



Les outils isotopiques dans la compréhension des cycles des nutriments (N, P), des sources et des transferts des métaux (Pb, Zn, Cu, Ni) dans l'environnement

A.M. Desaulty et E. Petelet-Giraud

Décembre 2018

Document final





Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2018, thème F « Nouveaux outils et connaissances pour optimiser les stratégies de surveillance ».

Auteur (s) :

Anne-Marie Desaulty BRGM am.desaulty@brgm.fr

Emmanuelle Petelet-Giraud BRGM e.petelet@brgm.fr

Vérification du document :

Nicolas Briant IFREMER nicolas.briant@ifremer.fr

Aymeric Dabrin IRSTEA aymeric.dabrin@irstea.fr

Les correspondants

AFB : Pierre-François STAUB, pierre-francois.staub@afbiodiversite.fr

BRGM : Jean-Philippe GHESTEM, jp.ghestem@brgm.fr

<u>Référence du document</u> : Desaulty A.M. et Petelet-Giraud E. (2018) - Les outils isotopiques dans la compréhension des cycles des nutriments (N, P), des sources et des transferts des métaux (Pb, Zn, Cu, Ni) dans l'environnement. Rapport final. - Rapport AQUAREF 2018 - 99 p

Droits d'usage :	Accès libre
Couverture géographique :	International
couver care scoslapinque :	international and a second s
Niveau géographique :	National
Niveau de lecture :	Professionnels experts
Niveau de lecture.	
Nature de la ressource ·	Document
	Document





Les outils isotopiques dans la comprehension des cycles des nutriments (N, P), des sources et des transferts des metaux (Pb, Zn, Cu, Ni) dans l'environnement

A.M. Desaulty et E. Petelet-Giraud

Resume

En lien avec la Directive Européenne Cadre sur l'eau, il est à la fois nécessaire de caractériser la qualité des masses d'eaux superficielles et souterraines et aussi de mettre en place des programmes de mesures pour atteindre des objectifs de qualité. Il apparait donc primordial de bien caractériser l'origine des contaminations pour mettre en place des programmes de mesures pertinents en agissant sur les meilleurs leviers.

Aujourd'hui les paramètres déclassants des masses d'eaux sont de nature diverse, il peut s'agir par exemple d'éléments minéraux, métalliques ou encore organiques. L'azote et le phosphore sont ainsi des paramètres minéraux courants de déclassements des masses d'eau à l'échelle nationale, alors que le plomb, le nickel, le cuivre et le zinc sont des éléments métalliques qui localement peuvent s'avérer problématiques.

Si l'examen des concentrations de ces éléments permet de se situer par rapport aux valeurs seuils de référence et de voir si les critères de bon état sont atteints, ils ne suffisent en aucun cas à déterminer l'origine de la contamination. En effet, pour ces 6 éléments des origines multiples sont connues outre les origines naturelles. L'azote et le phosphore ont deux origines, majoritairement agricole et par les rejets d'eaux usées. Les émissions de métaux dans l'environnement sont liées aux activités minières, industrielles mais aussi agricoles. Elles peuvent se faire dans l'atmosphère et retomber sous forme particulaire, ou bien se faire sous forme liquide via les rejets industriels directs, ou encore par lessivage de résidus/déchets stockés.

Le présent rapport présente un état des lieux des connaissances sur la caractérisation des signatures isotopiques des nitrates, phosphates, plomb, zinc, cuivre et nickel, selon leur source (origine) et la conservation ou non de cette signature lors du transfert dans l'environnement ou suite à des actions anthropiques. Ce travail permet ainsi de montrer dans quels cas l'utilisation des approches isotopiques peut s'avérer pertinente et ainsi aider à la gestion de la qualité des eaux. Le travail montre aussi les limites de certains outils (comme les isotopes des nitrates ou encore du cuivre) ou met en lumière l'insuffisance des connaissances afin de déterminer le réel potentiel d'autres (comme les isotopes des phosphates ou encore du nickel). De plus, il est évident que l'interprétation des données en terme de discrimination des sources de pollution doit reposer sur une expertise solide en terme de compréhension du fonctionnement des systèmes isotopiques considérés. D'autre part, il est aussi montré que le couplage de l'approche isotopique avec d'autres outils (e.g. co-traceurs des eaux usées de natures diverses, ...) ou le couplage de plusieurs outils isotopiques (e.g., isotopes des nitrates et du bore) représente une réelle plus-value dans la compréhension des sources, transformation et dynamique des systèmes au sens large. De la même facon, l'interprétation des données ne peut être de qualité que si le contexte du site d'étude est connu ainsi que les méthodes d'acquisition de ces données.

Les approches isotopiques, aussi pertinentes soient-elles, n'ont cependant pas vocation à être déployées de façon systématique dans les réseaux de surveillance régulière mis en place dans le cadre de la DCE. En effet une mesure ponctuelle ne pourra pas être interprétée correctement. Les approches isotopiques sont donc à réserver à des études approfondies sur des secteurs où des problématiques spécifiques ont été identifiées.

Mots clés (thématique et géographique) :

isotopes, nitrates, phosphates, plomb, cuivre, zinc, nickel, traçage, processus

ISOTOPIC TOOLS IN THE UNDERSTANDING OF THE NUTRIENT CYCLES (N, P), SOURCES AND TRANSFERS OF METALS (PB, Zn, Cu, Ni) in the environmement

A.M. Desaulty et E. Petelet-Giraud

ABSTRACTS

In connection with the European Water Framework Directive, it is necessary both to characterize the quality of surface water bodies and groundwater and also to implement programs of measures to achieve quality objectives. It therefore appears essential to clearly characterize the origin of contaminations in order to set up relevant measurement programs.

Today the declassing parameters of the water masses are of various nature, it may be mineral and metallic elements or organic molecules. Nitrogen and phosphorus are common mineral parameters for the decommissioning of water bodies at the national level, while lead, nickel, copper and zinc are metal elements that may be problematic at local scale.

If the concentration measurements of these elements allow to compare them to the threshold reference values and to see if the criteria of good state is reached, they are not sufficient to determine the origin of the contamination. Indeed, for these 6 elements, multiple origins are known besides the natural origins. Nitrogen and phosphorus have two origins, mostly agricultural and wastewater discharges. Emissions of metals in the environment are linked to mining, industrial and agricultural activities. They can be released in the atmosphere and fall in particulate form, or be in liquid form via direct industrial discharges, or by leaching of residues / waste stored.

This report presents a state of the art on the characterization of isotopic signatures of nitrates, phosphates, lead, zinc, copper and nickel, according to their source (origin) and the conservation or not of this signature during transfer in the environment or following anthropogenic actions. This work shows in which cases the use of isotopic approaches can be relevant and thus help the management of water quality. The work also shows the limitations of some isotopic tools (such as the isotopes of nitrates or copper) or highlights the lack of knowledge to determine the real potential of others (such as isotopes of phosphates or nickel). Moreover, it is obvious that the data interpretation in terms of discrimination of pollution sources must be based on a solid expertise in terms of understanding the functioning of the isotopic tools (e.g., various types of co-tracers from wastewater, ...) or the coupling of several isotopic tools (e.g., isotopes of nitrates and boron) represents a real added value in understanding the sources, transformation and dynamics of systems in the broad sense. In the same way, the data interpretation will be more relevant if the context of the study site is known as well as the methods of acquisition of these data.

Isotopic approaches, as relevant as they are, however, are not intended to be deployed systematically in the regular monitoring networks set up under the WFD. Indeed, a single isotopic value cannot be correctly interpreted. Isotope approaches should therefore be dedicated to in-depth studies on sectors where specific issues have been identified.

Key words (thematic and geographical area) :

isotopes, nitrates, phosphates, lead, copper, zinc, nickel, source tracing, process tracing



Document public



Document public

Les outils isotopiques dans la compréhension des cycles des nutriments (N, P), des sources et des transferts des métaux (Pb, Zn, Cu, Ni) dans l'environnement

Rapport final

BRGM/RP-68565-FR Décembre 2018

Étude réalisée dans le cadre des opérations de Service public BRGM-AFB

A.M. Desaulty, E. Petelet-Giraud,

Vérificateur :

Nom : W. Kloppmann

Fonction : Expert géochimie isotopique

W. Up

Date : 17/12/2018

Signature :

Approbateur :
Nom : H. Gaboriau
Fonction : Directeur des Laboratoires du BRGM Date :
Signature :

Le système de management de la qualité et de l'environnement est certifié par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.



Mots-clés : isotopes, nitrates, phosphates, plomb, cuivre, zinc, nickel, traçage, processus

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Desaulty A.M. et Petelet-Giraud E. (2018) – Les outils isotopiques dans la compréhension des cycles des nutriments (N, P), des sources et des transferts des métaux (Pb, Zn, Cu, Ni) dans l'environnement. Rapport final. BRGM/RP-68565-FR, 99 p., 43 ill., 1 ann.

© BRGM, 2018, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

In lien avec la Directive Européenne Cadre sur l'eau, il est à la fois nécessaire de caractériser la qualité des masses d'eaux superficielles et souterraines et aussi de mettre en place des programmes de mesures pour atteindre des objectifs de qualité. Il apparait donc primordial de bien caractériser l'origine des contaminations pour mettre en place des programmes de mesures pertinents en agissant sur les meilleurs leviers.

Aujourd'hui les paramètres déclassants des masses d'eaux sont de nature diverse, il peut s'agir par exemple d'éléments minéraux, métalliques ou encore organiques. L'azote et le phosphore sont ainsi des paramètres minéraux courants de déclassements des masses d'eau à l'échelle nationale, alors que le plomb, le nickel, le cuivre et le zinc sont des éléments métalliques qui localement peuvent s'avérer problématiques.

Si l'examen des concentrations de ces éléments permet de se situer par rapport aux valeurs seuils de référence et de voir si les critères de bon état sont atteints, ils ne suffisent en aucun cas à déterminer l'origine de la contamination. En effet, pour ces 6 éléments des origines multiples sont connues outre les origines naturelles. L'azote et le phosphore ont deux origines, majoritairement agricole et par les rejets d'eaux usées. Les émissions de métaux dans l'environnement sont liées aux activités minières, industrielles mais aussi agricoles. Elles peuvent se faire dans l'atmosphère et retomber sous forme particulaire, ou bien se faire sous forme liquide via les rejets industriels directs, ou encore par lessivage de résidus/déchets stockés.

Le présent rapport présente un état des lieux des connaissances sur la caractérisation des signatures isotopiques des nitrates, phosphates, plomb, zinc, cuivre et nickel, selon leur source (origine) et la conservation ou non de cette signature lors du transfert dans l'environnement ou suite à des actions anthropiques. Ce travail permet ainsi de montrer dans quels cas l'utilisation des approches isotopiques peut s'avérer pertinente et ainsi aider à la gestion de la qualité des eaux. Le travail montre aussi les limites de certains outils (comme les isotopes des nitrates ou encore du cuivre) ou l'insuffisance des connaissances (comme les isotopes des phosphates ou encore du nickel) afin de déterminer leur réel potentiel. De plus, il est évident que l'interprétation des données en terme de discrimination des sources de pollution doit reposer sur une expertise solide en terme de compréhension du fonctionnement des systèmes isotopiques considérés. D'autre part, il est aussi montré que le couplage de l'approche isotopique avec d'autres outils (e.g. co-traceurs des eaux usées de natures diverses, ...) ou le couplage de plusieurs outils isotopiques (e.g., isotopes des nitrates et du bore) représente une réelle plus-value dans la compréhension des sources, transformation et dynamique des hydrosystèmes au sens large. De la même façon, l'interprétation des données ne peut être de qualité que si le contexte du site d'étude est connu ainsi que les méthodes d'acquisition de ces données.

Les approches isotopiques, aussi pertinentes soient-elles, n'ont cependant pas vocation à être déployées de façon systématique dans les réseaux de surveillance régulière mis en place dans le cadre de la DCE. En effet une mesure ponctuelle ne pourra pas être interprétée correctement. Les approches isotopiques sont donc à réserver à des études approfondies sur des secteurs où des problématiques spécifiques ont été identifiées.

Sommaire

1	La notion d'isotope19				
2	Le	es outils i	sotopiques dans la compréhension du cycle de l'azote (N)	21	
	2.1	LE CYCL	E DE L'AZOTE	21	
	 2.2 ISOTOPES DE L'AZOTE (¹⁵N, ¹⁴N) ET DE L'OXYGENE (¹⁸O, ¹⁶O) DES NITRATES (NO₂) 				
		2.2.1	Notations (δ), facteurs de fractionnement (α) et d'enrichissement (ϵ) isotopiques	23	
		2.2.2	Méthodes analytiques	24	
		2.2.3	Signatures isotopiques des principales sources d'azote dans l'environneme	ent 25	
		2.2.4	Principaux processus de transformation de l'azote modifiant les compositio isotopiques	ns 27	
		2.2.5	Comment distinguer les mélanges de sources, les effets du recyclage de l'azote et la dénitrification ?	31	
	2.3	LES AUT L'ENVIR(RES TRACEURS, CO-MIGRANTS DES NITRATES DANS DNNEMENT	36	
		2.3.2			
		2.3.3	Les marqueurs microbiologiques.	39	
		2.3.4	Les molécules pharmaceutiques (humain/vétérinaire) et autres traceurs de eaux usées	s 39	
		2.3.5	La notion de temps	42	
	2.4	LES ISO	TOPES DES PHOSPHATES	47	
3	Le (P	es isotope b, Zn, Cu	es des métaux pour le traçage des sources et des transferts des métau , Ni) dans l'environnement	x 49	
	3.1	INTROD	JCTION	49	
	3.2	METHOD	DES	50	
	3.3	LES OUT 3.3.1	ILS DE LA GEOCHIMIE ISOTOPIQUE DES METAUX Le Système isotopique du plomb (Pb)	50 50	
		3.3.2	Le système isotopique du zinc (Zn)	53	
		3.3.3	Le système isotopique du cuivre (Cu)	60	
		3.3.4	Le système isotopique du nickel (Ni)	65	
4	Bi	ilan et rec	ommandations	73	

5	Bibliographie	77	
---	---------------	----	--

Liste des illustrations

Illustration 1: Extrait de la carte des nucléides de l'hydrogène à l'oxygène. Les isotopes d'un même élément sont sur une même ligne. Seuls les isotopes sur fond noir sont stables.19
Illustration 2 : Principaux processus décrivant le cycle de l'azote. (1) fixation de l'azote ; (2) réduction dissimilatoire des nitrites/nitrates en ammonium – DNRA ; (3) oxydation de l'ammoniac (NH ₃) en nitrites (NO ₂) – nitritation ; (4) oxydation de nitrites en nitrates ; (5) réduction de nitrates en nitrites ; (6) dénitrification ; (7) anammox : oxydation anaérobie de l'ammonium (NH ₄) par les nitrites (NO ₂) et pour former N ₂ . (Stein et Klotz, 2016)
Illustration 3 : Valeurs types de δ^{15} N et δ^{18} O de nitrates issus de diverses sources d'azote. Les deux flèches indiquent les pentes typiques attendues pour les données résultant d'un processus de dénitrification des nitrates avec dans cet exemple une valeure initiale de δ^{15} N = + 6 ‰ et δ^{18} O = -9 ‰ . Les domaines des valeurs de δ^{18} O-NO ₃ produites par nitrification de l'ammonium et des matières organiques sont désignées par «Nitrification». D'après Kendall et al., 2007
Illustration 4: Boîte à moustaches de signatures δ ¹⁵ N et δ ¹⁸ O de NO ₃ provenant de diverses sources et processus. Les boîtes à moustaches illustrent les 25 ^e , 50 ^e et 75 ^e percentiles; les moustaches indiquent les 10 ^{ème} et 90 ^{ème} percentiles. D'après Bronders et al. (2012) adapté de Xue (2009)
Illustration 5: Schéma simplifié du devenir de la fertilisation azotée avec les principaux processus de transformation se traduisant par des fractionnements isotopiques de l'azote28
Illustration 6: Evolution de la signature δ¹⁵N de l'ammonium lors de la transformation de l'ammonium (perte) par volatilisation et nitrification. Les deux processus conduisent à une augmentation du δ¹⁵N. Clark, 2015
Illustration 7 : Evolution de la signature isotopipique δ ¹⁵ N-NO ₃ au fur et à mesure de la baisse des teneurs en nitrates selon un processus de dénitrification ou de dilution (Clark, 2015). 30
Illustration 8 : Evolution théorique des signatures δ ¹⁵ N et δ ¹⁸ O des nitrates résiduels lors de la dénitrification. Les signatures isotopiques augmentent conjointement au fur et à mesure que la quatité de nitrates résiduels baisse (Clark and Fritz, 1997)30
Illustration 9 : Exemple de détermination des facteurs d'enrichissement isotopique pour N et O en suivant la dénitrification selon un processus de Rayleigh. La fraction de nitrate résiduel (f) correspond à f = [NO ₃] _{mesuré} / [NO ₃] _{initial} . Clark and Fritz (1997) 31
Illustration 10 : Les courbes sur un graphique de δ^{15} N-NO ₃ en fonction de la teneur en NO ₃ (µmol/L) (a) résultant du mélange de deux sources de nitrate avec des concentrations et de compositions isotopiques différentes peuvent être distinguées des courbes résultant de la dénitrification avec deux fractionnements différents en traçant δ^{15} N-NO ₃ en fonction de ln[NO ₃] (b), où différents fractionnements par dénitrification donnent des lignes droites tandis que le mélange donne une courbe, et en traçant δ^{15} N-NO ₃ en fonction de 1/NO ₃ (c) où différents fractionnements par dénitrification donnent des courbes alors que le mélange se matérialise par une droite. D'après Mariotti et al. (1988)
Illustration 11: Evolutions théoriques des isotopes stables du carbone, de l'azote et du soufre au cours de la dénitrification autotrophe et hétérotrophe, démontrant comment le croisement de traceurs isotopiques des réactifs (NO ₃ - et Carbone Inorganique

- Illustration 12 : Gamme de variation des isotopes du bore (δ¹¹B) compilée par Widory et al. (2013). Les losanges noirs correspondent aux données de l'étude de Widory et al. (2013). A noter les deux données d'engrais de synthèse supérieures à la gamme issue de la littérature pouvent marquer une origine différente du bore utilisé dans ce type d'engrais.

- Illustration 26 : (a) Synthèse des données de la littérature concernant les compositions isotopiques de Zn en solution dans les rivières peu impactées ([Zn]_{dissous} ≤ 2 µg/L) en fonction de leur concentration en Zn (Chen et al., 2014, 2008; Desaulty et al., 2013; Little et al., 2014). La valeur du BSE (pour Bulk Silicate Earth) établie par Chen et al. (2013) est indiquée par une ligne orange en pointillés : 0.28 ± 0.05 ‰ (2σ).(b) Répartition des compositions isotopiques de Zn en solution dans les rivières peu impactées. .55

Illustration 33 : Synthèse des données de la Littérature concernant les compositions isotopiques en Cu des rivières peu impactées en Cu ([Cu]_{dissous} \leq 3 µg/L)(Guinoiseau et al., 2018; Petit et al., 2013; Vance et al., 2008). Les symboles pleins et vides représentent respectivement les données pour le Cu dissous dans les rivières et le Cu dans la phase particulaire (MES et sédiments). Pour chaque jeu de données, la concentration en Cu est indiquée pour la phase dissoute ([Cu]_D) et la phase particulaire ([Cu]_P). La composition isotopique moyenne pour les grands fleuves mesurée par Vance et al. (2008) est indiquée par une ligne bleue en pointillés : +0.68 ± 0.35 ‰ (1 σ). La valeur du BSE (pour Bulk Silicate Earth) établie par Savage et al. (2015) est indiquée par une ligne orange en pointillés : 0.07 ± 0.10 ‰ (2 σ).

Liste des annexes

Les isotopes des nitrates, phosphates, Pb, Zn, Cu et Ni : traçage des sources et processus dans l'environnement

1 La notion d'isotope

Les éléments chimiques qui constituent la matière ont tous la même structure : l'atome est constitué d'un noyau composé de protons (chargés positivement) et de neutrons (électriquement neutres). Les électrons (chargées négativement) gravitent autour du noyau. Chaque atome se distingue donc par son nombre de protons, également appelé numéro atomique (Z), le nombre de neutrons (N) et le nombre de nucléons (protons + neutrons), noté A.

