (2008). Copper isotope fractionation during its interaction with soil and aquatic microorganisms and metal oxy(hydr)oxides: Possible structural control. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 1742-1757.
- Pokrovsky O.S., Viers J., Freydier R., (2005). Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science* 291, 192-200.
- Polyakov V.B., Mineev S.D., Clayton R.N., Hu G., Mineev K.S., (2005). Determination of tin equilibrium isotope fractionation factors from synchrotron radiation experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 5531-5536.
- Pond, K.L., Huang, Y.S., Wang, Y., Kulpa, C.F., (2002) Hydrogen isotopic composition of individual n-alkanes as an intrinsic tracer for bioremediation and source identification of petroleum contamination. *Environmental Science & Technology*, 36(4), 724-728.
- Pooley, K.E., Blessing, M., Schmidt, T.C., Haderlein, S.B., MacQuarrie, K.T.B., Prommer, H., (2009) Aerobic Biodegradation of Chlorinated Ethenes in a Fractured Bedrock Aquifer: Quantitative Assessment by Compound-Specific Isotope Analysis (CSIA) and Reactive Transport Modeling. *Environmental Science & Technology*, 43(19), 7458-7464.
- Porter S.J., Selby D., Ottley C.J., Nowell G. (2009) Developing Ni as a geological tracer: A new method for Ni separation. *Goldschmidt Conference Abstracts*, A1044.
- Poulson, S.R., Drever, J.I., (1999) Stable isotope (C, Cl, and H) fractionation during vaporization of trichloroethylene. *Environmental Science & Technology*, 33(20), 3689-3694.
- Poulson, S.R., Naraoka, H., (2002) Carbon isotope fractionation during permanganate oxidation of chlorinated ethylenes (cDCE, TCE, PCE). *Environmental Science & Technology*, 36(15), 3270-3274.
- Prommer, H., Aziz, L.H., Bolano, N., Taubald, H., Schuth, C., (2008) Modelling of geochemical and isotopic changes in a column experiment for degradation of TCE by zero-valent iron. *Journal of Contaminant Hydrology*, 97(1-2), 13-26.
- Prytulak J., Nielsen S.G., Schauble E.A., Halliday A.N. (2009) Vanadium stable isotopic fractionation in geologic materials measured by MC-ICP-MS. *Goldschmidt Conference Abstracts*, A1057.
- Quitté G., Meier M., Latkoczy C., Halliday A.H., Günther D. (2006) Nickel isotopes in iron meteorites—nucleosynthetic anomalies in sulphides with no effects in metals and no trace of ⁶⁰Fe. *Earth and Planetary Science Letters*, 242, 16-25.
- Reddy, C.M., Heraty, L.J., Holt, B.D., Sturchio, N.C., Eglinton, T.I., Drenzek, N.J., Xu, L., Lake, J.L., Maruya, K.A., (2000) Stable chlorine isotopic compositions of aroclors and arochlor-contaminated sediments. *Environmental Science & Technology*, 34(13), 2866-2870.
- Reddy, C. M., Drenzek, N. J., Eglinton, T. I., Heraty, L. J., Sturchio, N. C., Shiner, V. J. (2002a). Stable chlorine intramolecular kinetic isotope effects from the abiotic dehydrochlorination of DDT. *Environmental Science and Pollution Research*, 9(3), 183-186.
- Reddy, C. M., Xu, L., Drenzek, N. J., Sturchio, N. C., Heraty, L. J., Kimblin, C., Butler, A. (2002b). A chlorine isotope effect for enzyme-catalyzed chlorination. *Journal of the American Chemical Society*, 124(49), 14526-14527.
- Rees, C.B., Thode, H.G. (1966) Selenium isotope effects in the reduction of sodium selenite and of sodium selenate. *Can J. Chem.* 44, 419-427.
- Regelous M., Elliott T., Coath C.D. (2008) Nickel isotope heterogeneity in the early Solar System. *Earth and Planetary Science Letters*, 272, 330-338.
- Reinicke, S., Bernstein, A., Elsner, M., (2010) Small and Reproducible Isotope Effects during Methylation with Trimethylsulfonium Hydroxide (TMSH): A Convenient Derivatization Method for Isotope Analysis of Negatively Charged Molecules. *Analytical Chemistry*, 82(5), 2013-2019.
- Renner, R., (2008). Mercury isotopes may put the finger on coal. *Environmental Science & Technology*, 42(22): 8177.
- Rice, A.L., Gotoh, A.A., Ajie, H.O., Tyler, S.C., (2001) High-precision continuous-flow measurement of delta C-13 and delta D of atmospheric CH₄. *Analytical Chemistry*, 73(17), 4104-4110.
- Rice, A.L., Quay, P.D., (2006) Isotopic analysis of atmospheric formaldehyde by gas chromatography isotope ratio mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 78(18), 6320-6326.
- Rice, A.L., Quay, P., (2009) Isotopic Composition of Formaldehyde in Urban Air. *Environmental Science & Technology*, 43(23), 8752-8758.