Un élément chimique correspond à l'ensemble des atomes de même numéro atomique Z. Le nombre de protons est, en règle générale, égal au nombre d'électrons, ce qui assure la neutralité de l'atome, la perte ou le gain d'électrons donnant naissance à des ions positifs ou négatifs. L'ensemble des atomes dont le noyau possède le même couple (Z, A) est appelé un nucléide;

 ${}^{A}_{Z}E$, avec E : élément chimique ; A : masse atomique (protons + neutrons) ; et Z : numéro atomique (nombre de protons).

Le mot isotope vient du grec et signifie "qui occupe la même place", ce qui fait référence à la classification de Mendeleïev car pour un même élément chimique, il peut exister différents nucléides. 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 (Illustration 1). On différencie les isotopes d'un élément E par la notation ^AE avec par exemple, le noyau de l'atome d'hydrogène (H) 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 (aussi appelé Deuterium) et ³H (appelé Tritium).



Illustration 1: Extrait de la carte des nucléides de l'hydrogène à l'oxygène. Les isotopes d'un même élément sont sur une même ligne. Seuls les isotopes sur fond noir sont stables.

Les propriétés des atomes étant essentiellement régies par leurs cortèges électroniques, les isotopes d'un même élément chimique ont les mêmes propriétés physiques et chimiques. La différence de masse entre isotopes, parce qu'elle affecte l'énergie cinétique des atomes et des molécules, entraîne cependant de légères différences de propriétés. Le fractionnement isotopique (noté α) modifie la composition isotopique d'un élément dans un composé par le passage de ce composé d'un état physique ou d'une composition chimique à un autre. On distingue trois types de fractionnement liés à la masse de l'atome, à savoir *thermodynamique* (dans des systèmes à l'équilibre physique ou chimique), *cinétique* (dans les réactions (bio) chimiques à sens unique) et le *fractionnement au cours du transport par diffusion*. La compréhension et l'estimation précises du fractionnement isotopique permet de déterminer l'origine des constituants et de reconstituer les phénomènes physiques, chimiques et biologiques ayant affecté la répartition isotopique.

La composition isotopique (δ , exprimé en ‰) d'un élément chimique est exprimée en rapports d'abondance (R) entre deux isotopes d'un même élément, relativement à un standard.

$$\delta (\%_0) = \left[\binom{R_{\acute{e}chantillon}}{R_{standard}} - 1 \right] * 1000 \text{ avec } R = \left(\frac{[isotope \ lourd]}{[isotope \ l\acute{e}ger]} \right)$$

La composition isotopique (δ) d'un élément chimique peut être comparée à une empreinte digitale, permettant, au-delà de la mesure de concentration de cet élément, d'en caractériser la source (origine) et/ou tracer son comportement dans l'environnement (changement redox, adsorption-désorption, dénitrification ...).

2 Les outils isotopiques dans la compréhension du cycle de l'azote (N)

2.1 LE CYCLE DE L'AZOTE

L'azote est le quatrième élément le plus abondant de la biomasse cellulaire et constitue la majeure partie de l'atmosphère terrestre. L'échange entre le diazote (N₂) atmosphérique et l'« azote réactif » (composés azotés qui soutiennent ou sont des produits du métabolisme et de la croissance cellulaire) sont très majoritairement contrôlés par les activités biologiques et notamment microbiennes. Le cycle de l'azote est déterminé par la fixation réductrice du N₂ et par des enzymes qui facilitent les réactions produisant de l'azote. Néanmoins, les réactions abiotiques sont également importantes. L'avènement du procédé Haber-Bosch (synthèse de l'ammoniac (NH₃) par hydrogénation du diazote (N₂) gazeux atmosphérique) en 1909, a notamment conduit à la fabrication des engrais azotés synthétiques, qui, s'ils ont permis d'augmenter considérablement la productivité des cultures, ont aussi entraîné une dégradation de l'environnement sans précédent par un excès d'apport en azote.

La compréhension actuelle du cycle de l'azote comprend cinq flux de transformation de l'azote (Stein et Klotz, 2016 ; Illustration 2):

- l'ammonification, qui comprend la fixation de l'azote (N₂, réaction 1), et la réduction dissimilatoire des nitrites/nitrates en ammonium (DNRA, NO₃⁻→NO₂⁻→NH₄⁺; aussi appelé « ammonification nitrate/nitrite » réaction 2);
- la *nitrification*: transforme les produits de la fixation de l'azote (ammonium NH₄⁺, et ammoniac NH₃) par oxydation en nitrites (NO₂) (aussi appelé 'nitritation', réaction 3), et l'oxydation de nitrites (NO₂) en nitrate (NO₃) (aussi appelé 'nitratation', réaction 4);
- la *dénitrification*, réduction des nitrates (NO₃) en formes gazeuses de l'azote, (réaction 6);
- l'anammox : abréviation de « anaerobic ammonium oxidation », c'est-à-dire l'oxydation anaérobie de l'ammonium (NH₄) par les nitrites (NO₂) et pour former N₂ via les intermédiaires NO et hydrazine (N₂H₄), réaction 7;
- l'*interconversion* nitrites-nitrates : oxydation de nitrites en nitrates (réaction 4) et réduction de nitrates en nitrites (réaction 5).

Les processus généraux de la **minéralisation de la matière organique** et de l'**assimilation** par la vie cellulaire complètent le cycle de l'azote réactif dans la biosphère (Illustration 2).

Dans la plupart des écosystèmes, la demande en azote dépasse de loin la fixation naturelle de N_2 de sorte que les écosystèmes sont généralement limités en N. Les apports supplémentaires d'azote organique aux cultures par des déjections animales ainsi que l'invention du procédé Haber-Bosch a permis d'y remédier. L'utilisation massive et croissante d'engrais azotés synthétiques au milieu du siècle dernier a stimulé la production agricole mondiale. Cependant, l'utilisation et la surutilisation d'engrais azotés, synthétiques ou organiques, ont également induits des effets néfastes sur les environnements terrestres et aquatiques (eutrophisation, acidification par oxydation du NH₄ en NO₃), sur le climat avec l'augmentation des émissions de N₂O, mais aussi sur la santé humaine (excès de NO₃ dans les eaux, ou encore la production de particules fines PM_{2.5}), voir par exemple Galloway et al. (2003).



Illustration 2 : Principaux processus décrivant le cycle de l'azote. (1) fixation de l'azote ; (2) réduction dissimilatoire des nitrites/nitrates en ammonium – DNRA ; (3) oxydation de l'ammoniac (NH₃) en nitrites (NO₂) – nitritation ; (4) oxydation de nitrites en nitrates ; (5) réduction de nitrates en nitrites ; (6) dénitrification ; (7) anammox : oxydation anaérobie de l'ammonium (NH₄) par les nitrites (NO₂) et pour former N₂. (Stein et Klotz, 2016).

Les teneurs élevées en nitrates dans les eaux ont été et restent encore une des principales causes de dégradation de la qualité des masses d'eaux. Ils constituent ainsi un des obstacles majeurs au retour au bon état qualitatif visé par la Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE, 2000) et de sa Directive fille sur les eaux souterraines (2006). Depuis la mise en place de la Directive Nitrates en 1991 avec l'objectif d'améliorer les pratiques agricoles afin de limiter les flux en azote vers les écosystèmes, des efforts considérables ont été entrepris avec pour résultat une amélioration globale de la situation depuis le milieu des années 2000, avec une stabilisation, voire une régression des teneurs en nitrates dans les masses d'eau souterraines. Cependant, malgré ces efforts, certains secteurs, bassins ou encore captages présentent encore une augmentation des teneurs en nitrates. C'est dans ce contexte que s'est développée l'approche isotopique sur les nitrates afin de mieux déterminer leur origine et comportement dans les milieux.

2.2 ISOTOPES DE L'AZOTE (¹⁵N, ¹⁴N) ET DE L'OXYGENE (¹⁸O, ¹⁶O) DES NITRATES (NO₃)

L'azote (N) a deux isotopes stables, le plus abondant ¹⁴N (99.63%) et l'isotope rare et « lourd » ¹⁵N (0.37%). Les abondances naturelles des isotopes stables de l'azote dans un composé donné, définissent la composition isotopique en azote de ce composé (δ^{15} N). Chaque processus au sein du cycle de l'azote a une préférence, plus ou moins marquée, pour le ¹⁴N ou le ¹⁵N (fractionnement isotopique). Ainsi, la mesure de la composition isotopique δ^{15} N a été identifiée

comme un puissant outil pour la compréhension des processus et l'identification des sources d'azote (Heaton, 1986). Ici, nous nous focaliserons uniquement sur les nitrates (NO₃), principal composé azoté à l'origine de la dégradation des masses d'eau souterraines et de surface.

La mise au point de pratiques de gestion efficaces pour préserver la qualité de l'eau, et de plans gestion / remédiation pour les bassins déjà pollués, nécessite l'identification des sources effectives d'azote et la compréhension des processus affectant les concentrations locales de nitrates. En particulier, une meilleure compréhension des circuits hydrologiques et des sources de solutés est nécessaire pour déterminer l'impact potentiel des contaminants sur les ressources en eau. Kendall et al. (2007) pointent la complexité de déterminer la relation entre (1) les concentrations en nitrates dans les eaux souterraines et de surface, et (2) la quantité de nitrates apportée par telle ou telle source particulière :

- Différentes sources de contaminations peuvent avoir des compositions isotopiques qui se superposent,
- Les sources peuvent avoir des compositions isotopiques qui varient dans l'espace et avec le temps,
- Les processus induisant des fractionnements isotopiques peuvent ainsi rendre illisibles les signatures initiales des sources.

Le diagnostic isotopique des pollutions nitratées a débuté par l'étude des isotopes de l'azote des nitrates (δ^{15} N-NO₃; Heaton, 1986), cette approche a ensuite été complétée dans les années 90 par l'étude des isotopes de l'oxygène des nitrates (δ^{18} O-NO₃; e.g. Kendall, 1998). Les approches de forensie environnementale concernant les sources d'azote continuent à évoluer et, à l'heure actuelle, les approches multi-isotopiques et multi-traceurs chimiques se développent (cf. § 2.3).

2.2.1 Notations (δ), facteurs de fractionnement (α) et d'enrichissement (ϵ) isotopiques

La composition isotopique en azote des nitrates est donnée en notation delta (voir chapitre 1), définie comme la déviation relative du rapport isotopique ($^{15}N/^{14}N$) de l'échantillon relatif à celui du standard de référence (azote atmosphérique : $^{15}N/^{14}N_{ATM} = 3,613.10^{-3}$). Le $\delta^{15}N$ est exprimé en pour mille (‰) :

$$\delta^{15}N(\%_0) = \left[\left(\left(\frac{1^5N}{1^4N} \right)_{\acute{e}chantillon} / \left(\frac{1^5N}{1^4N} \right)_{standard} \right) - 1 \right] * 1000$$

De même, la composition isotopique en oxygène des nitrates est définie comme la déviation relative du rapport isotopique (¹⁸O/¹⁶O) de l'échantillon par rapport à celui du standard de référence (V-SMOW - Vienna Standard Mean Ocean Water : ¹⁸O/¹⁶O_{V-SMOW} = 2.0052.10⁻³). Le δ^{18} O est exprimé en pour mille (‰) :

$$\delta^{18}O(\%_{0}) = \left[\left(\left(\frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{\acute{e}chantillon} / \left(\frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{standard} \right) - 1 \right] * 1000$$

Plusieurs processus sont à l'origine de la modification des compositions isotopiques de l'azote et de l'oxygène des nitrates. Par exemple, la dénitrification est un processus fractionnant qui va induire une modification de la répartition des isotopes lourds et légers dans les nitrates résiduels et l'azote gazeux produit : les liaisons avec les isotopes légers sont plus « fragiles » ce qui va conduire à un enrichissement en isotopes lourds de l'azote des nitrates résiduels et un enrichissement en isotopes légers de l'azote gazeux produit par dénitrification.

Ce processus suit un modèle de distillation de Rayleigh, que l'on peut définir ainsi : le rapport isotopique R ($^{15}N/^{14}N$) d'un réservoir de nitrates qui diminue suite à la production de N₂ par dénitrification, est fonction de :

- son rapport isotopique initial (R₀: ¹⁵N/¹⁴N avant que la dénitrification ne commence),
- la fraction résiduelle de ce réservoir (f) : quantité de nitrates restant par rapport à la quantité initiale
- du facteur de fractionnement isotopique de la réaction de dénitrification (α) :

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

Cette équation peut être simplifiée en introduisant le facteur d'enrichissement isotopique (ϵ), qui peut s'écrire : $\epsilon = (\alpha - 1) \cdot 10^3$, et devient alors :

$$\delta - \delta_0 = \varepsilon \ln \frac{C}{C_0}$$

Avec δ : composition isotopique du nitrate résiduel ; δ_0 : composition isotopique du nitrate initial (i.e. avant dénitrification) ; C : concentration du nitrate mesuré ; C₀ : concentration initiale du nitrate ; ϵ : facteur d'enrichissement isotopique.

Les processus liés au cycle biogéochimique de l'azote et qui font varier les signatures isotopiques par fractionnement isotopique seront abordés dans les paragraphes suivants.

2.2.2 Méthodes analytiques

Les isotopes de l'azote ($\delta^{15}N$) et les isotopes de l'oxygène ($\delta^{18}O$) sur les nitrates sont analysés par spectrométrie de masse à source gazeuse et à flux continu (CF-IRMS). Il existe plusieurs méthodes de préparation des échantillons en amont des analyses isotopiques, très brièvement décrites ci-dessous.

La méthode du nitrate d'argent : Les eaux filtrées sont purifiées chimiquement par plusieurs étapes de passage sur des colonnes échangeuses d'ions (cationique et anionique). Les nitrates sont récupérés sous forme de HNO₃ par élution à l'HCl. L'éluat est converti en AgNO₃ par ajout d'oxyde d'argent (Ag₂O) : HCl + HNO₃ + Ag₂O => AgCl_(s) + AgNO₃ + H₂O. Le filtrat contenant les nitrates, une fois débarrassé des autres composés oxygénés par ajout de BaCl₂, est lyophilisé pour obtenir du AgNO₃ sous forme solide (d'après Chang et al., 1999; Silva et al., 2000). Le précipité AgNO₃ solide est ensuite pesé dans des capsules d'argent. Les capsules sont insérées une à une dans un four composé d'un réacteur de carbone vitreux chauffé à 1450°C. Les gaz N₂ et CO issus de la combustion à haute température sont entrainés par un flux d'hélium vers une colonne chromatographique permettant de séparer les pics de gaz avant leur introduction dans la source du spectromètre de masse afin de déterminer les rapports isotopiques δ^{18} O et δ^{15} N des nitrates.

La méthode de dénitrification bactérienne : développée par Sigman et al., 2001, Casciotti et al., 2002. Elle permet la détermination simultanée de $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ sur du N₂O résultant de la dénitrification du NO₃⁻ par des bactéries. Cette méthode nécessite d'entretenir au laboratoire la souche bactérienne dédiée.

La méthode de réduction au cadmium : développée par McIlvin et Altabet, 2005; Ryabenko et al., 2009. Le NO₃ est converti en NO₂ par réduction au cadmium spongieux, puis en oxyde nitreux (N₂O) en utilisant de l'azide de sodium dans un tampon d'acide acétique. Les analyses sont réalisées sur le N₂O produit.

S'il n'existe pas de référentiel COFRAC pour les analyses isotopiques des nitrates, des comparaisons entre laboratoires sont faites et les rapports isotopiques des échantillons sont déterminés à partir d'une calibration basée sur des standards internationaux par exemple : USGS-32 (KNO₃), USGS-34 (KNO₃), USGS-35 (NaNO₃) ; IAEA-NO-3 (KNO₃). Les précisions analytiques obtenues suivant les différentes méthodes restent inférieures à ±1‰ pour δ^{15} N et δ^{18} O.

2.2.3 Signatures isotopiques des principales sources d'azote dans l'environnement

Les nitrates atmosphériques ont des compositions isotopiques très variables avec δ^{15} N-NO₃ compris entre -15 et +15 ‰, et δ^{18} O-NO₃ allant de +23 à +100 ‰ (Kendall et al., 2007). Les sources atmosphériques de nitrates peuvent être négligées dans les environnements contaminés, ainsi les raisons de ces variations isotopiques ne seront pas discutées ici.

a) Les engrais synthétiques

Les engrais synthétiques, aussi appelés engrais minéraux (NPK, ammo-nitrates, etc.), sont fabriqués par procédés industriels à partir de l'azote atmosphérique dont la signature isotopique est $\delta^{15}N = 0$ ‰. Ainsi les signatures isotopiques de l'azote de ces fertilisants de synthèse sont également proches de $\delta^{15}N \sim 0$ ‰, variant généralement entre -4 à +4 ‰, avec des valeurs extrêmes de -8 et +7 ‰. Les engrais nitratés ont généralement des valeurs de $\delta^{15}N$ supérieures à celles des engrais à base d'ammonium.

L'oxygène des engrais nitratés étant principalement dérivé de l'O₂ atmosphérique (δ^{18} O ~ +23,5 ‰), ces engrais ont des valeurs de δ^{18} O allant de +17 à +25 ‰. Les nitrates issus de la nitrification des engrais à base d'ammonium ont des valeurs de δ^{18} O plus basses, généralement comprises entre -5 et +15 ‰. Cette plage de valeurs de δ^{18} O (domaine «engrais à base de NH₄⁺» de la Illustration 3) se superpose avec la plage de δ^{18} O normalement observée pour les nitrates d'origine microbienne dans les sols bien oxygénés.

b) Les engrais organiques

L'azote contenu dans les déjections animales se présente principalement sous forme d'urée qui est hydrolysée en NH₃ et convertie en NO₃ dans le sol :

$$CO(NH_2)_2 \rightarrow NH_3 \xrightarrow{\uparrow NH_3gas} NH_4^+ \rightarrow NO_3^-$$

L'hydrolyse de l'urée provoque une élévation temporaire du pH, ce qui favorise la formation d'ammoniac (NH₃), volatil et donc facilement perdu vers l'atmosphère. Le fractionnement cinétique associé à cette hydrolyse et le fractionnement à l'équilibre entre l'ammoniac (NH₃) et l'ammonium (NH₄⁺) en solution entraînent un fort appauvrissement en ¹⁵N du NH₃ volatilisé, laissant le NH₄⁺ résiduel fortement enrichi en ¹⁵N. La majeure partie de ce NH₄⁺ est ensuite oxydée en NO₃ également enrichi en ¹⁵N (Heaton, 1986).

Ainsi, suivant ces processus, les engrais organiques (lisiers, fumiers...), présentent généralement des valeurs de $\delta^{15}N$ plus élevées et une gamme de compositions isotopiques beaucoup plus large que les engrais minéraux. Des valeurs supérieures à 30 ‰ ont été mesurées localement, à rattacher à des conditions environnementales influençant la volatilisation de l'ammoniac, déterminant ainsi les degrés d'enrichissement en ¹⁵N des nitrates formés.



Illustration 3 : Valeurs types de δ^{15} N et δ^{18} O de nitrates issus de diverses sources d'azote. Les deux flèches indiquent les pentes typiques attendues pour les données résultant d'un processus de dénitrification des nitrates avec dans cet exemple une valeure initiale de δ^{15} N = + 6 ‰ et δ^{18} O = -9 ‰ . Les domaines des valeurs de δ^{18} O-NO₃ produites par nitrification de l'ammonium et des matières organiques sont désignées par «Nitrification». D'après Kendall et al., 2007.

c) Les eaux usées

Les rejets d'eaux usées domestiques (fuites de fosses septiques ou rejets de stations d'épuration) ont des signatures isotopiques en δ^{15} N et δ^{18} O des nitrates similaires aux engrais organiques. Il est donc impossible de distinguer isotopiquement (sur la base des seuls isotopes N et O des NO₃) les nitrates dérivés de déchets humains et d'animaux (Illustration 4, sewage/manure).

Cependant, avec une approche multi-isotopique et/ou multi-traceurs, certaines études récentes montrent qu'il est possible de distinguer les déchets de différentes sources animales (e.g. Widory et al., 2013), cela est discuté plus loin.

d) L'azote du sol

La plupart de l'azote du sol est présent sous forme organique et n'est pas directement disponible pour les plantes. L'azote inorganique dissous, principalement sous forme de nitrates (NO₃) représente environ 1% de l'azote des sols. La signature isotopique en azote des nitrates du sol peut varier entre δ^{15} N-NO₃ = -10 et +15 ‰, la majorité des valeurs sont cependant dans la gamme δ^{15} N-NO₃ = +2 à +5 ‰ (Kendall, 1998 ; Illustration 4). La signature δ^{15} N et δ^{18} O des nitrates des sols en pourra, selon le contexte d'utilisation des sols, représenter des conditions naturelles ou traduire les activités anthropiques. Ainsi, en général, les nitrates des sols dérivés des engrais synthétiques auront des signatures moyennes δ^{15} N-NO₃ = 4.7 ± 5.4 ‰, alors que les nitrates des sols dérivés des engrais organiques auront des signatures moyennes δ^{15} N-NO₃ = 14.0 ± 8.8 ‰. Si ces signatures peuvent être distinguées isotopiquement, elles recoupent toutes les deux les signatures δ^{15} N-NO₃ des sols naturels (Illustration 3). Les Illustration 3 et 4 montrent par ailleurs que les δ^{18} O des nitrates semblent permettre de distinguer les apports de nitrates des engrais minéraux nitratés, ceci est discuté en détail par la suite. De plus, compte tenu de la variabilité des signatures isotopiques δ^{15} N des sources de nitrates, les valeurs moyennes obtenues sur un site ne peuvent pas être automatiquement appliquées à un autre site.



Illustration 4: Boîte à moustaches de signatures δ¹⁵N et δ¹⁸O de NO₃ provenant de diverses sources et processus. Les boîtes à moustaches illustrent les 25^e, 50^e et 75^e percentiles; les moustaches indiquent les 10^{ème} et 90^{ème} percentiles. D'après Bronders et al. (2012) adapté de Xue (2009).

L'Illustration 4 synthétise les gammes de variations isotopiques en N et O des nitrates de la littérature pour les différentes sources de nitrates et dans les eaux de surface et souterraines naturelles et contaminées par des nitrates anthropiques.

2.2.4 Principaux processus de transformation de l'azote modifiant les compositions isotopiques

Pour que les signatures isotopiques soient des traceurs efficaces des différentes sources d'azote dans les masses d'eau, il est nécessaire de comprendre comment et dans quelle mesure les étapes du cycle biogéochimique de l'azote affectent les signatures isotopiques des différents composés inorganiques de l'azote. Les signatures isotopiques des nitrates dissous dans l'eau ne sont pas nécessairement un indicateur simple et directe des sources des nitrates. Les transformations secondaires de ces sources dans les différentes étapes du cycle de l'azote engendrent, comme détaillé ci-après, des changements de ces signatures. Il est donc primordial de comprendre et, si possible, quantifier ces processus pour remonter aux signatures initiales des sources et ainsi les identifier.

Les principales réactions par voie biologique du cycle de l'azote contrôlant les dynamiques de l'azote dans les écosystèmes sont : la fixation, l'assimilation, la minéralisation, la nitrification et la dénitrification. Ces réactions produisent généralement une augmentation du $\delta^{15}N$ du substrat résiduel par enrichissement en isotopes lourds (^{15}N) et un enrichissement en isotopes légers (^{14}N) du produit de la réaction, se traduisant par un $\delta^{15}N$ de valeur plus faible. Une revue exhaustive de la littérature sur les fractionnements isotopiques de l'azote a été publiée par Denk et al., (2017).

La **volatilisation**, processus de transformation de l'ammonium (NH₄) en ammoniac dissous (NH₃ _{aq}) puis gazeux (NH_{3 g}) émis vers l'atmosphère (Illustration 5), est un processus induisant un

fractionnement très important de l'ordre de 20 ‰ ($\epsilon^{15}N_{NH4-NH3(g)} \sim 20$ ‰), dépendant notamment des conditions de pH, température, humidité. La volatilisation favorise le départ vers la phase gazeuse des isotopes légers, si bien que l'ammonium résiduel est enrichi en ¹⁵N (isotope lourd) et voit donc son $\delta^{15}N$ augmenter. La volatilisation peut notamment se produire lors de l'épandage de fumiers, aboutissant à un NH₄ avec des $\delta^{15}N > 20$ ‰. Il a par ailleurs été montré une augmentation de 2-3 ‰ des signatures en $\delta^{15}N$ des nitrates produits dans les eaux souterraines sous des sols où les fertilisants organiques ont été soumis à la volatilisation (Kendall, 2007 et références incluses).



Illustration 5: Schéma simplifié du devenir de la fertilisation azotée avec les principaux processus de transformation se traduisant par des fractionnements isotopiques de l'azote.

La *nitrification*, production de nitrates en deux étapes à partir de l'ammonium (Illustration 5), est aussi un processus très fractionnant pour l'azote avec une valeur de $\varepsilon^{15}N_{NH4-NO3} \sim 30 \%$ (Kendall and Aravena, 2000). L'oxydation de l'ammonium en nitrate favorise le ¹⁴N dans les nitrates produits, l'ammonium résiduel étant enrichi en ¹⁵N (Illustration 6). Ainsi, les nitrates initialement produits devraient avoir une valeur de $\delta^{15}N-NO_3$ diminuée de l'ordre de 30 ‰ par rapport à la valeur $\delta^{15}N-NH_4$, cependant le $\delta^{15}N-NO_3$ et le $\delta^{15}N-NH_4$ vont tous deux augmenter au fur et à mesure que le NH₄ est oxydé en NO₃, et donc une valeur de $\delta^{15}N-NO_3$ évoluant vers celle du $\delta^{15}N-NH_4$ initial.

Lors de la nitrification les sources d'azote et d'oxygène ne sont pas liées, l'azote provenant du NH₄ (et/ou NO₂) et l'oxygène du O₂ de l'air et de H₂O. Ainsi, sur les trois atomes d'oxygène associés à l'azote pour former NO₃, deux sont dérivés de l'eau locale (dont la signature δ^{18} O-H₂O varie suivant la localisation, gamme pouvant aller de -25 à +4 ‰) et un de l'O₂ de l'air (δ^{18} O_{O2} ~ 23 ‰) :

$$\delta^{18}O_{NO_3} = \frac{2}{3} \left(\delta^{18}O_{H2O} \right) + \frac{1}{3} \left(\delta^{18}O_{O2} \right)$$

Les nitrates produits *in situ* par nitrification devraient donc avoir des valeurs δ^{18} O-NO₃ comprises entre -10 et 10 ‰ selon la composition isotopique de l'eau, très variable d'une région à l'autre. Plusieurs études ont cependant montré que le δ^{18} O des nitrates dissous produits pouvaient avoir des valeurs de quelques pour mille au-dessus de la valeur théorique (e.g. Kendall, 1998).



Illustration 6: Evolution de la signature $\delta^{15}N$ de l'ammonium lors de la transformation de l'ammonium (perte) par volatilisation et nitrification. Les deux processus conduisent à une augmentation du $\delta^{15}N$. Clark, 2015.

De nombreuses études ont constaté que les nitrates des eaux de surface et des eaux souterraines ont rarement la même composition isotopique que les nitrates atmosphériques et surtout que les nitrates des engrais synthétiques nitratés. Les valeurs plus basses du δ^{18} O-NO₃ des nitrates dissous (généralement <15 ‰) indiquent que les nitrates issus des dépôts atmosphériques (δ^{18} O-NO₃ > 30 ‰) et des engrais nitratés (δ^{18} O-NO₃ ~ 23 ‰) n'ont pas un comportement conservatif dans la zone non saturée, et qu'ils subissent un cycle intense d'immobilisation-remobilisation dans le sol (Mengis et al., 2001, Sebilo et al., 2013). Les trois atomes d'oxygène d'origine de la molécule de nitrate sont enlevés lors du processus d'immobilisation, les nitrates d'origine atmosphérique et des engrais nitratés perdent ainsi leur signal isotopique d'origine en oxygène (δ^{18} O). Trois nouveaux atomes oxygènes sont combinés à l'azote durant le processus de minéralisation et le δ^{18} O du nouveau nitrate formé traduit l'origine de l'oxygène, à 2/3 de l'eau et 1/3 de l'air comme évoqué en haut. Mengis et al. (2001) ont montré via des expérimentations en lysimètres qu'il est souvent difficile de tracer les sources de fertilisant minéraux nitratés avec une approche isotopique couplée δ^{15} N- δ^{18} O. Les conditions les plus favorables à une identification fiable de cette source de nitrate sont les périodes à faible activité biologique (e.g. en hiver). En revanche, durant les périodes à forte activité biologique, le turnover de l'azote dans le sol est rapide via le processus d'immobilisation-remobilisation qui brouille les signatures initiales des engrais minéraux.

La *dénitrification*, réduction des nitrates (NO₃) en formes gazeuses de l'azote (N₂, N₂O ou NO), se produit généralement quand les teneurs en O₂ dissous dans la nappe sont faibles. Cependant, la dénitrification peut aussi se dérouler dans des microenvironnements exempts d'oxygène (« anaérobies ») au sein de nappes oxygénées (« aérobies »). La dénitrification est un processus hautement fractionnant avec des valeurs $\epsilon^{15}N_{NO3-N2} \sim 25-30$ ‰ et $\epsilon^{18}O_{NO3-N2} \sim 10-15$ ‰ (e.g., Kendall and Aravena, 2000) lors de la réduction des nitrates en azote gazeux (N₂). Il en résulte une augmentation du $\delta^{15}N$ et du $\delta^{18}O$ des nitrates résiduels au fur et à mesure que la dénitrification avance (selon un processus de distillation de Rayleigh) et donc au fur et à mesure de la baisse de la teneur en nitrates dissous (Illustration 7 et Illustration 8). L'enrichissement important en isotopes lourds (¹⁵N et ¹⁸O) des nitrates résiduels est caractéristique de la dénitrification. Il est donc utilisé pour distinguer de façon non ambiguë la perte de nitrates par voie réactive (biologique) d'une simple dilution dans la masse d'eau, ce dernier processus n'entrainant aucune modification isotopique.

La dénitrification via la réduction des nitrates par la matière organique contrôlée par des bactéries hétérotrophes (dénitrification hétérotrophe) est la plus courante :

$$4 \text{ NO}_3^- + 5 \text{ CH}_2\text{O} + 4 \text{ H}^+ \rightarrow 2 \text{ N}_2 + 5 \text{ CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$$

Dans certains milieux, un autre processus peut avoir lieu, la dénitrification autotrophe par des bactéries de type *Thiobacillus denitrificans* qui oxydent des sulfures :

$$14 \text{ NO}_3^-$$
 + 5 FeS₂ + 4 H⁺ \rightarrow 7 N₂ + 10 SO₄²⁻ + 5 Fe²⁺ + 2 H₂O

Ces deux réactions de dénitrification produisent du diazote (N₂) qui peut se retrouver dissous en excès dans les eaux souterraines. Des concentrations élevées en N₂ dissous sont ainsi un signe supplémentaire de la dénitrification. Il est également possible de mesurer le δ^{15} N du diazote dissous pour confirmer l'existence d'une dénitrification.



Illustration 7 : Evolution de la signature isotopipique δ^{15} N-NO₃ au fur et à mesure de la baisse des teneurs en nitrates selon un processus de dénitrification ou de dilution (Clark, 2015).



Illustration 8 : Evolution théorique des signatures δ¹⁵N et δ¹⁸O des nitrates résiduels lors de la dénitrification. Les signatures isotopiques augmentent conjointement au fur et à mesure que la quatité de nitrates résiduels baisse (Clark and Fritz, 1997).

L'importance des fractionnements isotopiques induits par la dénitrification dépend des conditions environnementales. Dans des rivières ou lacs par exemple, la dénitrification qui se passe dans des sédiments n'a que peu d'influence sur la signature isotopique des nitrates de la colonne d'eau sus-jacente en raison des échanges limités entre ces deux milieux.

Le processus de dénitrification suit un modèle de distillation de Rayleigh, l'Illustration 9 permet de déterminer les facteurs d'enrichissement isotopique pour un environnement spécifique en suivant le processus de dénitrification.



Illustration 9 : Exemple de détermination des facteurs d'enrichissement isotopique pour N et O en suivant la dénitrification selon un processus de Rayleigh. La fraction de nitrate résiduel (f) correspond à f = [NO₃]_{mesuré} / [NO₃]_{initial}. Clark and Fritz (1997).

Les effets isotopiques des autres processus de transformation de l'azote tels que la réduction des nitrates en ammonium (DNRA) ou l'annamox (NH₄+NO₃ en N₂) ont été peu documentés et ne sont pas discutés ici.

2.2.5 Comment distinguer les mélanges de sources, les effets du recyclage de l'azote et la dénitrification ?

Kendall et al., dans leur synthèse de 2007, résument les possibilités de faire la distinction entre des mélanges de différentes sources de nitrates, et les effets du recyclage de l'azote et de la dénitrification, en utilisant les compositions isotopiques.

Dans des conditions idéales, les isotopes des nitrates offrent un moyen direct d'identification de leur source car les deux principales sources de NO₃ dans de nombreuses zones agricoles, engrais minéraux et engrais organiques, ont généralement des valeurs de δ^{15} N-NO₃ et δ^{18} O-NO₃ distinctes. Les deux sources principales de NO₃ dans des bassins versants non (voire peu) anthropisés, le NO₃ atmosphérique et le NO₃ microbien du sol, se différentient par leurs valeurs δ^{18} O-NO₃ (Illustration 3). Par conséquent, les contributions relatives de ces deux sources aux eaux souterraines ou de surface peuvent être estimées par un simple bilan de masse.

L'Illustration 3 montre la plage habituelle des valeurs δ^{18} O-NO₃ et δ^{15} N-NO₃ des principales sources de nitrates. Les nitrates issus d'engrais à base d'ammonium, de la matière organique du sol, et des déjections animales présentent des valeurs de δ^{18} O-NO₃ qui se chevauchent, ainsi pour ces sources, le δ^{15} N-NO₃ est un meilleur discriminateur. En revanche, le NO₃ dérivé d'engrais synthétiques à base de nitrate est facilement distinguable du NO₃ issu de l'action microbien à l'aide de δ^{18} O, même si les valeurs de δ^{15} N se chevauchent. En effet, l'oxygène utilisé pour la synthèse de ces nitrates est d'origine atmosphérique et il présente bien la signature isotopique caractéristique de l'oxygène de l'air. Bien que ces plages générales de valeurs « primaires »), l'azote étant un élément nutritif majeur et subissant de ce fait des cycles importants dans la plupart des systèmes, les valeurs isotopiques « après transformation » peuvent être en dehors de ces plages. Le cycle de l'azote, comme discuté ci-dessus, s'accompagne d'une grande variété de fractionnements isotopiques qui tendent à modifier le signal d'origine de la source, qu'il y ait une source unique ou un mélange de deux sources ou plus.

a) Les mélanges de sources distinctes de nitrates

Dans le cas où les nitrates d'eaux souterraines ou de surface proviennent du mélange de deux sources différentes avec des valeurs distinctives de δ^{15} N-NO₃, et en l'absence de fractionnements ultérieurs, les contributions relatives de chacune de ces sources peuvent être calculées facilement. De nombreuses études ont illustré ce phénomène en utilisant la représentation graphique δ^{15} N-NO₃ versus NO₃, montrant que les mélanges doivent être représentés graphiquement sur une courbe reliant les deux pôles du mélange. Ces courbes de mélange ne deviennent droites que lorsque les concentrations en nitrates des deux pôles sont identiques; dans le cas contraire, les courbes de mélange sont des hyperboles.

Afin de savoir si les données $\delta^{15}N$ (ou $\delta^{18}O$) peuvent être expliquées par un simple mélange, on peut utiliser la représentation graphique $\delta^{15}N$ -NO₃ versus 1/NO₃. L'Illustration 10c représente un mélange à deux composantes (en bleu) avec des eaux de concentrations en NO₃ de 200 et 1 µmol/L et des compositions isotopiques $\delta^{15}N$ -NO₃ = 5 et 20 ‰ respectivement. Dans cette représentation graphique, les courbes de mélange se transforment en droites, ce qui permet de mettre facilement en évidence un mélange à deux composants.

Cependant, les cas réels sont rarement aussi simples. Les multiples sources de nitrates dans divers écosystèmes ont rarement des compositions isotopiques constantes, et les compositions initiales peuvent être altérées par divers processus de fractionnement avant, pendant ou après le mélange. Par conséquent, les estimations des contributions relatives ne pourront souvent être que qualitatives. Comme démontré plus haut, la dénitrification peut considérablement compliquer l'interprétation des valeurs de δ^{15} N. En effet, l'augmentation exponentielle de δ^{15} N du nitrate résiduel avec la diminution de la teneur en NO₃ liée la dénitrification peut parfois être confondue avec le mélange de sources de nitrates. Par exemple, sur l'Illustration 10a, les trois courbes représentées sont presque linéaires (segments de droite) pour des concentrations de nitrates comprises entre 100 et 200 µmol/L. Ainsi, si on se contente de cette représentation graphique, on pourrait essayer d'interpréter les trois « courbes » comme des lignes de mélange. Cependant, comme le montre l'Illustration 10b (δ^{15} N-NO₃ versus ln[NO₃]), deux de ces courbes sont des relations exponentielles résultant d'une dénitrification selon une distillation de Rayleigh, et non de lignes de mélange. L'Illustration 10c montre qu'un mélange ne sera représenté par une droite rectiligne que lorsque δ^{15} N est tracé en fonction de l'inverse de la concentration en nitrates.



Illustration 10 : Les courbes sur un graphique de δ^{15} N-NO₃ en fonction de la teneur en NO₃ (µmol/L) (a) résultant du mélange de deux sources de nitrate avec des concentrations et de compositions isotopiques différentes peuvent être distinguées des courbes résultant de la dénitrification avec deux fractionnements différents en traçant δ^{15} N-NO₃ en fonction de ln[NO₃] (b), où différents fractionnements par dénitrification donnent des lignes droites tandis que le mélange donne une courbe, et en traçant δ^{15} N-NO₃ en fonction de 1/NO₃ (c) où différents fractionnements par dénitrification donnent des courbes alors que le mélange se matérialise par une droite. D'après Mariotti et al. (1988)

b) La dénitrification

La dénitrification est le processus qui pose le plus de difficultés pour l'identification isotopique des sources des nitrates, en raison à la fois des fractionnements isotopiques importants générés, et de sa présence dans de nombreux contextes. Ainsi, de façon à pouvoir tracer les sources de nitrates en présence, il est essentiel de (i) déterminer si un processus de dénitrification a eu lieu et, si oui, (ii) de déterminer la composition isotopique initiale du nitrate.

Il existe plusieurs approches géochimiques pour identifier et quantifier la dénitrification et la distinguer d'un mélange, par exemple :

- La modélisation géochimique utilisant des données chimiques, mais aussi les isotopes du carbone inorganique dissous δ¹³C_{DIC}, ou encore des sulfates dissous δ³⁴S_{SO4}, peuvent permettre d'évaluer si c'est un phénomène de mélange ou la dénitrification qui explique le mieux les compositions chimiques et isotopiques en nitrates mesurées (e.g. Illustration 11).
- En l'absence de preuves de conditions réductrices (par exemple, faible teneur en O₂ dissous, faibles valeurs du potentiel redox, teneur élevée en H₂S ou en CH₄, etc.), la dénitrification est peu probable. Cependant, la dénitrification peut également avoir lieu dans des microsites anoxiques au sein d'un sédiment oxygéné par ailleurs.
- L'analyse δ¹⁵N du N₂ dissous produit par dénitrification peut indiquer s'il existe des augmentations systématiques du δ¹⁵N-N₂, et du δ¹⁵N-NO₃ accompagnant une baisse de la teneur en NO₃ (selon un modèle de Rayleigh), ce qui est compatible avec la dénitrification. Il est également possible de mesurer les gaz dissous inertes tels que Ar et Ne et de calculer de la quantité de N₂ en excès produite par dénitrification.
- L'analyse conjointe du δ¹⁵N-NO₃ et du δ¹⁸O-NO₃ permet, comme souligné plus haut, de mettre en évidence une dénitrification, les deux valeurs augmentant conjointement au fur et à mesure de la réduction des nitrates.
- Comme montré précédemment, le mélange entre deux sources va suivre une relation hyperbolique alors que le fractionnement est un processus exponentiel (distillation de Rayleigh). Par conséquent, si le mélange de deux sources se matérialise par une courbe dans un diagramme δ¹⁵N-NO₃ (ou δ¹⁸O-NO₃) vs. NO₃, cette courbe devient une droite dans un diagramme δ¹⁵N-NO₃ (ou δ¹⁸O-NO₃) vs. 1/NO₃. En revanche, une dénitrification donnera une ligne droite dans un diagramme δ¹⁵N-NO₃ (ou δ¹⁸O-NO₃) vs. In NO₃.