- Richnow, H.H., Annweiler, E., Michaelis, W., Meckenstock, R.U., (2003a) Microbial in situ degradation of aromatic hydrocarbons in a contaminated aquifer monitored by carbon isotope fractionation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 65(1-2), 101-120.
- Richnow, H.H., Meckenstock, R.U., Reitzel, L.A., Baun, A., Ledin, A., Christensen, T.H., (2003b) In situ biodegradation determined by carbon isotope fractionation of aromatic hydrocarbons in an anaerobic landfill leachate plume (Vejen, Denmark). *Journal of Contaminant Hydrology*, 64(1-2), 59-72.
- Ridley, W.I. and Stetson, S.J., (2006). A review of isotopic composition as an indicator of the natural and anthropogenic behavior of mercury. *Applied Geochem.*, 21(11): 1889-1899.
- Ripley, E.M., Li, C. (2007). Applications of Stable and Radiogenic Isotopes to Magmatic Cu-Ni-PGE Deposits: Examples and Cautions. *Earth Science Frontiers* 14, 124-131.
- Ripperger S, Rehkämper M., (2007). Precise determination of cadmium isotope fractionation in seawater by double spike MC-ICP-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 631-642.
- Rogers, K.M., Savard, M.M., (1999) Detection of petroleum contamination in river sediments from Quebec City region using GC-IRMS. *Organic Geochemistry*, 30(12), 1559-1569.
- Rosell, M., Barcelo, D., Rohwerder, T., Breuer, U., Gehre, M., Richnow, H.H., (2007) Variations in C-13/C-12 and D/H enrichment factors of aerobic bacterial fuel oxygenate degradation. *Environmental Science & Technology*, 41(6), 2036-2043.
- Rosell, M., Finsterbusch, S., Jechalke, S., Hubschmann, T., Vogt, C., Richnow, H.H., (2010) Evaluation of the Effects of Low Oxygen Concentration on Stable Isotope Fractionation during Aerobic MTBE Biodegradation. *Environmental Science & Technology*, 44(1), 309-315.
- Rosman K.J.R. (1972). A survey of the isotopic and elemental abundance of zinc. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 36, 801-819.
- Rosman K.J.R., Barnes I.L., Moore L.J., Gramlich J.W., (1980b). Isotope composition of Cd, Ca and Mg in the Brownfield chondrite. *Geochemical Journal* 14, 269-277.
- Rosman K.J.R., De Laeter J.R., (1975). The isotopic composition of cadmium in terrestrial materials. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* 16, 385-394.
- Rosman K.J.R., De Laeter J.R., (1988). Cadmium mass fractionation in unequilibrated ordinary chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* 89, 163-169.
- Rosman K.J.R., De Laeter J.R., Gorton M.P., 1980a. Cadmium isotope fractionation in fractions of two H3 chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* 48, 166-170.
- Rouxel O., Ludden J., Fouquet Y., 2003. Antimony isotope variations in natural systems and implications for their use as geochemical tracers. *Chemical Geology* 200, 25-40.
- Rouxel, O., Fouquet, Y., Ludden, J. (2004) Subsurface processes at the Lucky Strike hydrothermal field, Mid-Atlantic ridge: Evidence from sulfur, selenium and iron isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 2295-2311.
- Rouxel, O., Ludden, J., Carignan, J., Marin, L., Fouquet, Y. (2002) Natural variations of Se isotopic composition determined by hydride generation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 3191-3199.
- Rowe, D., Muehlenbachs, K., (1999) Isotopic fingerprints of shallow gases in the Western Canadian sedimentary basin: tools for remediation of leaking heavy oil wells. *Organic Geochemistry*, 30(8A), 861-871.
- Rudolph, J., Lowe, D.C., Martin, R.J., Clarkson, T.S., (1997) A novel method for compound specific determination of delta C-13 in volatile organic compounds at ppt levels in ambient air. *Geophysical Research Letters*, 24(6), 659-662.
- Rudolph, J., Czuba, E., Norman, A.L., Huang, L., Ernst, D., (2002) Stable carbon isotope composition of nonmethane hydrocarbons in emissions from transportation related sources and atmospheric observations in an urban atmosphere. *Atmospheric Environment*, 36(7), 1173-1181.
- Ruiz J., Mathur R., Young S., Brantley S., 2002. Controls of Copper Isotope Fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, Suppl. 1, Goldschmidt Conference Abstract, A654.
- Saber, D., Mauro, D., Sirivedhin, T., (2006) Environmental forensics investigation in sediments near a former manufactured gas plant site. *Environmental Forensics*, 7(1), 65-75.
- Sakaguchi-Soder, K., Jager, J., Grund, H., Matthaus, F., Schuth, C., (2007) Monitoring and evaluation of dechlorination processes using compound-specific chlorine isotope analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 21(18), 3077-3084.
- Sánchez, V., Cardellach, E., Corbella, M., Vindel, E., Martín-Crespo, T., Boyce, A.J. 2010. Variability in fluid sources in the fluorite deposits from Asturias (N Spain): Further evidences from REE, radiogenic (Sr, Sm, Nd) and stable (S, C, O) isotope data. *Ore Geology Reviews* 37, 87-100.
- Sands D.G., Rosman K.J.R., De Laeter J.R., 2001. A preliminary study of cadmium mass fractionation in lunar soils. *Earth and Planetary Science Letters* 186, 103-111.

- Sato, M., Tsunogai, U., Ishibashi, J., Notsu, K., Wakita, H., (1999) Carbon isotope measurement of extremely low amounts of CH₄: Application to volcanic gases from Satsuma-Iwojima, Japan. *Analytical Sciences*, 15(6), 513-516.
- Savage, K.N., Krumholz, L.R., Gieg, L.M., Parisi, V.A., Suflita, J.M., Allen, J., Philp, R.P., Elshahed, M.S., (2010) Biodegradation of low-molecular-weight alkanes under mesophilic, sulfate-reducing conditions: metabolic intermediates and community patterns. *Fems Microbiology Ecology*, 72(3), 485-495.
- Schediwy S., Rosman K.J.R., De Laeter J.R., 2006. Isotope fractionation in lunar material. *Earth and Planetary Science Letters* 243, 326-335.
- Schirmer, M., Dahmke, A., Dietrich, P., Dietze, M., Godeke, S., Richnow, H.H., Schirmer, K., Weiss, H., Teutsch, G., (2006) Natural attenuation research at the contaminated megasite Zeitz. *Journal of Hydrology*, 328(3-4), 393-407.
- Schmidt, K.R., Augenstein, T., Heidinger, M., Ertl, S., Tiehm, A., (2010) Aerobic biodegradation of cis-1,2-dichloroethene as sole carbon source: Stable carbon isotope fractionation and growth characteristics. *Chemosphere*, 78(5), 527-532.
- Schmidt, T.C., Zwank, L., Elsner, M., Berg, M., Meckenstock, R.U., Haderlein, S.B., (2004) Compound-specific stable isotope analysis of organic contaminants in natural environments: a critical review of the state of the art, prospects, and future challenges. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378(2), 283-300.
- Schmitt A.D., Galer S.J.G., Abouchami W., 2009. Mass-dependent cadmium isotopic variations in nature with emphasis on the marine environment. *Earth and Planetary Science Letters* 277, 262-272.
- Schroth, M.H., Kleikemper, J., Bolliger, C., Bernasconi, S.M., Zeyer, J. 2001. In situ assessment of microbial sulfate reduction in a petroleum-contaminated aquifer using push-pull tests and stable sulfur isotope analyses. *Journal of Contaminant Hydrology* 51, 179-195.
- Schuth, C., Bill, M., Barth, J.A.C., Slater, G.F., Kalin, R.A., (2003a) Carbon isotope fractionation during reductive dechlorination of TCE in batch experiments with iron samples from reactive barriers. *Journal of Contaminant Hydrology*, 66(1-2), 25-37.
- Schuth, C., Taubald, H., Bolano, N., Maciejczyk, K., (2003b) Carbon and hydrogen isotope effects during sorption of organic contaminants on carbonaceous materials. *Journal of Contaminant Hydrology*, 64(3-4), 269-281.
- Schwarzbauer, J., Dsikowitzky, L., Heim, S., Littke, R., (2005) Determination of C-13/(12C)-ratios of anthropogenic organic contaminants in river water samples by GC-irmMS. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 85(6), 349-364.
- Senn, D.B., Chesney, E.J., Blum, J.D., Bank, M.S., Maage, A., and Shine, J.P., 2010. Stable Isotope (N, C, Hg) Study of Methylmercury Sources and Trophic Transfer in the Northern Gulf of Mexico. *Environmental Science & Technology*, 44(5): 1630-1637.
- Sessions, A.L., Burgoyne, T.W., Hayes, J.M., (2001a) Correction of H-3(+) contributions in hydrogen isotope ratio monitoring mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 73(2), 192-199.
- Sessions, A.L., Burgoyne, T.W., Hayes, J.M., (2001b) Determination of the H-3 factor in hydrogen isotope ratio monitoring mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 73(2), 200-207.
- Sessions, A.L., Sylva, S.P., Hayes, J.M., (2005) Moving-wire device for carbon isotopic analyses of nanogram quantities of nonvolatile organic carbon. *Analytical Chemistry*, 77(20), 6519-6527.
- Sessions, A.L., (2006) Isotope-ratio detection for gas chromatography. *Journal of Separation Science*, 29(12), 1946-1961.
- Sherman, L.S., Blum, J.D., Johnson, K.P., Keeler, G.J., Barres, J.A., and Douglas, T.A., 2010. Mass-independent fractionation of mercury isotopes in Arctic snow driven by sunlight. *Nature Geoscience*, 3(3): 173-177.
- Sherwood Lollar, B., Slater, G.F., Ahad, J., Sleep, B., Spivack, J., Brennan, M., MacKenzie, P., (1999) Contrasting carbon isotope fractionation during biodegradation of trichloroethylene and toluene: Implications for intrinsic bioremediation. *Organic Geochemistry*, 30(8A), 813-820.
- Sherwood Lollar, B., Slater, G.F., Sleep, B., Witt, M., Klecka, G.M., Harkness, M., Spivack, J., (2001) Stable carbon isotope evidence for intrinsic bioremediation of tetrachloroethene and trichloroethene at area 6, Dover Air Force Base. *Environmental Science & Technology*, 35(2), 261-269.
- Sherwood Lollar, B., Hirschorn, S.K., Chartrand, M.M.G., Lacrampe-Couloume, G., (2007) An approach for assessing total instrumental uncertainty in compound-specific carbon isotope analysis: Implications for environmental remediation studies. *Analytical Chemistry*, 79(9), 3469-3475.
- Shiel A.E., Weis D., Orians K.J., 2010. Evaluation of zinc, cadmium and lead isotope fractionation during smelting and refining. *Science of the Total Environment* 408, 2357-2368.

- Shiel A.E., Weis D., Orians K.J., 2010. Evaluation of zinc, cadmium and lead isotope fractionation during smelting and refining. *Science of the Total Environment* 408, 2357-2368.
- Shouakar-Stash, O., Frape, S. K., Drimmie, R. J. (2003). Stable hydrogen, carbon and chlorine isotope measurements of selected chlorinated organic solvents. *Journal of Contaminant Hydrology*, 60(3-4), 211-228.
- Shouakar-Stash, O., Drimmie, R. J., Frape, S. K. (2005). Determination of inorganic chlorine stable isotopes by continuous flow isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 19(2), 121-127.
- Shouakar-Stash, O., Drimmie, R. J., Zhang, M., Frape, S. K. (2006). Compound-specific chlorine isotope ratios of TCE, PCE and DCE isomers by direct injection using CF-IRMS. *Applied Geochemistry*, 21(5), 766-781.
- Shouakar-Stash, O., Frape, S. K., Aravena, R., Gargini, A., Pasini, M., Drimmie, R. J. (2009). Analysis of Compound-Specific Chlorine Stable Isotopes of Vinyl Chloride by Continuous Flow-Isotope Ratio Mass Spectrometry (FC-IRMS). *Environmental Forensics*, 10(4), 299-306.
- Silliman, J.E., Meyers, P.A., Ostrom, P.H., Ostrom, N.E., Eadie, B.J., (2000) Insights into the origin of perylene from isotopic analyses of sediments from Saanich Inlet, British Columbia. *Organic Geochemistry*, 31(11), 1133-1142.
- Sivry Y., Riotte J., Sonke J.E., Audry S., Schäfer J., Viers J., Blanc G., Freydier R., Dupré B., 2008. Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters. The Riou Mort-Lot River system. *Chemical Geology* 255, 295-304.
- Slater, G.F., Dempster, H.S., Sherwood Lollar, B., Ahad, J., (1999) Headspace analysis: A new application for isotopic characterization of dissolved organic contaminants. *Environmental Science & Technology*, 33(1), 190-194.
- Slater, G.F., Ahad, J.M.E., Sherwood Lollar, B., Allen-King, R., Sleep, B., (2000a) Carbon isotope effects resulting from equilibrium sorption of dissolved VOCs. *Analytical Chemistry*, 72(22), 5669-5672.
- Slater, G.F., Sherwood Lollar, B., Edwards, E., Sleep, B., Witt, M., Klecka, G.M., Harkness, M.R., Spivack, J.L., (2000b) Carbon isotopic fractionation of chlorinated ethenes during biodegradation: Field applications. *Natural Attenuation Considerations and Case Studies*, 17-24.
- Slater, G.F., Sherwood Lollar, B., Sleep, B.E., Edwards, E.A., (2001) Variability in carbon isotopic fractionation during biodegradation of chlorinated ethenes: Implications for field applications. *Environmental Science & Technology*, 35(5), 901-907.
- Slater, G.F., Sherwood Lollar, B., Allen King, R., O'Hannesin, S., (2002) Isotopic fractionation during reductive dechlorination of trichloroethene by zero-valent iron: influence of surface treatment. *Chemosphere*, 49(6), 587-596.
- Slater, G.F., (2003) Stable isotope forensics - When isotopes work. *Environmental Forensics*, 4(1), 13-23.
- Slater, G.F., Sherwood Lollar, B., Lesage, S., Brown, S., (2003) Carbon isotope fractionation of PCE and TCE during dechlorination by vitamin B12. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 23(4), 59-67.
- Smallwood, B.J., Philp, R.P., Burgoyne, T.W., Allen, J.D., (2001) The use of stable isotopes to differentiate specific source markers for MTBE. *Environmental Forensics*, 2(3), 215-221.
- Smallwood, B.J., Philp, R.P., Allen, J.D., (2002) Stable carbon isotopic composition of gasolines determined by isotope ratio monitoring gas chromatography mass spectrometry. *Organic Geochemistry*, 33(2), 149-159.
- Smirnov, A., Abrajano, T.A., Stark, A., (1998) Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Lake Erie, - Part 1. Spatial distribution, transport, and deposition. *Organic Geochemistry*, 29(5-7), 1813-1828.
- Smith, C.N., Kesler, S.E., Blum, J.D., and Rytuba, J.J., 2008. Isotope geochemistry of mercury in source rocks, mineral deposits and spring deposits of the California Coast Ranges, USA. *Earth and Planetary Science Letters*, 269(3-4): 398-406.
- Somsamak, P., Richnow, H.H., Haggblom, M.M., (2005) Carbon isotopic fractionation during anaerobic biotransformation of methyl tert-butyl ether and tert-amyl methyl ether. *Environmental Science & Technology*, 39(1), 103-109.
- Somsamak, P., Richnow, H.H., Haggblom, M.M., (2006) Carbon isotope fractionation during anaerobic degradation of methyl tert-butyl ether under sulfate-reducing and methanogenic conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, 72(2), 1157-1163.
- Song, D.L., Conrad, M.E., Sorenson, K.S., Alvarez-Cohen, L., (2002) Stable carbon isotope fractionation during enhanced in situ bioremediation of trichloroethene. *Environmental Science & Technology*, 36(10), 2262-2268.