Illustration 11: Evolutions théoriques des isotopes stables du carbone, de l'azote et du soufre au cours de la dénitrification autotrophe et hétérotrophe, démontrant comment le croisement de traceurs isotopiques des réactifs (NO₃⁻ et Carbone Inorganique Dissous) et des produits (SO₄²⁻) permet de mettre en évidence de réactions biogéochimiques simultanées. Les cercles noirs et les flèches roses représentent les évolutions d'enrichissement isotopique lors de la dénitrification hétérotrophe et les triangles blancs et les flèches bleues représentent la dénitrification autotrophe. (Hosono et al., 2014 repris par Abbott et al., 2016).

c) Recyclage des nitrates via la matière organique

La discrimination des sources de nitrates peut aussi être compliquée par le recyclage partiel du NO₃ dissous via la matière organique des sols. Plusieurs approches géochimiques sont utilisées pour identifier et quantifier l'assimilation dans l'eau du sol ou les cours d'eau, et la distinguer du mélange. A titre d'exemple, on citera la chlorophylle, qui, dans les systèmes aquatiques, est un indicateur de la productivité biologique et peut être utilisée pour estimer les taux de croissance des algues et d'assimilation de l'azote. La mesure de la concentration et de δ^{13} C du carbone inorganique dissous peut également être utilisée pour contraindre la photosynthèse. A l'assimilation du NO₃ peut s'ajouter la nitrification. Dans ce cas, non seulement les valeurs δ^{15} N et δ^{18} O du NO₃ résiduel sont fractionnées en raison de l'assimilation, mais une source supplémentaire de NO₃ est ajoutée par le processus de nitrification. Ce type de conjonction complexe de processus est à envisager dans les milieux « actifs » d'un point de vue biogéochimique et/ou hydrologique. Nous avons montré que la composition isotopique de l'engrais peut être partiellement ou totalement modifiée lors de son séjour dans la zone de sol.

Ce qu'il faut retenir...

La double approche isotopique (δ^{15} N-NO₃ et δ^{18} O-NO₃) des nitrates constitue un outil pertinent dans les études environnementales visant à mieux comprendre d'une part les sources et d'autre part les processus biogéochimiques du cycle de l'azote dans les hydrosystèmes de surface et souterrains.

Un des enjeux environnementaux est de pouvoir discriminer entre elles les sources de nitrates dans l'environnement à l'origine de la détérioration des masses d'eau. C'est un prérequis afin de mettre en place des programmes de mesures efficients. Si les sources de nitrates introduites dans l'environnement (de façon directe sous forme de NO₃ ou indirecte par transformation d'une autre forme azotée) ont en général des signatures isotopiques distinctes sur la base des signatures δ^{15} N-NO₃ et δ^{18} O-NO₃, ces signaux d'entrée peuvent être partiellement, voire totalement, modifiés suite aux fractionnements isotopiques induits par les transformations de l'azote au cours de son cycle biogéochimique. Ainsi, il est généralement illusoire de chercher à qualifier (et encore plus de quantifier) les différents apports par simple mélange à deux ou trois composantes. Une discrimination des sources de nitrates doit ainsi reposer sur une expertise solide en terme de compréhension du fonctionnement des systèmes isotopiques de l'azote.

Les outils isotopiques permettent en outre de mettre en évidence des processus de transformation de l'azote au cours de son cycle biogéochimique. Ainsi les processus de pertes nettes de nitrates par dénitrification, particulièrement importants à prendre en compte dans les études environnementales, peuvent être clairement distingués via les fractionnements isotopiques induits sur les deux systèmes isotopiques de l'azote et de l'oxygène. Il est ainsi possible de qualifier des baisses de concentrations en nitrates liées à la « dilution » et/ou la « dénitrification ».

De plus, et afin de lever les doutes résiduels quant aux sources de nitrates à l'origine de la dégradation des masses d'eaux, les approches isotopiques $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ peuvent être avantageusement couplées à l'analyse d'autres traceurs, potentiels co-migrants de certaines sources de nitrates dans l'environnement. C'est ce qui est décrit dans les paragraphes suivants.

2.3 LES AUTRES TRACEURS, CO-MIGRANTS DES NITRATES DANS L'ENVIRONNEMENT

Cette section n'a pas vocation à lister l'ensemble des traceurs potentiels qui peuvent être utilisés pour mieux contraindre les sources de nitrates dans l'environnement. Il s'agit de répertorier les principaux qui à l'heure actuelle ont fait leurs preuves, en particulier pour aider à discriminer les sources anthropiques d'azote dans les hydrosystèmes. Une revue assez exhaustive a notamment été publiée par Abbot et al. (2016).

2.3.1 Les isotopes du bore (δ^{11} B)

Le bore (B) a deux isotopes stables naturels, ¹⁰B et ¹¹B. La composition isotopique du bore s'exprime en unité delta (δ) de la même manière que les isotopes de l'oxygène et de l'azote. L'analyse isotopique du bore (δ ¹¹B) est réalisée après séparation du bore dissous du reste de la matrice ionique par chromatographie sur une résine échangeuse d'ions spécifique. La composition isotopique du bore est mesurée par spectrométrie de masse à rapports isotopiques (en thermo-lonisation ou plasma induit). La reproductibilité est déterminée par l'analyse répétée du standard NBS951 et est de l'ordre de ± 0.3 ‰ (2 σ).

Le bore est un élément trace soluble ubiquiste dans la nature. Le bore dissous est présent sous deux formes, l'acide borique (B(OH)₃) lorsque le pH est neutre, et l'oxyanion borate (B(OH)₄⁻) lorsque le pH devient basique. Dans les eaux naturelles de pH 7 à 8, les deux formes de bore coexistent. L'acide borique est enrichi en isotope lourd (¹¹B) alors que le borate est enrichi en isotope léger (¹⁰B). Le bore a une grande affinité avec les argiles où l'ion borate va s'adsorber préférentiellement, laissant la solution résiduelle enrichie en isotopes lourds (avec une valeur de δ^{11} B qui augmente).

Nous avons vu que les nitrates issus des rejets organiques de type fumiers, lisiers ou eaux usées domestiques présentent des signatures isotopiques en δ^{15} N-NO₃ et δ^{18} O-NO₃ qui se recouvrent (Illustration 3). Le bore et de son rapport isotopique (δ^{11} B) peuvent être utilisés pour mieux distinguer entre elles ces sources potentielles de nitrates (e.g. Widory et al., 2013 ; Briand et al., 2017 ; Illustration 12). En effet, dans la plupart des sources de contamination en nitrates, on trouve du bore (e.g. Leenhouts et al., 1998), qui présente l'avantage de ne pas être influencé par les changements redox et les réactions biologiques impliquant les composés azotés. Le bore est un élément trace largement utilisé dans l'industrie (verres borosilicatés), dans les détergents en tant qu'agent de blanchiment ou encore dans les engrais synthétiques. Le bore se retrouve dans les eaux usées et n'étant pas éliminé par les traitements classiques des stations d'épuration (Vengosh et al., 1994), il est rejeté dans le milieu. Les isotopes du bore permettent aujourd'hui de caractériser le bore originaire des eaux usées avec une composition isotopique spécifique et souvent distincte de celle des rejets organiques (e.g. Kloppmann et al., 2009; Widory et al, 2013), ce que les seules mesures de concentration en bore ne permettent généralement pas.

Le bore a un comportement relativement conservatif dans les eaux de surface (Chetelat et Gaillardet, 2005) où il peut donc être considéré comme un bon traceur direct des eaux usées et peut permettre d'aller jusqu'à quantifier les apports des différentes sources. Dans la Seine, Guinoiseau et al. (2018) ont montré que suivant les localisations 60% à 100% du bore provient des rejets urbains, qui malgré des rejets divisés par deux dans les eaux usées depuis une dizaine d'année, restent l'apport principal au fleuve. Le bore a toutefois tendance à s'adsorber sur les particules argileuses et générer un fractionnement isotopique lié à l'adsorption préférentielle du ¹⁰B, qui masque la signature isotopique originelle. Cet effet devra toujours être gardé à l'esprit lors de l'interprétation des isotopes du bore en terme de traçage de sources dans les eaux souterraines.


Illustration 12 : Gamme de variation des isotopes du bore (δ¹¹B) compilée par Widory et al. (2013). Les losanges noirs correspondent aux données de l'étude de Widory et al. (2013). A noter les deux données d'engrais de synthèse supérieures à la gamme issue de la littérature pouvent marquer une origine différente du bore utilisé dans ce type d'engrais.



Illustration 13: δ¹¹B en fonction de la teneur en bore. Exemple d'un petit bassin agricole dont le cours d'eau reçoit un rejet de station d'épuration. Dans la partie amont, hors impact anthropique, les signatures δ¹¹B ~ 25‰ et [B] ~ 20 µg/L. En aval du rejet de la STEP (rapport isotopique bas typique du bore des lessives), les teneurs en bore de la rivière augmentent en même temps que le rapport δ¹¹B. Les échantillons de la rivière se placent sur la courbe de mélange calculée entre l'eau de la rivière non impactée en amont et le rejet de la station d'épuration. Le calcul du mélange à deux composants permet de quantifier l'apport de la station d'épuration à 15% dans le mélange (en accord avec le débit). Les eaux soutterraines contenant du bore (et des nitrates) présentent des rapports δ¹¹B compatibles avec un apport de type engrais organiques. Les triangles bleus représentent la signature des pluies. (d'après Petelet-Giraud et al., 2018).

Dans le cas où le bore est considéré comme conservatif dans le milieu, il est possible de faire de calculs de mélange et ainsi quantifier les apports anthropiques par exemple. Ainsi, quand on connait la signature chimique de deux eaux isotopiquement contrastées qui se mélangent et les proportions de mélange, il est possible de calculer la signature des eaux résultant du mélange. A l'inverse, il est donc possible de calculer des taux de mélange connaissant les signatures des

deux termes initiaux du mélange et de la résultante. Ce calcul est possible à partir des teneurs en B seules mais aussi avec les signatures isotopiques, apportant une contrainte supplémentaire. Ainsi, un mélange dont on connaît les concentrations des deux termes et la proportion de mélange s'exprimera (exemple du bore) :

 $[B]_{m\acute{e}l} = f[B]_1 + (1-f)[B]_2$ avec $[B]_{m\acute{e}l, 1 et 2}$: concentration de bore dans le mélange et les deux termes initiaux, f: proportion du terme 1 dans le mélange

Pour un mélange impliquant les rapports isotopiques du bore, le mélange binaire s'exprimera alors :

$$\left(\delta^{11}B\right)_{m\acute{e}l} = \frac{\left(f\left(\delta^{11}B\right)_{1}[B]_{1}\right) + \left((1-f)\left(\delta^{11}B\right)_{2}[B]_{2}\right)}{[B]_{m\acute{e}l}}$$

avec (δ¹¹B)_{mél, 1 et 2}: composition isotopique du bore du mélange et des deux termes initiaux,
 [b]_{mél, 1 et 2}: concentration en B dans le mélange et les deux termes initiaux
 f: proportion du terme 1 dans le mélange.

2.3.2 Le gadolinium

Le gadolinium (Gd), un des Elements Terres Rares, peut présenter une teneur bien supérieure aux autres Terres Rares et définir ainsi une anomalie dans le profil de Terres Tares normalisé. appelée « anomalie en Gd » (Illustration 14). Les premiers profils de Terres Rares impactés par cette anomalie ont été décrits dans des fleuves allemands au milieu des années 1990 par Bau et Dulski (1996) qui ont identifié d'importantes anomalies positives en gadolinium résultant de concentrations de Gd jusqu'à trois ordres de grandeur supérieurs au fond géochimique naturel. Cette anomalie est liée à l'utilisation d'agents de contraste à base de gadolinium pour les examens d'IRM (Imagerie par Résonnance Magnétique). Depuis la première approbation de l'agent de contraste Magnevist® en 1988, plus de 100 millions d'IRM utilisant un agent de contraste au Gd ont été réalisées. Cette anomalie positive en Gd est maintenant rapportée dans un très grand nombre de rivières et lacs dans le monde entier (e.g. Elbaz-Poulichet et al., 2002 ; Kulaksiz et Bau, 2007; Klaver et al., 2014), dans les eaux souterraines (e.g. Rabiet et al., 2009). Ces complexes organiques à base de Gd sont hydrosolubles et très stables afin de prévenir toute interaction du Gd³⁺, qui est toxique, avec le corps humain et de garantir une élimination complète par voie rénale dans les 24 à 48 heures suivant l'iniection. Cependant, en raison de leur solubilité et de leur stabilité, ces composés ne peuvent pas être éliminés par les méthodes classiques de traitement des eaux usées et sont rejetés dans l'environnement avec les effluents des stations d'épuration (e.g. Bau et Dulski, 1996). Ainsi, le Gd anthropique peut être utilisé comme traceur pour suivre les effluents d'eaux usées dans l'environnement (e.g. Kulaksiz et Bau, 2011). Si un impact d'eaux usées est avéré dans le milieux aquatique alors l'hypothèse d'un apport de nitrates par cette même source ne peut être écartée. Ce traceur est utilisé comme traceur qualitatif et non pas quantitatif.



Illustration 14 : Exemple de profils normalisés de Terres Rares dans les eaux de rivière non impactées (vert) et impactées par du Gadolinium anthropique (bleu), (Petelet-Giraud et al., 2009).

2.3.3 Les marqueurs microbiologiques

Des marqueurs microbiologiques permettent de distinguer les contaminations fécales animales et fécales humaines (e.g. Pourcher et al., 2012). Les phages à ARN spécifique de type F sont des virus qui infectent *Escherichia coli*, ils peuvent être divisés en quatre groupes (G), les groupes GI et GIV étant principalement associés aux excréments d'animaux et les groupes GII et GIII généralement caractéristiques de la contamination humaine (e.g. Schaper et al., 2002).

Les bactéroïdes sont des bactéries fécales dont les séquences d'ADN sont spécifiques aux effluents humains, effluents de bovins et effluents de porc (e.g Mieszkin et al., 2010). Si ces marqueurs spécifiques de l'hôte n'ont encore été que rarement appliqués dans des dans les hydrosystèmes, leur analyse conjointe avec les approches isotopiques $\delta^{15}N$, $\delta^{18}O$ des nitrates et $\delta^{11}B$ a montré un grand potentiel pour discriminer l'origine de nitrates dans les eaux souterraines (Briand et al, 2013 ; 2017).

2.3.4 Les molécules pharmaceutiques (humain/vétérinaire) et autres traceurs des eaux usées

Les marqueurs chimiques sont de plus en plus utilisés comme co-migrants des nitrates, qu'ils soient d'origine humaine via les rejets d'eaux usées (traitées ou non) ou bien d'origine animale via les fumiers, lisiers, etc... Ainsi, les produits pharmaceutiques et produits chimiques apparentés tels que les additifs alimentaires sont utilisés afin de discriminer une contamination par les eaux usées d'une contamination par les déjections animales au sens large. Dans cette optique, Fenech et al. (2012) présentent une synthèse de l'état des connaissances concernant les considérations nécessaires à l'utilisation de marqueurs chimiques, tels que les produits pharmaceutiques et les additifs alimentaires, afin de différencier les sources de nitrates issues de contamination par les eaux usées et les fumiers/lisiers. Ils étudient ainsi la compréhension de leur utilisation, de leur occurrence et de leur devenir dans l'environnement, afin d'identifier les marqueurs chimiques potentiels les plus appropriés.

De nombreux composés ont été identifiés comme marqueurs chimiques potentiels de la contamination des eaux usées (Fenech et al. 2012, et références incluses), la caféine a été l'un des traceurs chimiques des eaux usées les plus étudiés à ce jour. L'Illustration 15 indique les

autres produits pharmaceutiques jugés utilisables comme indicateurs de la contamination par les eaux usées.

Parmi les points majeurs à prendre en compte pour une applicabilité opérationnelle de ces traceurs, on citera (1) leur niveau de biodégradabilité dans l'environnement et (2) leur taux d'élimination dans les stations d'épuration qui pourra par ailleurs être variable suivant le type de traitement épuratoire mis en œuvre dans les stations. Ainsi les molécules acétaminophène, ibuprofène, kétoprofène, naproxène, atenolol, gabapentine, caféine et triclosan ont été identifiés comme sensibles aux processus épuratoires, mais ne peuvent pour autant être considérées comme marqueurs fiables d'eaux usées non traitées (par rejet direct ou fuites de réseau). A l'inverse, les molécules de carbamazépine, diclofénac, acide méfénamique, codéine, cotinine, diphénhydramine, tramadol, diltiazem, propranolol, cimétidine et sulfasalazine semblent ne pas être sensibles au traitements dans les stations d'épuration et seraient donc de bons traceurs des rejets d'eau usées traitées. Il est cependant à noter que des produits comme le ketoprofène et la cimétidine ont aussi un usage vétérinaire et ne peuvent dont être considérées comme marqueur univoque des eaux usées domestiques.

Pharmaceutical	Study						
	1	2	3	4	5	6	7
Caffeine	S	S	S	S	S	S	S
Carbamazepine	S	S	S	S	S		
Cotinine				s	S		S
Codeine	S	S					
Gabapentin	S	S					
Ibuprofen	S		S				
Nicotine				S			S
Acetaminophen	S			S			
Triclosan			S			S	
Atenolol	S						
Cimetidine	S						
Crotamiton			S				
Diclofenac	S						
Diltiazem	S						
Diphenylhydramine		S					
Erythromycin H2O	S						
Ethyl citrate		S					
Galaxolide HHCB		S					
Ketoprofen			S				
Mefenamic Acid			S				
Metoprolol	S						
Naproxen			S				
Paraxanthine				S			
Propanolol	s						
Sulfamethoxazole				S			
Sulfasalazine	S						
Thymol			S				
Tonalide AHTN		S					
Tramadol	S						
Valsartan	S						

Etudes de références, (voir Fenech et al. 2012 pour les détails) *:*

- 1: Kasprzyk-Hordern et al., 2009,
- 2: Glassmeyeret al., 2005,
- 3: Nakada et al., 2008,
- 4: Benotti and Brownawell, 2007,
- 5: Kolpin et al., 2004,
- 6: Young et al.,2008,
- 7 : Buerge et al., 2006a; Buerge et al., 2008.

Illustration 15 : Synthèse de Fenech et al. (2012) des produits pharmaceutiques suggérés (S) comme étant des marqueurs appropriés de contamination par des eaux usées. Les différentes études de référence sont listées.

La notion de variabilité temporelle des émissions dans l'environnement est aussi à prendre en compte. Il a été montré que les teneurs de ces molécules sont très variables dans les rejets de stations d'épuration à l'échelle intra-journalière, journalière, mais aussi saisonnière (e.g. Tijani et al., 2016). C'est aussi le cas pour les produits pharmaceutiques à usage vétérinaire qui sont plus fréquemment détectés dans les eaux de ruissellement en dehors de la saison de croissance

(octobre à avril) que pendant la saison de croissance (mai à septembre). Les produits pharmaceutiques résultant de l'épandage de fumiers après la récolte semblent également être plus persistants que ceux des épandages de printemps (Fenech et al. 2012, et références incluses).

En France, Vystavna et al. (2012) ont étudié l'occurrence et l'accumulation de 21 produits pharmaceutiques couramment utilisés; des médicaments psychiatriques : alprazolam, amitriptyline, diazepam, fluoxetine, nordiazepam, carbamazépine, bromazepam; des analgésiques: aspirine, paracétamol; des bronchodilatateurs : clenbutérol, salbutamol, terbutaline; des anti-inflammatoires non stéroïdiens : diclofénac, ibuprofène, kétoprofène, naproxène; un régulateur lipidique: gemfibrozil; et des stimulants: caféine, théophylline. Il ressort de leur étude que trois d'entre eux sont de potentiels traceurs intéressants des eaux usées : la caféine, la carbamazépine et le diclofénac. Leurs conclusions sont en accord avec de nombreuses autres études qui présentent la carbamazépine (antiépileptique et régulateur de l'humeur) comme un des traceurs les plus appropriés, voir universel. La caféine est la seconde molécule la plus plébiscitée en tant que traceur des eaux usées.