- Sonke J.E., Sivry J., Viers J., Freyrier R., Dejonghe L., André L., Aggarwal J.K., Fontan F., Dupré B., 2008. Historical variations in the isotopic composition of atmospheric zinc deposition from a zinc smelter. *Chemical Geology* 252, 145-157.
- Spence, M.J., Bottrell, S.H., Higgs, J.J.W., Harrison, I., Fallick, A.E., (2001) Denitrification and phenol degradation in a contaminated aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology*, 53(3-4), 305-318.
- Spence, M.J., Bottrell, S.H., Thornton, S.F., Richnow, H.H., Spence, K.H., (2005) Hydrochemical and isotopic effects associated with petroleum fuel biodegradation pathways in a chalk aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology*, 79(1-2), 67-88.
- Stark, A., Abrajano, T., Hellou, J., Metcalf-Smith, J.L., (2003) Molecular and isotopic characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon distribution and sources at the international segment of the St. Lawrence River. *Organic Geochemistry*, 34(2), 225-237.
- Stehmeier, L.G., Francis, M.M., Jack, T.R., Diegor, E., Winsor, L., Abrajano, T.A., (1999) Field and in vitro evidence for in-situ bioremediation using compound-specific C-13/C-12 ratio monitoring. *Organic Geochemistry*, 30(8A), 821-833.
- Steinbach, A., Seifert, R., Annweiler, E., Michaelis, W., (2004) Hydrogen and carbon isotope fractionation during anaerobic biodegradation of aromatic hydrocarbons - A field study. *Environmental Science & Technology*, 38(2), 609-616.
- Stelzer, N., Imfeld, G., Thullner, M., Lehmann, J., Poser, A., Richnow, H.H., Nijenhuis, I., (2009) Integrative approach to delineate natural attenuation of chlorinated benzenes in anoxic aquifers. *Environmental Pollution*, 157(6), 1800-1806.
- Stetson, S.J., Gray, J.E., Wanty, R.B., and Macalady, D.L., 2009. Isotopic Variability of Mercury in Ore, Mine-Waste Calcine, and Leachates of Mine-Waste Calcine from Areas Mined for Mercury. *Environmental Science & Technology*, 43(19): 7331-7336.
- Sturchio, N. C., Bohlke, J. K., Beloso, A. D., Streger, S. H., Heraty, L. J., Hatzinger, P. B. (2007). Oxygen and chlorine isotopic fractionation during perchlorate biodegradation: Laboratory results and implications for forensics and natural attenuation studies. *Environmental Science & Technology*, 41(8), 2796-2802.
- Sturchio, N. C., Clausen, J. L., Heraty, L. J., Huang, L., Holt, B. D., Abrajano, T. A. (1998). Chlorine isotope investigation of natural attenuation of trichloroethene in an aerobic aquifer. *Environmental Science & Technology*, 32(20), 3037-3042.
- Sturchio, N. C., Hatzinger, P. B., Arkins, M. D., Suh, C., Heraty, L. J. (2003). Chlorine isotope fractionation during microbial reduction of perchlorate. *Environmental Science & Technology*, 37(17), 3859-3863.
- Sturchio, N. C., Caffee, M., Beloso, A. D., Heraty, L. J., Bohlke, J. K., Hatzinger, P. B., Jackson, W. A., Gu, B. H., Heikoop, J. M., Dale, M. (2009). Chlorine-36 as a Tracer of Perchlorate Origin. *Environmental Science & Technology*, 43(18), 6934-6938.
- Sracek, O., Choquette, M., Gélinas, P., Lefebvre, R., Nicholson, R.V. 2004. Geochemical characterization of acid mine drainage from a waste rock pile, Mine Doyon, Québec, Canada. *Journal of Contaminant Hydrology* 69, 45-71.
- Strebel, O., Böttcher, J., Fritz, P. (1990) Use of isotope fractionation of sulfate-sulfur and sulfate-oxygen to assess bacterial desulfurification in a sandy aquifer. *J. Hydrol.* 121, 155-172.
- Sun, C.G., Snape, C.E., McRae, C., Fallick, A.E., (2003a) Resolving coal and petroleum-derived polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in some contaminated land samples using compound-specific stable carbon isotope ratio measurements in conjunction with molecular fingerprints. *Fuel*, 82(15-17), 2017-2023.
- Sun, C.G., Cooper, M., Snape, C.E., (2003b) Use of compound-specific delta C-13 and delta D stable isotope measurements as an aid in the source apportionment of polyaromatic hydrocarbons. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 17(23), 2611-2613.
- Sun, Y.G., Chen, Z.Y., Xu, S.P., Cai, P.X., (2005) Stable carbon and hydrogen isotopic fractionation of individual n-alkanes accompanying biodegradation: evidence from a group of progressively biodegraded oils. *Organic Geochemistry*, 36(2), 225-238.
- Sweeney, R.E., Kaplan, I.R. 1980. Tracing flocculent industrial and domestic sewage transport on San Pedro Shelf, Southern California, by nitrogen and sulphur isotope ratios. *Marine Environmental Research* 3, 215-224.
- Tanimizu M., Hirata T. (2006) Determination of natural isotopic variation in nickel using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 21, 1423-1426.
- Taylor, B.E., Wheeler, M.C., Nordstrom D.K. 1984. Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 2669-2678.
- Teffera, Y., Kusmierz, J.J., Abramson, F.P., (1996) Continuous-flow isotope ratio mass spectrometry using the chemical reaction interface with either gas or liquid chromatographic introduction. *Analytical Chemistry*, 68(11), 1888-1894.

- Tiehm, A., Schmidt, K.R., Pfeifer, B., Heidinger, M., Ertl, S., (2008) Growth kinetics and stable carbon isotope fractionation during aerobic degradation of cis-1,2-dichloroethene and vinyl chloride. *Water Research*, 42(10-11), 2431-2438.
- Tobler, N.B., Hofstetter, T.B., Schwarzenbach, R.P., (2007) Assessing iron-mediated oxidation of toluene and reduction of nitroaromatic contaminants in anoxic environments using compound-specific isotope analysis. *Environmental Science & Technology*, 41(22), 7773-7780.
- Tobler, N.B., Hofstetter, T.B., Schwarzenbach, R.P., (2008) Carbon and Hydrogen Isotope Fractionation during Anaerobic Toluene Oxidation by *Geobacter metallireducens* with Different Fe(III) Phases as Terminal Electron Acceptors. *Environmental Science & Technology*, 42(21), 7786-7792.
- Toran, L., 1987. Sulfate contamination in groundwater from a carbonate-hosted mine. *Journal of Contaminant Hydrology* 2, 1-29.
- Torssander, P., Mörth, C.M., Kumpulainen, R. 2006. Chemistry and sulfur isotope investigation of industrial wastewater contamination into groundwater aquifers, Piteå County, N. Sweden. *Journal of Geochemical Exploration* 88, 64-67.
- Toutain J.P., Sonke J., Munoz M., Nonell A., Polvé M., Viers J., Freydier R., Sortino F., Joron J.L., Su.m.a.rti S., 2008. *Chemical Geology* 253, 74-82.
- Trettin, R., Gläser, H.R., Schultze, M., Strauch, G. 2007. Sulfur isotope studies to quantify sulfate components in water of flooded lignite open pits – Lake Goitsche, Germany. *Applied Geochemistry* 22, 69-89.
- Tucker, J., Sheats, N., Giblin, A.E., Hopkinson, C.S., Montoya, J.P. 1999. Using stable isotopes to trace sewage-derived material through Boston Harbor and Massachusetts Bay. *Marine Environmental Research* 48, 353-375.
- Turner, J., Albrechtsen, H.J., Bonell, M., Duguet, J.P., Harris, B., Meckenstock, R., McGuire, K., Moussa, R., Peters, N., Richnow, H.H., Sherwood Lollar, B., Uhlenbrook, S., van Lanen, H., (2006a) Future trends in transport and fate of diffuse contaminants in catchments, with special emphasis on stable isotope applications. *Hydrological Processes*, 20(1), 205-213.
- Turner, N., Jones, M., Grice, K., Dawson, D., Ioppolo-Armanios, M., Fisher, S.J., (2006b) delta C-13 of volatile organic compounds (VOCS) in airborne samples by thermal desorption-gas chromatography-isotope ratio-mass spectrometry (TD-GC-IR-MS). *Atmospheric Environment*, 40(18), 3381-3388.
- Van Acker, M., Shahar, A., Young, E.D., Coleman, M.L., (2006) GC/multiple collector-ICPMS method for chlorine stable isotope analysis of chlorinated aliphatic hydrocarbons. *Analytical Chemistry*, 78(13), 4663-4667.
- Van Breukelen, B.M., (2007a) Extending the Rayleigh equation to allow competing isotope fractionating pathways to improve quantification of biodegradation. *Environmental Science & Technology*, 41(11), 4004-4010.
- Van Breukelen, B.M., (2007b) Quantifying the degradation and dilution contribution to natural attenuation of contaminants by means of an open system Rayleigh equation. *Environmental Science & Technology*, 41(14), 4980-4985.
- Van Breukelen, B.M., Hunkeler, D., Volkering, F., (2005) Quantification of sequential chlorinated ethene degradation by use of a reactive transport model incorporating isotope fractionation. *Environmental Science & Technology*, 39(11), 4189-4197.
- VanStone, N.A., Focht, R.M., Mabury, S.A., Sherwood Lollar, B., (2004) Effect of iron type on kinetics and carbon isotopic enrichment of chlorinated ethylenes during abiotic reduction on Fe(0). *Ground Water*, 42(2), 268-276.
- VanStone, N., Przepiora, A., Vogan, J., Lacrampe-Couloume, G., Powers, B., Perez, E., Mabury, S., Sherwood Lollar, B., (2005) Monitoring trichloroethene remediation at an iron permeable reactive barrier using stable carbon isotopic analysis. *Journal of Contaminant Hydrology*, 78(4), 313-325.
- VanStone, N., Elsner, M., Lacrampe-Couloume, G., Mabury, S., Sherwood Lollar, B., (2008) Potential for identifying abiotic chloroalkane degradation mechanisms using carbon isotopic fractionation. *Environmental Science & Technology*, 42(1), 126-132.
- vanWarmerdam, E.M., Frape, S.K., Aravena, R., Drimmie, R.J., Flatt, H., Cherry, J.A., (1995) Stable chlorine and carbon isotope measurements of selected chlorinated organic solvents. *Applied Geochemistry*, 10(5), 547-552.
- Vance D., Archer C., Bermin J., Perkins J., Statham P.J., Lohan M.C., Ellwood M.J., Mills R.A. (2008) The copper isotope geochemistry of rivers and the oceans. *Earth and Planetary Science Letters* 274, 204-213.
- Vetter, W., Gaul, S., Armbruster, W., (2008) Stable carbon isotope ratios of POPs - A tracer that can lead to the origins of pollution. *Environment International*, 34(3), 357-362.

- Viers J., Oliva P., Nonell A., Gélabert A., Sonke J.E., Freydier R., Gainville R., Dupré B., 2007. Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil-plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi, Cameroon). *Chemical Geology* 239, 124-137.
- Vieth, A., Muller, J., Strauch, G., Kastner, M., Gehre, M., Meckenstock, R.U., Richnow, H.H., (2003) In-situ biodegradation of tetrachloroethene and trichloroethene in contaminated aquifers monitored by stable isotope fractionation. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 39(2), 113-124.
- Vieth, A., Kastner, M., Schirmer, M., Weiss, H., Godeke, S., Meckenstock, R.U., Richnow, H.H., (2005) Monitoring in situ biodegradation of benzene and toluene by stable carbon isotope fractionation. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(1), 51-60.
- Vieth, A., Wilkes, H., (2006) Deciphering biodegradation effects on light hydrocarbons in crude oils using their stable carbon isotopic composition: A case study from the Gullfaks oil field, offshore Norway. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 70(3), 651-665.
- Vinzelberg, G., Schwarzbauer, J., Littke, R., (2005) Groundwater contamination by chlorinated naphthalenes and related substances caused by activities of a former military base. *Chemosphere*, 61(6), 770-782.
- Vogt, C., Cyrus, E., Herklotz, I., Schlosser, D., Bahr, A., Herrmann, S., Richnow, H.H., Fischer, A., (2008) Evaluation of Toluene Degradation Pathways by Two-Dimensional Stable Isotope Fractionation. *Environmental Science & Technology*, 42(21), 7793-7800.
- Walker, S.E., Dickhut, R.M., Chisholm-Brause, C., Sylva, S., Reddy, C.M., (2005) Molecular and isotopic identification of PAH sources in a highly industrialized urban estuary. *Organic Geochemistry*, 36(4), 619-632.
- Wang, Y., Huang, Y.S., (2001) Hydrogen isotope fractionation of low molecular weight n-alkanes during progressive vaporization. *Organic Geochemistry*, 32(8), 991-998.
- Wang, Y., Huang, Y.S., (2003) Hydrogen isotopic fractionation of petroleum hydrocarbons during vaporization: implications for assessing artificial and natural remediation of petroleum contamination. *Applied Geochemistry*, 18(10), 1641-1651.
- Wang, Y., Huang, Y.S., Huckins, J.N., Petty, J.D., (2004) Compound-specific carbon and hydrogen isotope analysis of sub-parts per billion level waterborne petroleum hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, 38(13), 3689-3697.
- Ward, J.A.M., Ahad, J.M.E., Lacrampe-Couloume, G., Slater, G.F., Edwards, E.A., Sherwood Lollar, B., (2000) Hydrogen isotope fractionation during methanogenic degradation of toluene: Potential for direct verification of bioremediation. *Environmental Science & Technology*, 34(21), 4577-4581.
- Wassenaar, L. I., & Koehler, G. (2004). On-line technique for the determination of the delta Cl-37 of inorganic and total organic Cl in environmental samples. *Analytical Chemistry*, 76(21), 6384-6388.
- Wen, S., Feng, Y.L., Wang, X.M., Sheng, G.Y., Fu, J.M., Bi, X.H., (2004) Development of a compound-specific isotope analysis method for acetone via 2,4-dinitrophenylhydrazine derivatization. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 18(22), 2669-2672.
- Wen, S., Feng, Y.L., Yu, Y.X., Bi, X.H., Wang, X.M., Sheng, G.Y., Fu, J.M., Peng, P.A., (2005) Development of a compound-specific isotope analysis method for atmospheric formaldehyde and acetaldehyde. *Environmental Science & Technology*, 39(16), 6202-6207.
- Widory, D., Roy, S.Le Moullec, Y., Goupil, G., Cocherie, A., Guerrot, C. 2004. The origin of atmospheric particles in Paris: a view through carbon and lead isotopes. *Atmospheric Environment* 38, 953-961.
- Widory, D., Fiani, E. 2008. De l'intérêt des isotopes comme traceurs des sources et des processus affectant les particules atmosphériques. Of the interest of isotopes as trackers of sources and processes affecting atmospheric particles. *Pollution Atmosphérique* 197, 93-104.
- Wilcke, W., Krauss, M., Amelung, W., (2002) Carbon isotope signature of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): Evidence for different sources in tropical and temperate environments? *Environmental Science & Technology*, 36(16), 3530-3535.
- Wilkes, H., Boreham, C., Harms, G., Zengler, K., Rabus, R., (2000) Anaerobic degradation and carbon isotopic fractionation of alkylbenzenes in crude oil by sulphate-reducing bacteria. *Organic Geochemistry*, 31(1), 101-115.
- Wilkes, H., Vieth, A., Elias, R., (2008) Constraints on the quantitative assessment of in-reservoir biodegradation using compound-specific stable carbon isotopes. *Organic Geochemistry*, 39(8), 1215-1221.
- Wilson, J.T., Kolhatkar, R., Kuder, T., Philp, P., Daugherty, S.J., (2005) Stable isotope analysis of MTBE to evaluate the source of TBA in ground water. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 25(4), 108-116.