Cependant, d'après la synthèse réalisée par Lim et al. (2017), il reste difficile de prédire avec précision l'étendue de la contamination des eaux usées en utilisant les méthodes développées à l'aide de ces marqueurs chimiques. A l'heure actuelle, aucun composé chimique ne peut, à lui seul, servir de marqueur univoque pour identifier de façon certaine la présence d'eaux usées dans les milieux aquatiques et ce quel que soit le site étudié. Ainsi, Lim et al. (2017) stipulent que la sélection des traceurs chimiques appropriés repose sur la présence de ceux-ci dans les sources d'eaux usées et leur occurrence dans les masses d'eau réceptrices dans la zone d'étude spécifique. Les composés chimiques spécifiques qui sont omniprésents et détectés en forte concentration dans les eaux usées rejetées pourraient être de potentiellement traceurs dans la zone étudiée.

		Wastewater					Surface Water		
Chemical Marker		Concentration (ng/L))	Location	Reference	Co	ncentration (ng/L)	Location
	Reporting Limit	Mean	Range	-		Reported Limit	Mean	Range	-
Acetaminophen	5.0		1530-337,035	Singapore	[154]	0.1		nd-12.5	Jiulong River, China
	119.1	2872.5	120.5-6421.6	Ioannina City, Greece	[155]	5.0		25-1163	Singapore
	58	10,194	130-26,090	Croatia	[156]	5.0	44.3	na-203.2	Ireland
Diclofenac	3.0		nd-950	Singapore	[154]	0.1		0.819-11.0	Jiulong River, China
	77.8	100.8	81.1-143	Ioannina City, Greece	[155]	6.0	55	3-180	Ensanche, Spain
	30	250	50-540	Croatia	[156]	5.0	5	nd-60	Spain
	10	859	50-4200	Bosnia and Herzegovina, Crotia and Serbia	[158]				
Caffeine	10.0		4219-359,400	Singapore	[154]	0.1		8.07-3060	Jiulong River, China
	9.0	32,894	na-47,030	Greater Montreal, Sweden	[39]	30.0		428.2-9699.8	Somes River, Romania
	10.0	127		US	[52]	5.0		265-14,418	Singapore
	37.2	26,107.5	17,047.1-36,238.0	Ioannina City, Greece	[155]	10.0		13-300	US
	1.0	1180	52,000-192,000	Almeria, Spain	[160]	9.0	112	na-781	Greater Montreal, Sweden
	10.0	228	23-776	South Korea	[161]	0.25	65.9	na-2167	Ireland
	0.5		5173-17,500	Taipei, Taiwan	[162]	4.3		na-522	Greece
						10.0	105	2.9-194	South Korea
Carbamazepine	0.5		6.1-939	Singapore	[154]	30.0		nd-75.1	Somes River, Romania
	2.0	246	na-618	Greater Montreal, Sweden	[39]	0.3		0.5-53.5	Singapore
	5.0	416		US	[52]	2.0	5	na-22	Greater Montreal, Sweden
	0.1		460-1700	Israel	[48]	5.0		31-190	US
	15.8	98.8	29.8-221.6	Ioannina City, Greece	[155]	0.5	5.8	na-30.1	Ireland
	na		71-1300	US	[163]				
Bisphenol A	10.0		nd-839	Singapore	[154]	1.0		nd-925	Jiulong River, China
	7.0	1400	720-3400	Almeria, Spain	[160]	5.0		nd-324	Singapore
	13	510	nd-2060	Bosnia and Herzegovina, Crotia and Serbia	[158]				

A titre d'information on se référera à la synthèse de Lim et al. (2017) qui liste les marqueurs chimiques issus des eaux usées et que l'on retrouve dans les cours d'eau (Illustration 16).

Notes: nd = not detected; na = not available.

Suite du tableau page suivante

Les isotopes des nitrates, phosphates, Pb, Zn, Cu et Ni : traçage des sources et processus dans l'environnement

	Wastewater				Surface Water				
- Chemical Marker	Concentration (ng/L)			Location	Reference	Concentration (ng/L)			- Location
-	Reporting Limit	Mean	Range			Reported Limit	Mean	Range	
Propyl paraben	300		nd-500	Portugal	[164]	0.1		0.440-69.9	Jiulong River, China
Metoprolol	12		nd-15.2	Coimbra, Portugal	[39]	0.1		0.788-36.0	Jiulong River, China
	na	77	22-223	Lyon, Fran	[165]	3.8		39-107	River Vantaa, Finland
Ibuprofen	350	2633.4	418.2-8890.1	Ioannina City, Greece	[155]	30.0		nd-115.2	Somes River, Romania
	na		1979-33.764	Type, UK	[167]	6.0	1277	1100-5297	Ensanche, Spain
Oxypurinol	25		2800-26.600	Germany	[51]	25		90-22.600	Germany
Triclosan	1.0		500-1300	Switzerland	[168]	0.4		nd-74	Switzerland
	5.0		42-213	Switzerland	[169]	0.1		0.11-4.77	Singapore
	147.6	202.7	nd-527.9	Ioannina City, Greece	[155]				
	1.399	547	247-785	Ulsan, Korea	[171]				
	3.0		23-434	Australia	[172]				
Atenelol	11		361-751	Coimbra, Portugal	[173]	30.0	72	nd-250	Spain
	00	1043	388-2450	Lyon, France	[165]	1.0		nd-560	South Wales, UK
	66.35	117.82		Llobregat Spain	[175]	11.8		17-55	River Vantaa, Finland
Salicylic acid	272.0	42.348.1	4138 4 89 133 5	Ioannina City, Greece	[155]	03		nd-302	South Wales UK
chancy ac actua	76.69	674.33	1001-07,000	Llobregat Spain	[125]	13.05	208.17	100-000	Llobregat, Spain
	1000	6 42.0		Licence Suc opani	[110]	30	200017	794-112	Singapore
Ameulfame	5.0		187 75 093	Singapore	[150]	3.5		5 350	Singapore
Nesulaine	3.0		10/-/3/093	Suigapore	[154]	25		28-9600	Finland
	3.0		1070-51 200	Shanebai China	[146]	10		23-3000	Crooco
	20		24 800-26 700	Spain	[146]	10		400-53700	Spain
	2.0	11.600	24,000-20,700	Tianiin China	[170]	06		2730-4650	Taolio Chioa
Accartamo	15.0	11,000	nd_2262	Singapore	[177]	10		2/30-4030	Tianjin, China
Aspartame	10	64.7	IIG=2202	Tianiin China	[134]	1.0		nu=70.0	nanjin, China
quelamato	5.0	04.7	200, 250, 248	Sigaznom	[177]	1010		28,1404	Singanoro
cyciamate	3.0		25,000, 26,400	Singapole	[154]	12.0		28-1406	Singapore
	200	27,600	25,900-36,400	Spain Tixelie Chies	[1/0]	13.0		205, 212	Taolio Chies
casharia	5.0	27,000	500_125.750	Singapore	[177]	3.0		40-810	Singaporo
sacchann	5.0		18 400 22 200	Suigapõie	[154]	3.0		40-810	Baland
	300		10,400-22,500	Spain Tiseije Chies	[1/0]	25		102 746	Tinuina Tinuina Chien
Euterlass	50.0		10,300	Sigarnoro	[177]	1.1		193-746	Tianjin, China
Sucraiose	30.0	27.000	100-4/19	Suigapõie	[154]	200.0		120-10,000	Esland
	87	27,000		115	[52]	200.0		10-1000	rinana
	5.7	0410	2000 5200	Enaio	[70]	250		400 5200	Engle
	500	20,600	3000-5300	Spain Tiacijo Chica	[1/0]	250		400-5300	Spain Tiacija Chica
Constant	6.3	20,600	22 500 24 800	Tianjin, China	[177]	6.3	8700	287-311	Danjin, China
Coprostanoi	6000	34,300	32,500-36,800	Northern Italy	[1/6]	6000	8700	8300-9200	Fo River, Italy
	na	26,700		Malaysia Discourth UK	[00]	10.0		15.5-277.6	Singapore
	5.8	202,000		Plymouth, UK	[179]	20		2-6/	Canada
24	(000	(7.100	(2.000 70.000	Marthur Itala	[170]				
24-ethylcoprostanoi	6000	67,100	63,900-70,200	Northern Italy	[1/8]	10		27 100 /	0
Cholesterol	na	58,000		Malaysia Discourth UK	[00]	1.3		37-189.6	Singapore
CC-marker 1	5.2	32,000		Plymouth, UK	[179]	3.38		13.9-534	Danubi, Hungary
Stigmasterol	na	1800	170.40.500	Malaysia	[00]	4.50		nd-188	Danubi, Hungary
Charles of	4.50	1500	170-48,500	Hungary	[181]			AL 5 1807	D
Sitosterol	na	1500		Malaysia	[00]	1.32		21.5-1/96	Danubi, Hungary
	2000	5000	na-2900	05	[14]				
Stigmastanol	na	5600		Malaysia	[66]				
	2000		nd-1200	US	[14]				
4,4'-bis](4-anilino- 6-morpholino-1,3,	EC		2000 0000		1000	20		6 100	
amino]stilbene-2,	5.0		2900-8200	Tokyo, Japan	[60]	3.0		6-120	Switzerland
2'-disulfonate									
	18.0	42		Taiwan	[182]	5.0	1000		Tokyo, Japan
						45		nd-485	Japan
4,4'-bis (2-sulfostyry]]bir/bary]	0.4		11,100-21,900	Tokyo, Japan	[60]	3.0		10-70	Switzerland
Costinosty ry i joiprieny	4.0	185		Taiwan	[182]	0.4		100-6400	Tokyo, Japan
					,	4.0		Nd-425	Lao-Jie river, Taiwan
				Notes: nd = not detec	ted: na = not	available.			

Illustration 16 : Concentrations en marqueurs chimiques détectées dans les eaux usées et les eaux de surface (Lim et al. 2017).

2.3.5 La notion de temps

Lutter contre les pollutions est systématiquement associé à la notion de temps : combien de temps après la mise en place d'un plan de mesures pour lutter contre les pollutions mesurera-ton les effets bénéfiques sur les ressources en eaux et les milieux ? La compréhension de la dynamique des systèmes, du sol en passant par la zone non saturée et jusque dans la nappe, est une des composantes fondamentales pour appréhender les transferts de polluants dans les hydrosystèmes.

Les polluants (nitrates ou autres) dissous « voyagent » avec l'eau mais cela ne veut pas dire qu'ils ont le même « âge » que l'eau.

Par exemple, une expérience de marquage isotopique artificiel d'un engrais synthétique a été réalisé sur une parcelle expérimentale, elle a permis d'estimer que 12 à 15% de la quantité d'azote initiale est encore présente dans le sol plus de 30 ans après (Sebilo et al., 2013). Ainsi, par le jeu du recyclage de l'azote dans le sol, le temps de résidence d'une partie de l'azote peut donc atteindre plusieurs décennies. Ensuite, lors du transport du sol vers la nappe (zone saturée), le flux de nitrates traverse la zone non saturée (ZNS) d'épaisseur et de composition variable. Le couplage de la mesure en nitrates de l'eau liée solides de la ZNS ainsi que la teneur en tritium (isotopes radioactif de l'hydrogène émis dans l'atmosphère en grande quantité lors des essais nucléaires aériens), a permis de calculer la vitesse d'infiltration de l'eau et du transfert des nitrates dans la zone non saturée au sein d'un lœss relativement homogène (Baran et al., 2007). L'estimation des vitesses de transfert au sein de la ZNS peut cependant être beaucoup plus complexe, notamment dans le cas des aquifères à double porosités où des transferts rapides et d'autres lents seront mélangés une fois arrivés à la zone saturée elle-même. Enfin, le temps de résidence au sein de la nappe peut s'étendre jusqu'au million d'années pour les aquifères profonds des grands bassins sédimentaires.

Les temps de résidence des eaux souterraines peuvent être estimés par les teneurs en gaz dissous CFCs et SF₆. Généralement connu sous le nom de Fréons, les CFCs sont des gaz de synthèse utilisés dès les années 1930 dans les applications de réfrigération (CFC-12), comme agents gonflants et dans les aérosols (CFC-11) et comme solvant pour le dégraissage (CFC-13). Après une évolution plutôt lente dans les années 50, les concentrations atmosphériques ont augmenté rapidement. A partir de 1990, avec l'application du protocole de Montréal, les concentrations atmosphériques des CFC ont commencé à stagner, puis diminuer. Ces gaz se sont répandus dans l'atmosphère à l'échelle de la planète, ils se dissolvent dans les eaux d'infiltration et sont ensuite isolés de l'atmosphère dans les nappes. A l'instar des CFCs, l'hexafluorure de soufre (SF₆) est un gaz industriel, plus persistant que les CFCs et moins soumis à des contaminations locales et dont la courbe d'introduction dans l'atmosphère ne fléchit pas encore (Illustration 17).

Connaissant les fonctions de l'introduction de ces gaz dans l'atmosphère, ainsi que leur solubilité dans l'eau, les concentrations mesurées dans une eau souterraine peuvent permettre de remonter, à l'aide de modèles analytiques, à l'instant où l'eau de recharge a atteint la nappe et ainsi estimer le temps de résidence moyen de l'eau dans la nappe (Illustration 18). Il est à noter que selon l'épaisseur de la zone non saturée, le temps de transfert entre l'infiltration en surface et l'arrivée à la nappe (« déclanchement du chronomètre ») pourra avoir une durée très variable. Plusieurs autres facteurs peuvent affecter l'estimation des âges apparents par les CFCs et SF₆: Les apports anthropiques ou naturels (pour le SF₆) régionaux, l'excès d'air, l'effet de sorption, la dégradation microbienne et la contamination locale à l'échantillonnage. Les effets de la contamination sont détectés facilement mais ne peuvent être corrigés. L'utilisation de plusieurs traceurs permet toutefois de limiter ce problème. Dans les milieux anoxiques certains gaz sont sensibles aux phénomènes de dégradation, d'autres comme le CFC-113 et le SF₆ le sont moins. Le phénomène d'excès d'air (concentration en gaz dissous dans l'aguifère plus importante que celle à l'équilibre avec l'atmosphère, Heaton et Vogel, 1981) peut être important pour certains CFC. Il est quasiment négligeable dans le cas du CFC-11 du fait de la haute solubilité de ce gaz (IAEA, 2006).

La différence majeure entre les outils de type gaz dissous et le tritium, et qui peut entraîner une différence dans les âges apparents estimés, est le transport dans la zone non saturée. Le tritium suit le mouvement de la phase liquide dans la ZNS alors que CFC et SF₆ suivent le mouvement, plus rapide, de la phase gazeuse (Cook et Salomon, 1997). Plusieurs de ces effets peuvent être calculés à partir de mesures complémentaires (comme par exemple N₂, O₂, Ar dissous) ou estimés à l'aide des mesures de terrain (profondeur de la ZNS, potentiel redox, concentration en COD). Il est également important de disposer de plusieurs traceurs ayant des propriétés différentes (CFC et tritium par exemple) afin de permettre l'évaluation des erreurs dans l'estimation des âges CFCs apparents.



Illustration 17 : Courbes des concentrations atmosphériques des gaz synthétiques (CFCs et SF6) depuis leur première émission par l'homme

Quel que soit le traceur utilisé l'évaluation des temps de résidence nécessite, pour décrire le fonctionnement hydrodynamique, l'utilisation de modèles analytiques de type piston, exponentiel (composants d'âges différents dont les proportions décroissent exponentiellement avec l'âge) et mélange binaire (à deux pôles). Les modèles de calcul « d'âge » choisis doivent être adaptés au mode de recharge de la nappe.

Il existe quatre modèles de mélange hypothétiques qui peuvent généralement être utilisés pour décrire certaines des variations observées dans les mélanges d'eaux souterraines (Illustration 18):

- Le modèle piston (PFM), considérant qu'il n'y a pas de mélange et aucune modification des activités par dispersion, diffusion ou échange direct lors du transport.
- le modèle exponentiel (EPM), à recharge uniforme sur toute la surface de la nappe, où, au sein d'un point d'observation, tel qu'un puits avec une crépine sur toute l'épaisseur de la nappe, se mélangent des eaux avec des temps de transfert très différents..

- le modèle de type mélange à deux pôles (BMM). Un des deux pôles peut être considéré comme de l'eau ancienne sans CFC donc antérieur à 1950. Le deuxième pôle est de l'eau jeune (>1950) d'âge variable. On peut toutefois aussi considérer des mélanges entre deux pôles relativement jeunes post 1950. Le résultat de la datation par l'utilisation d'un modèle de mélange binaire est donc un pourcentage d'eau jeune dans le mélange.
- Le modèle exponentiel-piston (EPM), correspond par exemple à une situation dans laquelle un aquifère reçoit une recharge répartie dans une zone, non confinée en amont, relativement large par rapport à l'étendue totale de l'aquifère, qui se poursuit par une zone confinée en aval.



Illustration 18: Schémas des modèles d'écoulement par piston, exponentiel et de mélange binaire



Illustration 19: Principe de l'estimation du temps de résidence à partir des teneurs en gaz atmosphériques (CFCs et SF₆) (Kloppmann et al., 2017)



Illustration 20 : L'utilisation combinée de deux traceurs (ici CFC-12 et SF6) avec différentes fonctions d'entrée (formes de courbes) peut être utilisée pour mieux comprendre le régime d'écoulement des eaux souterraines (Goody, 2009 disponible à http://www.groundwateruk.org/PrintView.aspx?i=78)

Ce qu'il faut retenir...

Le traçage des sources de nitrates dans l'environnement est d'autant plus pertinent lorsque la double approche isotopique (δ^{15} N-NO₃ et δ^{18} O-NO₃) est associée avec d'autres traceurs.

Les plus pertinents identifiés à ce jour et ayant fait l'objet de nombreuses études couronnées de succès sont les isotopes du bore (δ^{11} B). Ce traceur permet notamment d'identifier les apports des rejets de stations d'épuration. Le bore utilisé dans les lessives n'est pas éliminé par les traitements épuratoires classiques. Celui-ci a un rapport isotopique bien spécifique et un comportement conservatif dans les rivières qui permet de quantifier les mélanges.

Les molécules organiques de types produits pharmaceutiques peuvent être de bons marqueurs des eaux usées, leur taux de rejet sont cependant très variables, et leur comportement dans l'environnement n'est souvent pas conservatif (certaines molécules n'ont pas encore fait l'objet d'études spécifiques en ce sens). Leur utilisation nécessite donc une bonne connaissance du milieu et une caractérisation des rejets.

De même, l'anomalie de Gadolinium, est un marqueur pertinent des rejets d'eaux usées, sous réserve que les habitants raccordés à une station d'épuration aient effectué un IRM la veille ou le jour même, ce qui réserve la pertinence de ce traceur aux « grosses » stations d'épurations. De plus, les variations temporelles des rejets sont importantes ce qui rend difficile la quantification des apports.

L'utilisation des marqueurs microbiologiques sont en plein essor et pourraient dans le futur prendre plus de place dans ce genre d'étude de traçages des sources polluantes.

S'il apparait qu'il n'existe pas de traceur unique et univoque pour identifier les sources de nitrates dans l'environnement, il existe un certain nombre de traceurs potentiels pertinents dont le choix d'application devra se faire sur la base d'un diagnostic détaillé du milieu à étudier. Ce diagnostic devra reposer sur l'inventaire de la pression anthropique du milieu et son fonctionnement hydrologique. Le fonctionnement hydrologique pourra avantageusement inclure des outils tels que les CFCs et SF6 pour estimer le temps de résidence moyen des eaux dans les aquifères, permettant ainsi de donner des indications quant aux temps de réaction du système suite à la mise en œuvre des plans de mesures pour limiter les apports azotés au milieu.