- Wombacher F., Rehkämper M., Mezger K., 2004. Determination of the mass-dependence of cadmium isotope fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 2349-2357.
- Wombacher F., Rehkämper M., Mezger K., Bischoff A., Münker C., 2008. Cadmium stable isotope cosmochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 646-667.
- Wombacher F., Rehkämper M., Mezger K., Münker C., 2003. Stable isotope compositions of cadmium in geological materials and meteorites determined by multiple-collector ICPMS.
- Xie, X. Ellis, A., Wang, Y., Xie, Z., Duan, M., Su C. 2009. Geochemistry of redox-sensitive elements and sulfur isotopes in the high arsenic groundwater system of Datong Basin, China. *Science of The Total Environment* 407, 3823-3835.
- Yamada, K., Ozaki, Y., Nakagawa, F., Tanaka, M., Yoshida, N., (2003) An improved method for measurement of the hydrogen isotope ratio of atmospheric methane and its application to a Japanese urban atmosphere. *Atmospheric Environment*, 37(14), 1975-1982.
- Yan, B.Z., Abrajano, T.A., Bopp, R.F., Benedict, L.A., Chaky, D.A., Perry, E., Song, J., Keane, D.P., (2006) Combined application of delta C-13 and molecular ratios in sediment cores for PAH source apportionment in the New York/New Jersey harbor complex. *Organic Geochemistry*, 37(6), 674-687.
- Yanik, P.J., O'Donnell, T.H., Macko, S.A., Qian, Y.R., Kennicutt, M.C., (2003a) The isotopic compositions of selected crude oil PAHs during biodegradation. *Organic Geochemistry*, 34(2), 291-304.
- Yanik, P.J., O'Donnell, T.H., Macko, S.A., Qian, Y., Kennicutt, M.C., (2003b) Source apportionment of polychlorinated biphenyls using compound specific isotope analysis. *Organic Geochemistry*, 34(2), 239-251.
- Yu, Y.K., Wen, S., Feng, Y.L., Bi, X.H., Wang, X.M., Peng, P.A., Sheng, G.Y., Fu, J.M., (2006) Development of a compound-specific carbon isotope analysis method for atmospheric formaldehyde via NaHSO₃ and cysteamine derivatization. *Analytical Chemistry*, 78(4), 1206-1211.
- Zambardi, T., Sonke, J.E., Toutain, J.P., Sortino, F., and Shinohara, H., 2009. Mercury emissions and stable isotopic compositions at Vulcano Island (Italy). *Earth and Planetary Science Letters*, 277(1-2): 236-243.
- Zech, M., Glaser, B., (2009) Compound-specific delta O-18 analyses of neutral sugars in soils using gas chromatography-pyrolysis-isotope ratio mass spectrometry: problems, possible solutions and a first application. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23(22), 3522-3532.
- Zhang, M., Frapce, S. K., Love, A. J., Herczeg, A. L., Lehmann, B. E., Beyerle, U., Purtschert, R. (2007). Chlorine stable isotope studies of old groundwater, southwestern Great Artesian Basin, Australia. *Applied Geochemistry*, 22(3), 557-574.
- Zheng, W. and Hintelmann, H., 2009. Mercury isotope fractionation during photoreduction in natural water is controlled by its Hg/DOC ratio. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73(22): 6704-6715.
- Zheng, W. and Hintelmann, H., 2010a. Nuclear Field Shift Effect in Isotope Fractionation of Mercury during Abiotic Reduction in the Absence of Light. *Journal of Physical Chemistry A*, 114(12): 4238-4245.
- Zheng, W. and Hintelmann, H., 2010b. Isotope Fractionation of Mercury during Its Photochemical Reduction by Low-Molecular-Weight Organic Compounds. *Journal of Physical Chemistry A*, 114(12): 4246-4253.
- Zhu X.K., Guo Y., Williams R.J.P., O'Nions R.K., Matthews A., Belshaw N.S., Canters G.W., de Waal E.C., Weser U., Burgess B.K., Salvato B., 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 200, 47-62.
- Zhu X.K., O'Nions R.K., Guo Y., Belshaw N.S., Rickard D., 2000. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers. *Chemical Geology* 163, 139-149.
- Zwank, L., Berg, M., Schmidt, T.C., Haderlein, S.B., (2003) Compound-specific carbon isotope analysis of volatile organic compounds in the low-microgram per liter range. *Analytical Chemistry*, 75(20), 5575-5583.
- Zwank, L., Elsner, M., Aeberhard, A., Schwarzenbach, R.P., Haderlein, S.B., (2005a) Carbon isotope fractionation in the reductive dehalogenation of carbon tetrachloride at iron (hydr)oxide and iron sulfide minerals. *Environmental Science & Technology*, 39(15), 5634-5641.
- Zwank, L., Berg, M., Elsner, M., Schmidt, T.C., Schwarzenbach, R.P., Haderlein, S.B., (2005b) New evaluation scheme for two-dimensional isotope analysis to decipher biodegradation processes: Application to groundwater contamination by MTBE. *Environmental Science & Technology*, 39(4), 1018-1029.

Glossaire

A α : Le **facteur de fractionnement cinétique** (α) décrit le fractionnement isotopique dans un sens, ou des réactions chimiques ou biochimiques irréversibles. Généralement, le facteur de fractionnement isotopique met en relation le rapport isotopique du composé actuel (valeur après la dégradation) et celui d'origine (valeur initiale). Il peut être déterminé en laboratoire dans des expériences de dégradation sous conditions contrôlées. Le facteur de fractionnement permet de déterminer la fraction de substrat restante.

Atténuation naturelle : Parmi les mécanismes impliqués dans l'atténuation naturelle sont ceux qui contrôlent naturellement le devenir des contaminants dans les milieux naturels comme **la dispersion, la sorption, la dégradation biotique ou abiotique etc.**, qui conduisent à la diminution de la concentration d'un contaminant qui migre depuis sa source jusque dans un compartiment de l'environnement (sol, air, eau).

Aquifère : Terrain perméable, contenant une nappe d'eau souterraine, suffisamment conducteur pour permettre l'écoulement significatif d'une nappe et le captage de quantités d'eau appréciables.

B **Biodégradation** : Décomposition, plus ou moins rapide, de certaines substances (ex. : matière organique), en molécules plus simples, **résultant des actions complexes d'organismes vivants, aérobies ou anaérobies**. La dégradation peut être incomplète (modification de la structure initiale de la molécule) ou complète (transformation en substances inorganiques, tels que CO₂, CH₄, ...).

BTEX : Le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les isomères du xylène (m-xylène, o-xylène, p-xylène) sont des composés organiques mono-aromatiques volatils qui ont des propriétés toxiques.

C **COV** : Les **composés organiques volatils** (COV) sont des composés organiques, c'est-à-dire des composés contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs autres éléments tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes etc., qui s'évaporent plus ou moins rapidement à température ambiante et se retrouvent dans l'air. La famille des COV regroupe des composés organiques très volatils, volatils et semi-volatils p.ex. les alcanes, les alcènes, les hydrocarbures aromatiques, les hydrocarbures polycycliques, les solvants chlorés ou les hydrocarbures halogénés, les alcools, les aldéhydes, les cétones, les éthers, les dérivés chlorés et nitrés, etc.

CSIA : Pour une analyse des rapports isotopiques d'un produit spécifique présent dans un mélange (« **compound-specific isotope analysis – CSIA** »), il faut utiliser une méthode de séparation chromatographique disposée en amont, soit la chromatographie en phase gazeuse (GC) pour les composés volatils, soit en phase liquide (LC) pour des composés non-volatils. La séparation des composés est suivie d'une transformation dans un gaz analysable et d'analyse des rapports isotopiques par IRMS on-line. Les systèmes disponibles sont le **GC-C-IRMS** pour le carbone ou l'azote, le **GC-TC-IRMS** pour l'hydrogène ou l'oxygène et le **LC-IRMS** pour une analyse isotopique en carbone.

Croûte terrestre : La croûte terrestre est la partie superficielle et solide du matériau dont est faite la Terre. C'est la partie supérieure de la lithosphère (qui constitue les plaques tectoniques). La limite entre la croûte terrestre et le manteau supérieur est la discontinuité de Mohorovicic (Moho). La croûte terrestre existe en deux variétés radicalement différentes, **la croûte continentale**, de composition pétrologique principalement granitoïdique, et **la croûte océanique** de nature essentiellement basaltique. De nombreux autres critères différencient ces deux types de croûtes : densité moyenne (2.3 contre 2.7), épaisseur caractéristique (typiquement 35 km contre environ 6 km), âge moyen des matériaux (en majorité entre 1 et 3 Ga contre moins de 200 Ma).

D δ : La **notation δ** (delta) est couramment utilisée pour les isotopes stables, elle traduit le rapport molaire entre l'isotope lourd et l'isotope léger d'un même élément dans l'échantillon par rapport à ce même rapport dans un standard de référence. Le δ est exprimé en ‰ (pour mille) afin de visualiser plus facilement les faibles variations. Par exemple, la composition isotopique de l'oxygène s'exprime

par rapport au rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ selon l'équation suivante. Le standard de référence est le SMOW (standard mean ocean water)

$$\delta^{18}\text{O} = \left[\frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{échantillon}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{SMOW}}} - 1 \right] * 1000 \quad ; \delta \text{ en } \text{‰}$$

Double-spike : un double-spike est un traceur artificiellement enrichi en au moins deux isotopes d'un élément. L'ajout de ce traceur lors de la mesure isotopique à un échantillon inconnu permet de corriger du biais de masse instrumental lors de la mesure par spectrométrie de masse.

E ϵ : La notation ϵ (epsilon) suit la même logique que la notation δ , à la nuance près que le rapport entre les ratios isotopiques de l'échantillon et du standard est multiplié par 10 000 et non par 1000, et ce afin de travailler plus aisément sur des variations encore plus faibles. La notation ϵ est par exemple utilisée pour les isotopes du néodyme (Nd).

Cette notation ϵ ne doit pas être confondue avec le coefficient d'enrichissement isotopique aussi noté ϵ .

ϵ : Le **facteur d'enrichissement** (ϵ) est une autre possibilité d'exprimer le fractionnement isotopique en lien avec des processus de dégradation. Pour des différents composés organiques les facteurs d'enrichissement sont déterminés en batch (études laboratoires), dans lesquelles la dégradation des composés est suivie sous conditions contrôlées. Le facteur ϵ est en relation directe avec le facteur de fractionnement α ; $\epsilon = (\alpha - 1) \times 1000$. Pourvu que les conditions géochimiques et microbiologiques in-situ sont les mêmes que dans la expérience en batch laboratoire, les facteurs permettent de calculer la biodégradation naturelle sur la base de changement isotopique mesuré sur un site contaminé.

Eh : Le potentiel d'oxydo-réduction, ou potentiel redox, est une grandeur empirique exprimée en volt (de symbole V) et notée Eh.

Ether-oxyde : Les éther-oxydes sont des composés organiques volatils de la forme R-O-R', où R et R' sont des chaînes carbonées. Parmi les éther-oxydes les plus connus sont le méthyl tert-butyl éther (MTBE), le tert-amyl méthyl éther (TAME) et le éthyl tert-butyl éther (ETBE), qui sont utilisés en tant qu'additifs de l'essence pour augmenter l'indice d'octane des carburants.