2.4 LES ISOTOPES DES PHOSPHATES

L'eutrophisation est un défi mondial majeur pour les lacs et rivières, elle est étroitement associée à l'enrichissement anthropique du phosphore (P) dans l'environnement. Les apports de phosphore dans les rivières sont généralement dominés par des sources diffuses liées aux activités agricoles et des sources ponctuelles telles que les effluents de traitement des eaux usées. Tout comme pour l'azote, distinguer les sources de phosphore dans l'environnement est nécessaire afin de lutter efficacement contre l'eutrophisation des milieux.

L'approche isotopique sur les phosphates (PO₄-) est encore très peu développée et ses potentialités d'application quant à la distinction des sources n'est pas encore clairement établie

(Tamburini et al., 2014 ; Davies et al., 2014). Le phosphore ne possède qu'un seul isotope stable, ce qui limite l'approche isotopique aux seuls isotopes de l'oxygène des phosphates ($\delta^{18}O_{PO4}$).

Les liaisons P-O du phosphate inorganique résistent à l'hydrolyse inorganique dans des conditions de température, de pression et de pH typiques des écosystèmes terrestres et souterrains, ainsi la signature $\delta^{18}O_{PO4}$ peut refléter la composition isotopique des sources de P dans un écosystème. En revanche, les réactions catalysées par des enzymes clivent les liaisons P-O des phosphates, ce qui entraîne un échange entre les isotopes de l'oxygène du phosphate inorganique et l'oxygène de l'eau, pouvant ainsi masquer la signature originelle du phosphate. Le fractionnement isotopique de l'oxygène à l'équilibre entre le phosphate inorganique dissous et l'eau ($\alpha_{PO4-H2O}$) aux températures de surface a récemment été déterminé en laboratoire (Chang et Blake, 2015).

Dans leurs travaux récents sur l'évaluation de la composition isotopique stable de l'oxygène de phosphate en tant que traceur de phosphore provenant d'installations de traitement des eaux usées, Gooddy et al. (2018) pointent que malgré les avancées significatives de ces dernières années sur la compréhension des mécanismes de fractionnement isotopiques dans les milieux naturels, un important travail de recherche reste à faire avant de potentiellement disposer d'un outil de discrimination des sources de phosphates.

3 Les isotopes des métaux pour le traçage des sources et des transferts des métaux (Pb, Zn, Cu, Ni) dans l'environnement

3.1 INTRODUCTION

Les métaux de transition et post-transition, qui comprennent les éléments des groupes 3 à 12 du tableau périodique (Illustration 21), jouent d'importants rôles géologiques et biologiques. Ils sont aussi présents dans un nombre considérable d'applications industrielles, et sont largement répandus dans l'environnement. Tous ces éléments ont des isotopes stables, c'est-à-dire des isotopes ne se désintégrant pas par radioactivité. On parle alors d'isotopes stables dit « non traditionnels » par opposition aux isotopes des éléments carbone, azote, oxygène, soufre et hydrogène habituellement utilisés en géologie. Parmi ces éléments, certain ont des isotopes qui sont issus de la désintégration d'isotopes radioactifs, il s'agit alors d'isotopes radiogéniques (par exemple plomb, osmium issus respectivement de uranium, thorium et rhénium) (Illustration 21). En raison de ces processus radiogéniques, les compositions isotopiques de ces éléments sont généralement assez variables dans la nature. En comparaison, les éléments, dont l'abondance isotopique n'est influencée que par les seuls processus physico-chimiques, ont des fractionnements beaucoup plus faibles (par exemple fer, cuivre, zinc, etc.). Depuis une vingtaine d'années, le développement des techniques spectrométriques ont permis l'analyse des compositions en isotopes de ces éléments avec une très grande précision (Belshaw et al., 2000; Halliday et al., 1995; Maréchal et al., 1999). Leur composition isotopique est alors exprimée en notation « delta » qui représente l'écart du rapport isotopique de l'échantillon par rapport à celui d'un standard, multiplié par 1000 afin de rendre compte de faible variation isotopique. Des fractionnements isotopiques significatifs ont alors pu être observés à la fois pour des éléments sensibles aux réactions oxydo-réductions tels que fer, cuivre et chrome, mais aussi pour des éléments ne possédant qu'un seul degrés d'oxydation dans la nature comme cadmium et zinc. En Sciences de l'Environnement, ces systématiques isotopiques sont de plus en plus utilisées pour comprendre des questions importantes telles que la traçabilité des contaminations métalliques et leur devenir dans l'environnement.

Quatre systématiques isotopiques sont en particulier développées dans ce rapport : les compositions isotopiques en plomb (Pb) utilisées depuis les années 70 en géologie, les isotopes du cuivre (Cu) et zinc (Zn) analysés depuis les années 2000, et enfin ceux du nickel (Ni) dont l'applicabilité reste à démontrer dans des études environnementales.



Illustration 21 : Tableau périodique des éléments avec une focalisation sur les métaux de transition et post-transition (groupes 3 à 12). Pour ces éléments, les propriétés qui influencent leurs compositions isotopiques sont renseignées : (1) le nombre d'isotopes stables (coin inférieur droit), (2) la masse de l'isotope couramment utilisée dans la notation delta ou bien l'isotope le plus abondant (coin supérieur gauche), (3) l'influence potentielle des processus radiogéniques sur leur abondance isotopique est notée « RAD » (sous le symbole de l'élément). Les éléments pour lesquels les développements récents des techniques spectrométriques ont permis l'analyse des compositions isotopique avec une très grande précision sont notés en gras (modifié à partir de Wiederhold 2015).

3.2 METHODES

Les méthodes à mettre en œuvre pour la détermination des rapports isotopiques des métaux comprennent un certain nombre de précautions qui vont du prélèvement sur le terrain, les préparations des échantillons en salle blanche, à la mesure des rapports isotopiques par spectrométrie de masse de manière juste et précise. L'ensemble de ces méthodes est détaillé en annexe 1.

3.3 LES OUTILS DE LA GEOCHIMIE ISOTOPIQUE DES METAUX

3.3.1 Le Système isotopique du plomb (Pb)

Le Pb est principalement utilisé dans les batteries automobiles, mais également dans les pigments, les munitions, les alliages, l'enrobage de câbles, la soudure, les carburants etc, et anciennement dans les peintures (Illustration 22). L'élément Pb se rencontre dans la nature sous plusieurs états d'oxydation : Pb²⁺ (Pb(II)) et Pb⁴⁺ (Pb(IV)). Ce métal est très toxique pour l'Homme où il conduit à des effets cancérigènes et à des effets délétères sur le développement (eg. Garnier, 2005).



Illustration 22 : La céruse ou blanc de plomb est un carbonate de plomb employé depuis l'Antiquité comme pigment dans les peintures. Depuis 1948 son emploi est interdit, il est cependant toujours présent dans les peintures anciennes.

Le plomb (Pb) possède quatre isotopes stables : ²⁰⁴Pb (1.42%), ²⁰⁶Pb (24.14%), ²⁰⁷Pb (22.08%) et ²⁰⁸Pb (52.35%). Seul l'isotope ²⁰⁴Pb est non-radiogénique, c'est-à-dire qu'il n'est pas issu de la décroissance radioactive d'un isotope-père. Son abondance est donc restée constante au cours du temps depuis la formation de la Terre. Les isotopes ²⁰⁸Pb, ²⁰⁷Pb et ²⁰⁶Pb sont, quant à eux, radiogéniques, c'est-à-dire qu'ils sont issus de la décroissance radioactive au cours du temps d'un isotope-père radioactif, ²³²Th, ²³⁵U et ²³⁸U respectivement. Ainsi, les compositions isotopiques du plomb dépendent des teneurs originelles en Pb, U et Th et de l'âge de la formation géologique émettrice. Les compositions isotopiques en plomb sont généralement exprimées en rapports isotopiques ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb et ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb normalisés à la valeur du standard international NIST SRM 981. La gamme de variation des compositions isotopiques des différentes minéralisations est très importante, à tel point que contrairement au Ni, Cu et Zn elle masque totalement les éventuels fractionnements isotopiques liés aux processus physicochimiques. Ainsi, le Pb apparaît comme un traceur isotopique conservatif et donc privilégié des sources de Pb. Le plomb dispersé dans l'environnement va conserver la signature isotopique de la minéralisation dont il est issu.

a) Compositions isotopiques en Pb dans les échantillons naturels

La mesure des isotopes de Pb a été développée dans les années 70, il existe donc aujourd'hui un nombre considérable de données sur les compositions isotopiques des minerais riches en Pb dans la Littérature (par exemple Boni and Koeppel, 1985; Marcoux, 1987; Stos-Gale et al., 1995). Beaucoup utilisées en Archéométrie dans le cadre d'étude de provenance d'objets anciens (par exemple Dayton and Dayton, 1986; Stos-Fertner and Gale, 1979), les compositions isotopiques des minerais du bassin méditerranéen font même l'objet d'une base de données disponible sur internet (brettscaife.net).

Dans les rivières peu impactées par l'activité humaine, les concentrations de Pb en solution (phase dissoute) sont généralement très faibles et en moyenne de 0.079 µg/L (Gaillardet et al., 2003), alors que les teneurs dans la phase particulaire des rivières (sédiment & matières en suspension (MES)) sont de l'ordre de 45 mg/kg (Gaillardet et al., 1999). Pour les rivières peu impactées par les activités anthropiques, les concentrations de Pb en solution sont souvent inférieures à la valeur de la Norme de Qualité Environnementale (NQE, 1.2 µg/L) et les

concentrations en Pb dans la phase particulaire sont généralement inférieures au seuil S1 (seuil réglementaire en vigueur pour les sédiments des cours d'eau de 100 mg/kg pour le Pb).

b) Impact de l'anthropisation du milieu sur les compositions isotopiques en Pb

En raison des faibles concentrations du Pb en solution dans les rivières, le traçage des sources de plomb anthropique dans les eaux naturelles a été relativement peu étudié pour ce qui concerne la phase dissoute (< 0.45 µm) proprement dite (Kurkjian et al., 2004; Leybourne et al., 2009; Monna et al., 1995; Roy, 1996). En revanche, il existe un nombre important d'études portant sur les compositions isotopiques en Pb de la phase particulaire des rivières, sur laquelle Pb est préférentiellement fixé (MES et sédiment) (par exemple Elbaz-Poulichet et al., 1984; Négrel and Petelet-Giraud, 2012).

L'exemple le plus connu de traçage en utilisant les isotopes du Pb est celui des essences plombées. En effet jusque dans les années 2000, de grandes quantités de Pb sont ajoutées dans les essences comme antidétonant (jusqu'à 150 mg/L, Roy, 1996), or le plomb ajouté provient du gisement de Broken Hill (Australie) qui a une signature isotopique très particulière (²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb~17, Doe and Stacey, 1974), comparée au plomb des gisements européens (²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb=18-18.7, par exemple Boni and Koeppel, 1985; Marcoux, 1987; Stos-Gale et al., 1995). Cette différence a permis de tracer aisément la contribution du Pb des essences dans les rivières, les pluies et les particules en suspension dans l'air en France et au Royaume-Uni (Monna et al., 1997; Roy, 1996) (Illustration 23).



Illustration 23 : Compositions isotopiques du Pb en solution dans la Seine (²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb vs. ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb). Le Pb présent dans la phase dissoute de la Seine est un mélange entre une composante naturelle, un apport lié aux essences et un apport industriel (Roy, 1996).

Une étude publiée par Roy et Négrel (2001) a également montré que les engrais et les amendements calcaires pouvaient avoir une signature isotopique très enrichie (jusqu'à ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb=200), comparé au Pb européen (²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb=18-18.7). Pour les engrais phosphatés, ces valeurs très radiogéniques seraient dues à leur rapport U/Pb élevé entrainant une composition isotopique très enrichie. Cette signature très particulière a permis d'établir l'impact de l'activité agricole dans les sédiments de la Loire (Négrel et Petelet-Giraud, 2012).

Les compositions isotopiques du Pb d'origine industrielle sont beaucoup plus variables, puisqu'elles représentent les différentes minéralisations riches en Pb employées dans les différentes industries qui importent aujourd'hui des minerais de partout en Europe et dans le Monde. Cependant, il est possible de tracer l'impact du plomb industriel dans les eaux et sédiments si ce dernier possède une signature isotopique différente de celle du Pb local. Par exemple, Cloquet et al. (2006) utilisent les isotopes du Pb afin de tracer l'origine et l'évolution des pollutions en plomb des sols de la raffinerie Pb-Zn de Metaleurop à Noyelles-Godault (France). En utilisant les compositions isotopiques en Pb, Elbaz-Poulichet et al. (1986) déterminent l'apport industriel dans des sédiments prélevés dans la Seine, le Rhône, la Garonne et la Loire.

3.3.2 Le système isotopique du zinc (Zn)

Le Zn est utilisé dans de nombreux produits industriels : les alliages métalliques, les pigments dans les peintures, les engrais et pesticides agricoles, les matériaux de toiture galvanisés (Illustration 24), etc. Le zinc est stable à la surface de la Terre sous un seul degré d'oxydation : Zn²⁺ (Zn (II)). En ce qui concerne la santé humaine, un excès de Zn est associé à un stress oxydatif qui peut entrainer des maladies chroniques.



Illustration 24 : Couverture en zinc sur les toits de Paris. En France, les toitures en zinc sont essentiellement situées en région parisienne, à Paris la surface de toitures en zinc est estimée à 5 km2 (Gouzy and Brignon, 2014) © wikipedia - Coyau.

L'élément Zn possède 5 isotopes : ⁶⁴Zn (48.63%), ⁶⁶Zn (27.90%), ⁶⁷Zn (4.10%), ⁶⁸Zn (18.75%), ⁷⁰Zn (0.62%). Les compositions isotopiques en Zn sont exprimées par rapport au standard JMC 3-0749 L appelé "JMC Lyon" en notation « delta », généralement sous la forme $\delta^{66/64}$ Zn selon l'équation suivante avec l'unité pour mille (‰) :

$$\delta^{66/64} Zn = \left[\frac{\left({}^{66}Zn/{}^{64}Zn \right)_{\acute{e}chantillon}}{\left({}^{66}Zn/{}^{64}Zn \right)_{\rm JMC\,Lyon}} - 1 \right] \times 1000$$

a) Compositions isotopiques en Zn dans les échantillons naturels

Pour cet élément, en raison de sa masse atomique relativement élevée (65.41 g/mol) et de son degré d'oxydation stable dans la nature (+2), la gamme de variation des compositions isotopiques dans les matériaux terrestres d'origine naturelle est relativement faible et estimée à environ 1.25 ‰ par unité de masse atomique (John et al., 2008; Toutain et al., 2008). Le principal minerai de zinc exploité est la sphalérite ou blende (ZnS), qui représente 90% de la production actuelle mondiale en Zn (Gordon et al., 2003). Pour ce type de minéralisation et d'autres minéraux soufrés

comme la galène (PbS) ou la chalcopyrite (CuFeS₂), les variations isotopiques sont relativement faibles avec une moyenne de +0.12 \pm 0.27 ‰ (1 σ)(Aranda et al., 2012; Chapman et al., 2006; Gagnevin et al., 2012; John et al., 2008; Maréchal et al., 1999; Mason et al., 2005; Mattielli et al., 2009; Pašava et al., 2014; Quantin et al., 2017; Sivry et al., 2008; Sonke et al., 2008; Wanty et al., 2013; Weiss et al., 2007; Wilkinson et al., 2005)(Illustration 25).



Illustration 25 : (a) Mine de blende de Saint-Salvy (Tarn, France) ©BRGM-Daniel Cassard, (b) Répartition des compositions isotopiques en Zn pour la sphalérite et d'autre minéraux soufrés (Aranda et al., 2012; Chapman et al., 2006; Gagnevin et al., 2012; John et al., 2008; Maréchal et al., 1999; Mason et al., 2005; Mattielli et al., 2009; Pašava et al., 2014; Quantin et al., 2017; Sivry et al., 2008; Sonke et al., 2008; Wanty et al., 2013; Weiss et al., 2007; Wilkinson et al., 2005).

Dans les rivières peu impactées par l'activité humaine, les concentrations de Zn en solution (phase dissoute) sont en movenne de 0.6 µg/L (Gaillardet et al., 2003). La phase particulaire (sédiment & MES) des rivières contient des quantités plus importantes en Zn avec une valeur moyenne de 151 mg/kg (Gaillardet et al., 1999). Pour les rivières peu anthropisées, nous avons donc des concentrations de Zn en solution largement inférieures à la valeur de la NQE (7.8 µg/L) et des teneurs en Zn dans la phase particulaire généralement inférieures au seuil S1 (300 mg/kg). Dans ces rivières peu impactées ([Zn]_{dissous} $\leq 2 \mu g/L$), les compositions isotopiques du Zn en solution sont comprises entre +0.2 et +0.4 ‰ avec des valeurs proches du Bulk Silicate Earth (BSE, 0.28 ± 0.05 ‰ (2₀)) (Illustration 26)(Chen et al., 2014, 2013a, 2008; Desaulty et al., 2013; Little et al., 2014). Des études précédentes ont montré que les MES et les sédiments ont, en général, des compositions isotopiques proches ou légèrement appauvries par rapport à celle de la phase dissoute associée (Chen et al., 2009; Desaulty et al., 2013). L'Illustration 27 représente les signatures isotopiques en Zn pour la phase particulaire de lacs et rivières peu impactés ([Zn]_{particulaire}≤ 200 mg/kg) ; la plupart des échantillons ont une composition isotopique comprise entre +0.1 et +0.3 ‰ (Chen et al., 2008; Desaulty et al., 2013; Guinoiseau et al., 2018; Petit et al., 2015; Sivry et al., 2008; Thapalia et al., 2015, 2010). Ces données prennent en comptent l'Amazone et ses affluents, dont le Rio Negro qui possède une signature isotopique considérablement appauvrie. Cette composition isotopique particulière est liée à la présence dans les MES du Rio Negro de kaolinite dans laquelle le Zn est structurellement incorporé (Guinoiseau et al., 2018). Si on ne considère pas ce cours d'eau, la valeur moyenne des compositions isotopiques en Zn des MES et des sédiments pour les lacs et rivières non impactés par les activités anthropiques est proche de celle du BSE avec une valeur de 0.29 ± 0.08 (1 σ).



Illustration 26 : (a) Synthèse des données de la littérature concernant les compositions isotopiques de Zn en solution dans les rivières peu impactées ([Zn]_{dissous} ≤ 2 µg/L) en fonction de leur concentration en Zn (Chen et al., 2014, 2008; Desaulty et al., 2013; Little et al., 2014). La valeur du BSE (pour Bulk Silicate Earth) établie par Chen et al. (2013) est indiquée par une ligne orange en pointillés : 0.28 ± 0.05 ‰ (2σ).(b) Répartition des compositions isotopiques de Zn en solution dans les rivières peu impactées.



Illustration 27 : (a) Synthèse des données de la littérature concernant les compositions isotopiques de Zn de MES et sédiments dans des lacs et des rivières peu impactés ([Zn]_{particulaire}≤ 200 mg/kg) en fonction de leur teneur en Zn (Chen et al., 2008; Desaulty et al., 2013; Guinoiseau et al., 2018; Petit et al., 2015; Sivry et al., 2008; Thapalia et al., 2015, 2010). La valeur du BSE (pour Bulk Silicate Earth) établie par Chen et al. (2013) est indiquée par une ligne orange en pointillés : 0.28 ± 0.05 ‰ (2σ).(b) Répartition des compositions isotopiques de Zn des MES et sédiments dans les lacs et rivières peu impactées.

b) Impact des processus physico-chimiques sur les compositions isotopiques en Zn

Les isotopes de Zn sont des traceurs des processus physico-chimiques, en effet les mécanismes qui provoquent le transfert des métaux entre la phase dissoute et particulaire des environnements aqueux vont entrainer des fractionnements isotopiques. Dans ce rapport, nous définissons le fractionnement isotopique entre le Zn lié ou adsorbé sur une phase solide organique ou inorganique et le Zn en solution comme suit :

$$\Delta^{66/64}$$
 Zn_{solide-solution}= $\delta^{66/64}$ Zn_{solide}- $\delta^{66/64}$ Zn_{solution}

Ces différents mécanismes et leur impact sur les signatures isotopiques sont résumés dans l'Illustration 28 et Illustration 29 ci-dessous.



Illustration 28 : Récapitulatif des principaux processus physico-chimiques modifiant les compositions isotopiques en Zn dans l'environnement (Balistrieri et al., 2008; Coutaud et al., 2014; Dong and Wasylenki, 2016; Fernandez and Borrok, 2009; Gélabert et al., 2006; Guinoiseau et al., 2016; John et al., 2007a; Jouvin et al., 2012, 2009; Juillot et al., 2008; Kafantaris and Borrok, 2014; Nelson et al., 2017; Pokrovsky et al., 2005; Samanta et al., 2018; Tang et al., 2016; Viers et al., 2007). La valeur moyenne pour le fractionnement de l'adsorption sur les phases minérales est indiquée par une ligne noire en pointillés : +0.31 ‰ (Szynkiewicz and Borrok, 2016).

Dissolution	II	\rightarrow	<u>Dissolution des sulfures</u> (∆ ^{66/64} Zn _{solide-solution} ≈0) : La dissolution oxydante des sulfures entraine peu de fractionnement, la solution pouvant être très légèrement enrichie en isotopes lourds jusqu'à un maximum de +0.2‰ (Fernandez and Borrok, 2009).
Précipitation	ć	\rightarrow	<u>Précipitation</u> ($\Delta^{66/64}$ Zn _{solide-solution} ??) : Les fractionnements isotopiques engendrés par d'autres mécanismes qui influent sur la composition de la phase dissoute comme la coprécipitaion des métaux traces n'ont pour le moment par été évalués.
Adsorption	+	\rightarrow \rightarrow	Adsorption sur les minéraux (Δ ^{66/64} Zn _{solide-solution} >0): Même si quelques exceptions sont recensées dans la littérature (Pokrovsky et al., 2005), l'adsorption sur les phases minérales entraine généralement un appauvrissement de la signature isotopique de la phase dissoute, ce sont les isotopes les plus lourds qui sont préférentiellement incorporés avec un fractionnement en moyenne de +0.31‰ (Szynkiewicz and Borrok, 2016). Des études ont mesuré un fractionnement dans ce sens pour l'adsorption sur l'oxyhydroxyde ferrique amorphe (+0.52‰, Balistrieri et al., 2008), sur la ferrihydrite (+0.53‰, Juillot et al., 2008), sur la goethite (+0.29‰, Juillot et al., 2008), sur la calcite (entre +0.41 et 0.73‰, Dong et Wasylenki, 2015) sur la kaolinite (entre +0.11‰ et +0.49‰, Guinoiseau et al., 2016) et sur le quartz et la silice amorphe (jusqu'à +1.05‰, Nelson et al., 2017). Adsorption sur les microorganismes (Δ ^{66/64} Zn _{solide-solution>0}) : Gélabert et al. (2006) ont mesuré un fractionnement Δ ^{66/64} Zn _{solide-solution} >0) : Gélabert et al. (2006) ont mesuré un fractionnement Δ ^{66/64} Zn _{solide-solution} >0) : Gélabert et al. (2006) ont mesuré un fractionnement Δ ^{66/64} Zn _{solide-solution} >0) : Gélabert et al. (2006) ont mesuré un fractionnement Δ ^{66/64} Zn _{solide-solution} >0) : Gélabert et al. (2006) ont mesuré un fractionnement Δ ^{66/64} Zn _{solide-solution} >0) : Gélabert et al. (2006) ont mesuré un fractionnement Δ ^{66/64} Zn _{solide-solution} >0) : Gélabert et al. (2006) ont mesuré un fractionnement Δ ^{66/64} Zn _{solide-solution} >0) : Gélabert et al. (2006) ont mesuré un fractionnement Δ ^{66/64} Zn _{solide-solution} compris entre +0.43 et +0.27‰ pour des cellules de diatomée. Kafantaris et Borrok (2014) rapportent un enrichissement en isotopes lourds pour des bactéries gram-négative et gram-positive (+ 0.46‰).
Complexation	+	\rightarrow	<u>Complexation sur des constituants organiques</u> ($\Delta^{66/64}$ Zn _{solide-solution} >0) : Jouvin et al. (2009) montrent que la complexation sur l'acide humique, un analogue de la matière organique entraine un enrichissement en isotope lourd de la matière organique par rapport au Zn en solution ($\Delta^{66/64}$ Zn _{solide-solution=} +0.24 ‰).
Assimilation	+ 0n -' +	\rightarrow \rightarrow	Assimilation par des microorganismes (Δ ^{66/64} Zn _{solide-solution} α espèce) : Il n'y a pas de systématique de fractionnement pour ce mécanisme qui selon l'organisme vivant étudié peut entrainer un enrichissement (Cloquet et al., 2008; John et al., 2007a; Samanta et al., 2018) ou un appauvrissement (Coutaud et al., 2014; Gélabert et al., 2006; Kafantaris and Borrok, 2014) de la phase dissoute par rapport à la biomasse. <u>Assimilation par les plantes</u> (Δ ^{66/64} Zn _{solide-solution>0) : Concernant les végétaux supérieurs, les fractionnements au sein d'une même plante peuvent être importants d'un organe à l'autre (jusqu'à 1.73‰ entre les tiges et les feuilles), on constate toutefois que le système racinaire et les tiges sont généralement enrichis en isotopes lourds par rapports aux horizons pédologiques portant les nutriments (jusqu'à 0.63‰) (Jouvin et al., 2012; Tang et al., 2016; Viers et al., 2007).}

Illustration 29 : Récapitulatif des principaux processus physico-chimiques modifiant les compositions isotopiques en Zn dans l'environnement.

c) Impact des processus anthropiques sur les compositions isotopiques en Zn

Les procédés métallurgiques employés par l'Homme afin d'extraire le Zn des minerais et obtenir du Zn métallique vont impacter les compositions isotopiques naturelles des minerais. En général en pyrométallurgie pour les procédés à haute température dans les fourneaux, le rendement de récupération du Zn étant proche de 100%, les fractionnements isotopiques entre le minerai et le

métal produit sont faibles (Shiel et al., 2010; Sonke et al., 2008). Ainsi John et al. (2007b) montrent que le Zn présent dans diverses pièces métalliques (monnaie, clou, etc) possède une gamme de variations isotopiques (entre +0.1 ‰ et + 0.3 ‰) proche de celle des minerais (entre 0 ‰ et + 0.4 1/2020%). En revanche, en raison de réactions d'évaporation et de condensation lors du procédé d'extraction, les déchets de l'opération (scorie) ont une signature isotopique considérablement enrichie (jusqu'à + 1.5 ‰, Sivry et al., 2008; Sonke et al., 2008), et les particules qui s'échappent par la cheminée du fourneau ont une signature très appauvrie (jusqu'à -0.6 ‰, Mattielli et al., 2009; Sonke et al., 2008) comparées à celle du minerais. Comme évoqué précédemment, Zn est aussi largement utilisé pour couvrir des pièces métalliques pour les protéger de la corrosion. Le Zn peut être déposé sur la pièce soit en la plongeant dans un bain liquide de Zn fondu ou bien par dépôt électrolytique (électrodéposition). En comparant les compositions isotopiques d'objets recouverts de Zn en utilisant l'une ou l'autre de ces méthodes, John et al. (2007b) montrent que les objets galvanisés à chaud ont une signature isotopique proche de celle des minerais alors que les pièces avec un dépôt électrolytique ont une signature très appauvrie (jusqu'à -0.60 ‰). Ce résultat a été vérifié par des expériences en laboratoire, qui montrent également un appauvrissement du métal déposé (de -1 à -3.9 ‰) qui conduit à un enrichissement de l'effluent associé (Black et al., 2014; Kavner et al., 2008). La lixiviation d'une toiture en zinc par Chen et al. (2008) conduit également à une composition isotopique appauvrie (-0.10 ‰), proche de celle des eaux qui ruissellent sur les toits de Paris (entre -0.02 et -0.11‰). Les compositions isotopiques des effluents de stations d'épuration urbaines et industrielles de différente taille sont également appauvries (jusqu'à -0.03 ‰, Chen et al., 2008; Desaulty et Millot, 2017) comparé à la signature des eaux de surface non impactées (+0.2 ‰ et +0.4 ‰). Cet appauvrissement pourrait être dû à l'action des bactéries qui interviennent dans le processus d'épuration des eaux.

d) Impact de l'anthropisation du milieu sur les compositions isotopiques en Zn

L'anthropisation du milieu naturel par les activités minières, agricoles ou industrielles peut impacter non seulement les teneurs en Zn des rivières, mais aussi potentiellement leurs compositions isotopiques.

Les rivières dans des zones minières ont des concentrations de Zn en solution très élevées (jusqu'à 70 mg/L, Szynkiewicz and Borrok, 2016), cependant leurs compositions isotopiques sont proches de celle des minéralisations et donc d'une signature isotopique naturelle (Illustration 30). Ces signatures isotopiques sont dues au fait que le Zn en solution dans les rivières résultent de la dissolution de minéraux riches en Zn, or ce processus n'entraine qu'un faible enrichissement de la solution (Illustration 29). Par conséquent, il n'est pas possible en utilisant les compositions isotopiques en Zn de déterminer l'impact de drainage acide minier sur des eaux de surface.

Dans d'autres cas les isotopes du Zn peuvent être utilisés avec succès comme traceurs de sources anthropiques de pollution dans les rivières, les lacs et les estuaires impactés par l'activité humaine. Par exemple dans son étude sur la baie de Sepetiba (Brésil), Araújo et al. (2017a) utilisent les compositions isotopiques en Zn de carottes de sédiments et de MES afin de reconstituer l'évolution temporelle et spatiale d'une contamination en zinc liée à une industrie métallurgique (Illustration 31). Sivry et al. (2008) à partir de l'étude de carottes sédimentaires montrent également l'impact de l'activité d'une raffinerie de Zn dans les sédiments de la rivière Lot (France). Dans ces deux cas le Zn anthropique se caractérise par une signature isotopique élevée (jusqu'à +1.50 ‰, Sonke et al., 2008) comparée à celle des rivières peu impactées (entre +0.2 ‰ et +0.4 ‰). Cette différence est liée au fractionnement isotopique engendré lors des processus métallurgique (cf. § précédent).



Illustration 30 : Compositions isotopiques du Zn en solution en fonction des concentrations en Zn dans des rivières situées dans des zones minières du Colorado, USA (Aranda et al., 2012; Borrok et al., 2009; Szynkiewicz and Borrok, 2016).

Dans son étude sur le bassin de la Seine, Chen et al. (2009, 2008) montrent l'impact des rejets de station d'épuration et du lessivage des toits en Zn de Paris sur la phase dissoute et particulaire du fleuve (Illustration 31). Dans ce cas, le Zn anthropique se caractérise par une signature isotopique appauvrie (jusqu'à -0.07 ‰, Chen et al., 2008) comparée au Zn d'origine géogénique (entre +0.2 ‰ et +0.4 ‰). Comme évoqué précédemment, cette signature basse est sans doute liée au procédé de déposition du Zn métallique et à l'activité bactérienne dans les stations d'épuration.



Illustration 31 : Exemple de l'utilisation des isotopes du Zn afin de tracer des contributions anthropiques dans des rivières et estuaires : (a) Compositions isotopiques en fonction des concentrations pour des carottes sédimentaires et MES prélevées dans la baie de Sepetiba (Brésil), (b) Compositions isotopiques du Zn en solution en fonction des concentrations pour la Seine, le long d'un transect de la source à l'estuaire (Araújo et al., 2017a; Chen et al., 2008).

3.3.3 Le système isotopique du cuivre (Cu)

Le cuivre est stable à la surface de la Terre sous deux états d'oxydation: Cu¹⁺ (Cu (I)), et Cu²⁺ (Cu (II)). La forme Cu⁺ est la forme la plus commune dans les minéraux sulfurés tels que la chalcopyrite (CuFeS₂), alors que dans les solutions aqueuses c'est la forme Cu²⁺ qui prédomine. L'élément Cu est présent dans une large gamme de produits industriels : les câbles électriques, les alliages métalliques, la peinture de bateaux « antifouling », les conduites d'alimentation en eau et en gaz, les pièces de monnaie, et les fongicides (Illustration 32). En ce qui concerne la santé humaine, un excès de Cu dans l'organisme est associé à un stress oxydatif qui peut contribuer à des maladies chroniques.



Illustration 32 : Publicité pour de la bouillie bordelaise (CuSO₄+Ca(OH)₂) datant de 1903. Le cuivre est utilisé en viticulture et en arboriculture fruitière comme traitement fongicide contre le mildiou et l'oïdium généralement sous forme de sulfate.

L'élément Cu possède 2 isotopes stables : ⁶⁵Cu (69.17%) et ⁶³Cu (30.83%). Les compositions isotopiques en Cu sont exprimées par rapport au standard international NIST SRM 976 en notation « delta » selon l'équation suivante avec l'unité pour mille (‰) :

$$\delta^{65/63} Cu = \left[\frac{\left({}^{65} Cu / {}^{63} Cu \right)_{\underline{\acute{e}chantillon}}}{\left({}^{65} Cu / {}^{63} Cu \right)_{\underline{NIST SRM 976}}} - 1 \right] \times 1000$$

a) Compositions isotopiques en Cu dans les échantillons naturels

Dans la littérature, il existe un nombre important d'études isotopiques portant sur les minéralisations riches en Cu (chalcopyrite, malachite, etc.). Les variations des valeurs de $\delta^{65/63}$ Cu reportées dans la littérature sont assez importantes (-4 à +7 ‰) et liées aux conditions thermodynamiques de formation du minerai (voir par exemple Asael, Matthews, Bar-Matthews, & Halicz, 2007; Larson et al., 2003; Mathur et al., 2009). Une minéralisation formée dans des environnements hydrothermaux à température élevée (> 250°C, telle que chalcopyrite) a une gamme de variation isotopique très réduite (-1 à +1 ‰), alors que des minerais liés à des

processus supergènes ou à l'oxydation/altération de surface à basses températures (< 100°C, telle que malachite, azurite) possèdent des signatures isotopiques beaucoup plus variables et généralement enrichies en isotopes lourd.



Illustration 33 : Synthèse des données de la Littérature concernant les compositions isotopiques en Cu des rivières peu impactées en Cu ([Cu]_{dissous} \leq 3 µg/L)(Guinoiseau et al., 2018; Petit et al., 2013; Vance et al., 2008). Les symboles pleins et vides représentent respectivement les données pour le Cu dissous dans les rivières et le Cu dans la phase particulaire (MES et sédiments). Pour chaque jeu de données, la concentration en Cu est indiquée pour la phase dissoute ([Cu]_b) et la phase particulaire ([Cu]_P). La composition isotopique moyenne pour les grands fleuves mesurée par Vance et al. (2008) est indiquée par une ligne bleue en pointillés : +0.68 ± 0.35 ‰ (1 σ). La valeur du BSE (pour Bulk Silicate Earth) établie par Savage et al. (2015) est indiquée par une ligne orange en pointillés : 0.07 ± 0.10 ‰ (2 σ).

Dans les rivières peu impactées par l'activité humaine, les concentrations de Cu en solution (phase dissoute) sont généralement comprises entre 1 et 2 µg/L (Gaillardet et al., 2003; Vance et al., 2008). La phase particulaire (sédiment & MES) est quant à elle beaucoup plus riche en Cu, avec une teneur moyenne de 47 mg/kg (Gaillardet et al., 1999). Pour les rivières peu anthropisées, les concentrations de Cu en solution sont du même ordre de grandeur que la valeur de la NQE (1 µg/L) et les teneurs en Cu dans la phase particulaire sont 2 fois moins importantes que le seuil S1 (100 mg/kg). Comparées aux valeurs pour les minéralisations, la gamme de variations isotopiques pour les cours d'eau est beaucoup plus restreinte (Guinoiseau et al., 2018; Petit et al., 2013; Vance et al., 2008) (Illustration 33). La synthèse réalisée sur la phase dissoute des grands fleuves mondiaux par Vance et al. (2008) montre des compositions isotopiques assez peu variables, avec une valeur moyenne est de +0.68 \pm 0.35 ‰ (1 σ). Concernant la phase particulaire des rivières, leur composition isotopique en Cu est généralement proche de celle du

BSE, ie. $0.07 \pm 0.10 \ \% (2\sigma)$, Savage et al. 2015). On constate également que les données pour les MES et les sédiments sont généralement appauvries isotopiquement comparées à celles du Cu en solution. Cette différence peut être expliquée par différentes hypothèse : (1) L'enrichissement du Cu en solution peut être liée à la prédominance de forts complexes organocupriques colloïdaux dans la phase dissoute des rivières (Guinoiseau, 2016; Vance et al., 2008). Plusieurs études ont d'ailleurs montré un enrichissement de $\delta^{65/63}$ Cu lors de la sorption à la surface de composé organique (Bigalke et al., 2010b; Ryan et al., 2014). (2) L'autre hypothèse émise par Petit et al. (2013) lors de son étude sur la Garonne est que l'appauvrissement de la phase particulaire serait lié à une assimilation préférentielle de ⁶³Cu par le phytoplancton qui constitue une partie de la matière organique particulaire dans le fleuve.

b) Impact des processus physico-chimiques sur les compositions isotopiques en Cu

Comme nous venons de le voir pour expliquer les différences isotopiques entre la phase dissoute et particulaire des rivières, les mécanismes qui provoquent les échanges de métaux entre les différents réservoirs naturels vont entrainer des fractionnements isotopiques. Dans ce rapport, nous définissons le fractionnement isotopique entre Cu fixé ou adsorbé par une phase solide organique ou inorganique et le Cu en solution comme suit :



 $\Delta^{65/63} Cu_{solide-solution} = \delta^{65/63} Cu_{solide} - \delta^{65/63} Cu_{solution}$

Illustration 34 : Récapitulatif des principaux processus physico-chimiques modifiant les compositions isotopiques en Cu dans l'environnement (Balistrieri et al., 2008 ; Bigalke et al., 2010b ; Coutaud et al., 2018 ; Ehrlich et al., 2004 ; Fernandez and Borrok, 2009 ; Jouvin et al., 2012 ; Kimball et al., 2009 ; Kusonwiriyawong et al., 2016 ; Li et al., 2015 ; Maréchal and Sheppard, 2002 ; Mathur et al., 2005; Navarrete et al., 2011; Pokrovsky et al., 2008 ; Rodríguez et al., 2015 ; Ryan et al., 2014, 2013 ; Sherman, 2013 ; Weinstein et al., 2011 ; Zhu et al., 2002).

Les mécanismes abiotiques sont pour la plupart gouvernés par l'oxydation préférentielle de la masse 65 du cuivre qui devient alors soluble sous forme Cu (II). Ces processus et les fractionnements qui en découlent sont fortement dépendants du potentiel d'oxydoréduction mais

aussi des valeurs du pH du milieu. Ces différents mécanismes et leur impact sur les signatures isotopiques sont résumés dans l'Illustration 34, et Illustration 35.