Élément trace métallique : La notion d'éléments-traces métalliques, ou ETM tend à remplacer celle de **métaux lourds** qui a été et qui reste un concept mal défini car associant des métaux toxiques réellement lourds à d'autres l'étant moins. Une partie des ETM sont toxiques, ou toxiques au delà d'un certain seuil ou radioactifs (radionucléides). Selon les éléments et le contexte (acidité du milieu, synergies entre ETM ou entre ETM et d'autres polluants, spéciation...), ils sont plus ou moins bioassimilables et pouvant être bioconcentrés par la chaîne alimentaire. C'est pourquoi certains font l'objet d'un suivi (réglementaire ou volontaire) dans l'eau, l'air (associés aux aérosols ou poussières), les sols, l'alimentation, les boues d'épuration, etc.

Élément incompatible : un élément chimique est dit incompatible en géochimie lorsque lors de la formation de la croûte terrestre par fusion partielle cet élément se trouve enrichi dans le liquide. Cet élément incompatible est donc enrichi par ce processus dans la croûte terrestre.

Élément compatible : par opposition, un élément chimique est dit compatible en géochimie lorsque lors de la formation de la croûte terrestre par fusion partielle cet élément se trouve enrichi dans le matériel mantellique résiduel. Cet élément compatible est donc enrichi par ce processus dans le manteau terrestre.

F **Fractionnement** : Le concept de fractionnement isotopique rend compte des variations dans la répartition des isotopes d'un élément. De façon simple, l'expression « fractionnement isotopique » correspond simplement à la répartition des isotopes d'un élément.

H **HAP** : Les **hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)** sont une sous-famille des hydrocarbures aromatiques, c'est-à-dire des molécules constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène mais dont la structure comprend au moins deux cycles aromatiques condensés (p.ex. le naphthalène, le acénaphthylène, le fluorène, le benzo(a)pyrène etc.). Ils proviennent majoritairement de la combustion incomplète du charbon et des produits pétroliers. Ils sont aussi émis par les secteurs résidentiels, agricoles et industriels.

In-situ : Mesure ou traitement en place, dans l'environnement naturel.

I **Injection en large volume (LVI : large volume injection)** : La « large volume injection » est un mode d'injection qui permet d'améliorer les limites de détection dans la chromatographie en phase gazeuse pour des composés semi-volatils comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Il s'agit d'une injection d'un volume important d'un extrait de solvant de sols ou d'eaux contaminés sur un liner adsorbant (et froid), puis évacuation du solvant par une vanne de fuite et thermo-désorption des analytes et enfin transfert direct sur la colonne chromatographique du GC.

Isotopes : En physique nucléaire et en chimie, deux atomes sont dits isotopes s'ils ont le même nombre de protons mais un nombre de neutrons différent. Le nombre de protons dans le noyau d'un atome est désigné par le numéro atomique Z. Deux isotopes ont le même nombre Z. Ce qui distingue deux isotopes est qu'ils ont un nombre de masse A différent. Le nombre de masse d'un atome est le nombre de nucléons que contient le noyau de cet atome. La différence de nombre de masse est donc due à une différence dans le nombre de neutrons N.

Isotopes radiogéniques : isotopes issus d'isotopes radioactifs ou isotopes pères qui se désintègrent par radioactivité.

Isotopomère : Le terme résulte de l'association des mots « isotope » et « isomère », défini Chacun des isomères qui ont le même nombre d'atomes isotopiquement distincts mais qui diffèrent par la position de ces atomes. Isomères étant des corps dont la composition chimique et la masse moléculaire sont identiques mais dont les propriétés sont différentes.

IRMS : Spectrométrie de masse isotopique (Isotope Ratio Mass Spectrometry).

M **métal de transition** : les métaux de transition sont les éléments chimiques qui ont une sous-couche d incomplète ou qui peuvent donner un cation ayant une sous-couche d incomplète, cet ensemble comprend les 30 éléments chimiques de numéro atomique 21 à 30, 39 à 48, et 71 à 80. En chimie, on appelle élément du groupe principal un élément chimique appartenant au bloc s ou au bloc p, c'est à dire n'étant ni un métal de transition (bloc d), ni un métal de transition interne (actinide ou lanthanide, bloc f).

micro-extraction sur phase solide : **SPME** : La microextraction sur phase solide est une technique d'extraction sans solvant qui permet de réaliser une analyse même en faible concentration des analytes. Sur une fibre en silice fondue est greffée une phase stationnaire qui va progressivement absorber les analytes soit par prélèvement dans l'espace de tête de l'échantillon, soit par extraction directe dans l'eau (« headspace SPME / direct immersion SPME »). La fibre peut être désorbée par injection dans l'injecteur chaud du chromatographe en phase gazeux (GC).

MC-ICP-MS : Spectrométrie de masse à source plasma et multi-collection (Multi Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry).

P **PCB** : Les **polychlorobiphényles (PCB)** constituent une famille de 209 composés aromatiques organochlorés dérivés du biphényle industriellement synthétisé. Les PCB sont plus souvent connus en France sous la dénomination de pyralène, arochlor ou askarel, mais également sous d'autres noms commerciaux.

Purge and trap : Un système « purge & trap » est un concentrateur automatisé d'échantillons pour l'analyse des traces des COV dans l'eau ou dans le sol. Dans ce système on fait buller un gaz dans l'échantillon pour « purger » les COV, ensuite les analytes sont piégés sur un piège (« trap » adsorbant). Les analytes (COV) sont ensuite transférés par thermo-desorption dans le chromatographe en phase gazeuse (GC).

R Rapport isotopique : Le rapport isotopique est une mesure définie pour deux isotopes d'un élément. Elle est donnée par le rapport de quantité r :

Dans le cas de deux isotopes dont un est radioactif, on verra le plus souvent :

Ainsi on verra couramment utilisée cette notation traduisant l'abondance entre deux isotopes, par exemple $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ pour le strontium, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ou $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ou $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ou encore $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ pour le plomb.

S Solvants chlorés : Parmi les solvants chlorés les plus souvent observés se trouvent les hydrocarbures halogénés perchloroéthylène (**PCE**), trichloroéthylène (**TCE**), dichloroéthylène (**DCE**), trichloroéthane (**TCA**), dichlorométhane (**DCM**), trichlorométhane (ou chloroforme - **TCM**), et tétrachlorométhane (ou tétrachlorure de carbone - **CCl₄**).

Spectromètre de masse : appareillage de mesures des isotopes

Standard Bracketing : méthode de correction des fractionnements de masse lors des mesures isotopiques, mesure consécutive du même rapport isotopique dans un standard, un échantillon un standard.

Système isotopique : on entend par système isotopique, un élément chimique et l'ensemble de ses isotopes exprimé sous la forme de rapports isotopiques. Ainsi le système isotopique plomb désigne le plomb et ses isotopes de masses 204, 206, 207 et 208 exprimés sous la forme $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

T TIMS : Spectrométrie de masse à thermo-ionisation (Thermo-Ionization Mass Spectrometry).

U Uma : unité de masse atomique : c'est la masse élémentaire de référence, définie comme le douzième de la masse de l'atome de carbone 12 (12 nucléons).

V Zone vadose : La Zone vadose ou zone non saturée (ZNS) du sol correspond à la partie du sol et/ou du sous-sol située entre l'interface atmosphère-pédosphère et la nappe phréatique.