Dissolution	-, 0	 → <u>Dissolution par oxydation abiotique</u> (Δ^{65/63} Cu_{solide-solution}< 0) : La dissolution d'une phase par oxydation va entrainer l'enrichissement de la solution par rapport au minéral. Plusieurs auteurs à la fois lors d'expériences en laboratoire et d'observations sur le terrain montrent un enrichissement considérable de la solution (jusqu'à 6 ‰) par rapport au minéral lors de la dissolution de la chalcopyrite (Cu(I)), de la chalcocite (Cu(I)) et de l'enargite (Cu(I)) (Fernandez and Borrok, 2009; Kimball et al., 2009; Mathur et al., 2005). → <u>Dissolution par oxydation en présence de bactéries (Δ^{65/63} Cu_{solide-solution}≈ 0) : L'influence bactérienne sur les fractionnements lors de la dissolution de minéraux est encore débattue.</u> L'étude de Rodríguez et al. (2015) ne montre pas d'impact évident des bactéries sur l'efficacité du lessivage et le fractionnement isotopique. Alors que d'autres auteurs révèlent une assimilation des isotopes lourds par les cellules des bactéries qui entraine un faible fractionnement lors de la dissolution de la chalcopyrite (Cu(I)), de la chalcocite (Cu(I)) et l'enargite (Cu(I)) (Mathur et al. 2005; Kimball et al. 2009).
Précipitation	-, 0	 → Précipitation avec réduction (Δ^{65/63} Cu_{solide-solution}< 0) : La précipitation de Cu en solution (Cu²⁺) sous forme d'une phase minérale où Cu est sous forme Cu(I) entraine un appauvrissement du précipité par rapport à la phase dissoute. Ehrlich et al., 2004, ainsi que Zhu et al. (2002) ont montré ce fractionnement respectivement à partir de la précipitation de la covelite (Cu(I)) (-3‰) et du iodure de cuivre (Cu(I)) (-4‰). La précipitation de Cu dissous (Cu²⁺) sous forme de colloïde entraine aussi un appauvrissement des colloïdes par rapport au Cu en solution (Cu_{solide-solution} entre -2‰ et -1 ‰)(Kusonwiriyawong et al., 2017). → Précipitation sans réduction (Δ^{65/63} Cu_{solide-solution}≈0) : Maréchal et Sheppard (2002) montrent en laboratoire que la précipitation de Cu en solution sous forme de malachite (Cu(II)) entraine un faible appauvrissement du solide (Cu_{solide-solution} <-0.30 ‰).
Adsorption	+, + ou -	 → <u>Adsorption sur les minéraux</u> (Δ^{65/63} Cu_{solide-solution}> 0) : Ce sont généralement les isotopes les plus lourds qui sont préférentiellement incorporés sur la surface adsorbée. Ce fractionnement autour de 1 ‰ a été vérifié sur l'oxyhydroxyde ferrique, la goethite et la gibbsite (Balistrieri et al., 2008; Pokrovsky et al., 2008). En revanche il semblerait que l'adsorption sur la kaolinite favorise les isotopes légers (Cu_{solide-solution =}-1‰)(Li et al., 2015). → <u>Adsorption sur les microorganismes</u> (Δ^{65/63} Cu_{solide-solution} α pH & espèce): Le fractionnent va être très dépendant du pH du milieu et de l'espèce en présence (Coutaud et al., 2018; Navarrete et al., 2011; Pokrovsky et al., 2008).
Complexation	+	 → <u>Complexation sur des constituants organiques</u> (Δ^{65/63} Cu_{solide-solution}> 0) : La complexation par de la matière organique entraine un enrichissement du composé organique par rapport à la solution autour de 0.5 ‰. Ce fractionnement a été mesuré sur différents types de matière organique : DFOB, CDTA, EDTA, NTA, acides fulviques de la rivière Suwannee, IHA, malonate, acide humique (Bigalke et al., 2010b; Ryan et al., 2014; Sherman, 2013).
Assimilation	+ on-, -	 → <u>Assimilation par des microorganismes</u> (Δ^{65/63} Cu_{solide-solution} α espèce) : Ce fractionnement est très dépendant de l'espèce en présence (Coutaud et al., 2018; Marechal and Sheppard, 2002; Navarrete et al., 2011; Pokrovsky et al., 2008). → <u>Assimilation par les plantes</u> (Δ^{65/63} Cu_{solide-solution} < 0) : il y a généralement un appauvrissement du système racinaire et des tiges par rapport à la solution nutritive (Δ^{65/63} Cu_{solide-solution} jusqu'à - 1‰)(Jouvin et al., 2012; Ryan et al., 2013; Weinstein et al., 2011).

Illustration 35 : Récapitulatif des principaux processus physico-chimiques modifiant les compositions isotopiques en Cu dans l'environnement.

c) Impact des processus anthropiques sur les compositions isotopiques en Cu

En ce qui concerne les processus anthropiques, par exemple liés à la production de cuivre métallique (Illustration 36), peu d'études dédiées à leur impact sur les compositions isotopiques en Cu existent. Des études en Archéométrie montrent en comparant des minéralisations et des objets en cuivre anciens que le procédé d'extraction et d'affinage n'induit pas de fractionnement isotopique entre le minerai et l'objet fini (Gale et al., 1999; Klein et al., 2010). Des études sur des fonderies récentes montrent que les fractionnements isotopiques sont faibles entre les minerais et les déchets du procédé (scorie, cendre, poussière, etc)(Bigalke et al., 2010a; Mattielli et al., 2006). Ainsi en l'absence de fractionnement lié à la pyrométallurgie, les compositions isotopiques en Cu du métal et des déchets générés par cette opération seront proches de celle du minerai traité. Les processus électrochimiques également utilisés en métallurgie afin de lixivier les minerais semblent induire un fractionnement en favorisant un enrichissement dans le lixiviât et un appauvrissement dans le résidu (Bigalke et al., 2010a; Rodríguez et al., 2015). Il existe peu d'étude traitant de l'impact des processus anthropiques sur les compositions isotopiques en Cu. De plus, ces études reposent sur des hypothèses de provenance et l'analyse systématique de l'ensemble des déchets et produits de la chaine opératoire n'est pas effectuée. Afin de pleinement caractériser les fractionnements isotopiques associés à la production industrielle de Cu des études complémentaires sont donc nécessaires.



Illustration 36 : Fonderie de Cuivre à Moubhandar dans la vallée de la Subarnarékha (Inde) © BRGM -Bruno Lemière.

d) Impact de l'anthropisation du milieu sur les compositions isotopiques en Cu

L'anthropisation du milieu naturel par les activités minières, agricoles ou industrielles va impacter non seulement les teneurs en Cu des rivières, mais aussi leurs compositions isotopiques. Les concentrations en Cu dans des cours d'eau drainant des stériles miniers aux États-Unis et en Espagne peuvent atteindre plusieurs dizaines, voire plusieurs centaines de mg/L (Balistrieri et al., 2008; Borrok et al., 2008; Kimball et al., 2009). L'utilisation de la bouillie bordelaise va également concentrer le Cu dans les terrains agricoles. Ainsi, les eaux de ruissèlement drainant des domaines viticoles contiennent des concentrations en Cu importantes (plusieurs dizaines de $\mu g/L$, Babcsányi et al. 2016, 2014) comparées à la moyenne mondiale des rivières (1-2 $\mu g/L$). Il en est de même pour la rivière Baillaury (Pyrénées-Orientales, France), qui draine un bassin versant occupé presque exclusivement par des vignobles depuis des siècles et dont la teneur en Cu est en moyenne de 7.5±3.3 µg/L (El Azzi et al., 2013).

Du point de vue des compositions isotopiques, les valeurs de $\delta^{65/63}$ Cu en solution de rivières drainant des stériles miniers au Colorado (USA) (+1.58 \pm 0.24 % (2 σ), Kimball et al. 2009) et au Montana (USA) (+1.43 \pm 0.32 % (2 σ), Borrok et al. 2008) et dans la ceinture pyriteuse ibérique (Espagne) (+0.93 \pm 0.73‰ (1 σ), Viers et al., 2018) sont élevées en comparaison de la moyenne mondiale des grands fleuves (+0.68 \pm 0.35 % (1 σ))(Vance et al., 2008). Ces valeurs importantes seraient dues à l'oxydation et à la dissolution des minéraux sulfurés riches en Cu(I) (cf. Illustration 35). A l'opposé, dans des contextes miniers très similaires, des rivières peuvent également présenter des signatures isotopiques négatives encore inexpliquées, qui nécessitent des processus autres que la simple oxydation de phases sulfurées. C'est le cas pour les rivières espagnoles Rio Tinto (-0.45 \pm 0.66 ‰ (2 σ)) et Rio Odiel (-0.74 \pm 0.27 ‰ (2 σ)), qui drainent des régions riches en soufre dans un fort contexte minier (Borrok et al., 2008). On trouve également des valeurs similaires de $\delta^{65/63}$ Cu (-0.41 ± 0.08 ‰ (2 σ)), pour une rivière impactée par le drainage minier acide provenant d'une mine abandonnée de cuivre dans le Vermont (USA) (Balistrieri et al., 2008). Avec une valeur moyenne de $0.95 \pm 0.05 \ \text{\%}$ (2 σ) (Babcsányi et al., 2016, 2014), les eaux de ruissellement qui drainent des domaines viticoles possèdent des compositions isotopiques en Cu enrichies par rapport à la movenne mondiale $(+0.68 \pm 0.35 \ \text{m} (1\sigma))$ (Vance et al., 2008). Cependant le Cu dissous dans la rivière Baillaury (El Azzi et al., 2013), impactée depuis plusieurs centaines d'années par la culture de la vigne, possède une signature isotopique appauvrie (0.31 ± 0.1 ‰) par rapport à cette même valeur. Ainsi, si l'anthropisation du milieu impacte le teneur et la signature isotopique du Cu en solution des rivières, il est aujourd'hui difficile de prévoir l'ampleur du fractionnement isotopique et savoir si celui-ci va conduire à un enrichissement ou un appauvrissement de la signature par rapport à la composition naturelle.

3.3.4 Le système isotopique du nickel (Ni)

Le nickel est utilisé dans de nombreuses applications industrielles : l'acier inoxydable (Illustration 37), les superalliages, l'alliage nickel/fer. Il est également utilisé en galvanoplastie, électrodéposé sur des objets afin d'augmenter leur résistance à la corrosion atmosphérique. On le retrouve aussi dans la composition d'objet courant comme les pièces de monnaie et les piles rechargeables. Cet élément possède deux degrés d'oxydation principalement Ni²⁺ (Ni (II)), mais aussi Ni³⁺ (Ni (III)). La forme la plus stable en solution est l'ion divalent Ni²⁺, sous sa forme hexahydratée Ni(H₂O)₆²⁺. Les effets toxiques et cancérogènes du Ni sur les humains et les animaux (fibrose pulmonaire, empoisonnement des reins et du système cardiovasculaire, etc.) ont été démontrés par de nombreuses études (Cempel and Nikel, 2006; Chen et al., 2003; Das et al., 2008; Denkhaus and Salnikow, 2002).

L'élément Ni possède 5 isotopes stables : ⁵⁸Ni (68.10%), ⁶⁰Ni (26.22%), ⁶¹Ni (1.14%), ⁶²Ni (3.63%) et ⁶⁴Ni (0.93%). Les compositions isotopiques en Ni sont exprimées par rapport au standard international NIST SRM 986 en notation « delta » selon l'équation suivante avec l'unité pour mille (‰) :

$$\delta^{60/58} Ni = \left[\frac{{\binom{6^0 Ni}{^{58} Ni}}_{\acute{e}chantillon}}{{\binom{6^0 Ni}{^{58} Ni}}_{NIST SRM 986}} - 1 \right] \times 1000$$



Illustration 37 : Stock de tube en acier inoxydable, où le nickel est présent jusqu'à 10% afin d'améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage.

a) Compositions isotopiques en Ni dans les échantillons naturels

Si les isotopes du Ni sont utilisés depuis les années 80 en cosmochimie, les études portant sur des échantillons terrestres sont très récentes et leur nombre est encore aujourd'hui limité. Sur l' Illustration 39, les données de la littérature concernant les minerais et les rivières (sédiment et phase dissoute) sont représentées (Cameron et al., 2009; Cameron and Vance, 2014; Gall et al., 2017, 2013; Gueguen et al., 2013; Hofmann et al., 2014; Ratié et al., 2015). Concernant les minéralisations riches en Ni, il existe deux types de gisement : (1) Les minerais sulfurés (environ 30 % des réserves de Ni), qui sont issus des roches volcaniques ultrabasiques (komatiite), et extraits dans des mines souterraines. Ces minerais sont principalement exploités en Russie, au Canada, en Australie de l'Ouest, en Chine, en Afrique Australe et en Finlande (Ratié, 2015), (2) Les minerais latéritiques (70% des réserves en Ni), qui se forment par l'altération des roches ultrabasiques sous les climats tropicaux, et qui sont extraits dans des mines à ciel ouvert (illustration 38). Ce type de minerai et principalement exploité en Nouvelle Calédonie, mais aussi en Colombie, en Indonésie, aux Philippines, en Australie, au Brésil, à Cuba et en République Dominicaine (Ratié, 2015). Les minerais sulfurés sont généralement appauvris en isotope lourd comparés aux minerais latéritiques (c.f Illustration 39). Pour le moment le nombre d'études existantes est trop restreint afin de proposer une explication quant à cet appauvrissement.



Illustration 38 : Une mine d'exploitation du nickel dans le massif de Kopeto en Nouvelle-Calédonie. © BRGM - A. Guena.

Dans les rivières, les concentrations de Ni en solution (phase dissoute) sont généralement comprises entre 0.5 et 1 μ g/L (Gaillardet et al., 2003). La phase particulaire (sédiment & MES) est quant à elle beaucoup plus riche en Ni, avec des teneurs en moyenne de 65 mg/kg (Gaillardet et al., 1999). Pour les rivières peu impactées par les activités anthropiques, les concentrations de Ni en solution sont largement inférieures à la valeur de la NQE (4 μ g/L) et les teneurs en Ni dans la phase particulaire sont généralement supérieures au seuil S1 (50 mg/kg).

Les compositions isotopiques en Ni des sédiments continentaux sont généralement appauvries $(0.13 \pm 0.19 \ \%, 2\sigma)$ par rapport à la valeur du BSE ie. $0.23 \pm 0.06 \ \%$ (2σ , Gall et al., 2017), alors que le Ni dissous dans les rivières possède des valeurs $\delta^{60/58}$ Ni enrichies ($0.84 \pm 0.62 \ \%, 2\sigma$) par rapport à cette même valeur (Illustration 39). Comme pour Cu, on constate donc dans les rivières un appauvrissement de la composition isotopique en Ni de la phase particulaire par rapport à celle de la phase dissoute. Cette différence est probablement due aux processus physicochimiques de libération de Ni qui entraine un enrichissement du Ni en solution par rapport au Ni particulaire.



Illustration 39 : Synthèse des compositions isotopiques en Ni pour les minerais et les rivières (phase dissoute et particulaire) (Cameron et al., 2009; Cameron and Vance, 2014; 2013; Gueguen et al., 2013; Hofmann et al., 2014; Ratié et al., 2015). La valeur de $\delta^{60/58}$ Ni du BSE (pour Bulk Silicate Earth) établie par Gall et al. (2017) est indiquée par une ligne orange en pointillés : 0.23 ± 0.06 ‰ (2 σ).

b) Impact des processus physico-chimiques sur les compositions isotopiques en Ni

Comme pour Zn et Cu, les processus physico-chimiques responsables de la répartition du Ni dans les différents compartiments naturels vont entrainer les fractionnements des compositions isotopiques en Ni. Dans ce rapport, nous définissons le fractionnement isotopique entre Ni fixé ou adsorbé par une phase solide organique ou inorganique et le Ni en solution comme suit :

 $\Delta^{60/58}$ Ni_{solide-solution}= $\delta^{60/58}$ Ni_{solide}- $\delta^{60/58}$ Ni_{solution}

Ces différents mécanismes et leur impact sur les signatures isotopiques sont résumés dans le tableau ci-dessus (Illustration 41). En raison de l'utilisation récente des isotopes du Ni dans des études environnementales, on constate que le nombre de données concernant ces processus est aujourd'hui encore restreint.



Illustration 40 : Photographies de plantes hyperaccumulatrices de Ni (a,b,c) et tolérante au Ni (d) poussant sur le Massif du Barro Alto au Brésil utilisées par Ratié et al. (2019) afin de mesurer les factionnements isotopiques en Ni engendrés par l'assimilation du Ni par ces plantes (photographies Ratié et al., 2019).

Précipitation	·	→ <u>Coprécipitation avec la ferrihydrite</u> (△ ^{60/58} Ni _{solide-solution} < 0) : La coprécipitation de Ni en solution sous forme d'hydroxyde de fer entraine un appauvrissement du précipité par rapport à la phase dissoute (△ ^{60/58} Ni _{solide-solution} =-0.35 ‰)(Wasylenki et al., 2015).				
Adsorption	ı	→ <u>Adsorption sur la ferrihydrite</u> ($\Delta^{60/58}Ni_{solide-solution} < 0$) : Ce sont les isotopes les plus légers qui sont préférentiellement incorporés à la surface de l'hydroxyde de fer ($\Delta^{60/58}Ni_{solide-solution} = -0.35$ ‰)(Wasylenki et al., 2015).				
Dissolution	I	 → <u>Dissolution par altération</u> (△^{60/58}Ni_{solide-solution}< 0) : L'altération de profil latéritique entraine un appauvrissement de la roche résiduelle et un enrichissement du Ni en solution. L'étude du profil latéritique du gisement de Ni de Barro Alto (Brésil) montre qu'il y a un fractionnement isotopique important entre le sol de surface et la roche mère (jusqu'à △^{60/58}Ni_{sol-roche mère} =-0.47 ‰). Cette différence nécessite l'existence d'un pôle Ni dissous des eaux interstitielles qui possède une signature isotopique considérablement enrichie en Ni par rapport à la roche résiduelle (Ratié et al., 2015). 				
Assimilation	0 ou -, + ou -	→ <u>Assimilation par des microorganismes</u> ($\Delta^{60/58}Ni_{solide-solution}\alpha$ espèce) Des tests sur la croissances en laboratoire d'archées (3 espèces méthanogènes + une espèce nor méthanogène) montrent que les espèces méthanogènes incorporent préférentiellement le Ni lég ($\Delta^{60/58}Ni_{solide-solution}$ =-1 ‰), alors qu'il n'y a pas de fractionnement pour l'espèce non méthanogèn (Cameron et al., 2009). → <u>Assimilation par les plantes</u> ($\Delta^{60/58}Ni_{solide-solution}\alpha$ espèce) Des expériences en laboratoire (Deng et al., 2014) et une étude sur le terrain (Estrade et al., 201 sur des plantes hyperaccumulatrices en Ni et une espèce non accumulatrice ont montré qu'il y ava un appauvrissement de la plante par rapport au milieu de croissance (jusqu'à $\Delta^{60/58}Ni_{solide-solution}$ = %). Une autre étude sur des plantes accumulatrices et tolérantes au Ni poussant au Brésil montre l'inverse un enrichissement de la plante par rapport au sol (jusqu'à $\Delta^{60/58}Ni_{solide-solution}$ = 1 ‰, Ratié et a 2019).				

Illustration 41 : Synthèse des données de la Littérature concernant les processus physico-chimiques modifiant les compositions isotopiques en Ni dans l'environnement.

c) Impact des processus anthropiques sur les compositions isotopiques en Ni

Les procédés métallurgiques employés par l'Homme afin d'extraire le Ni des minerais vont impacter les compositions isotopiques en Ni des déchets et produits de la chaine opératoire. Afin d'étudier ces fractionnements, Ratié et al. (2015) ont analysé des échantillons provenant de deux usines fabriquant du Ferronickel au Brésil (Niquelândia et Barro Alto). Dans ces usines, l'alliage Ferronickel (FeNi) est produit à partir de minerai latéritique selon les étapes présentées sur le schéma de l'Illustration 42. Après séchage, broyage et homogénéisation, le minerai est calciné dans un four à 900 °C. Les cendres volantes (« fly ash ») produites durant cette étape contiennent une grande quantité de Ni (jusqu'à 3%), et sont récupérées sur des filtres électrostatiques. Ces déchets sont ensuite collectés et stockés dans des bassins immergés. Dans une deuxième étape, le produit de la calcination est réduit dans un four à arc électrique à 1600 °C, ce qui conduit à la production de FeNi fondu et de scories de réduction contenant du SiO₂, MgO, FeO ainsi que des métaux (« smelting slag »). Ces scories de fusion sont généralement stockées à proximité de l'usine, directement en contact avec le sol. Dans une troisième étape d'affinage, le FeNi est purifié dans un four à 1550 °C et les déchets produits lors de cette opération sont des scories d'affinage (« refining slag »)(Ratié et al., 2015).



Illustration 42 : Schéma représentant les différentes étapes métallurgiques pour l'extraction de l'alliage Ferronickel à partir d'un minerai latéritique (figure issue de Ratié et al., 2015).



Illustration 43 : Compositions isotopiques moyennes en Ni pour les différents déchets et produit du procédé d'extraction de FeNi à partir de minerai latéritique : minerais (« feeding material », n=7), cendres volantes (« fly ash », n=10), scories de réduction (« smeling slag », n= 10), scories d'affinage (« refining slag », n=2) et alliage FeNi (n=2)(figure Ratié et al., 2015).

Les compositions isotopiques en Ni des différents déchets et produit de ce procédé d'extraction sont présentées sur l'Illustration 43. On constate que les valeurs de $\delta^{60/58}$ Ni sont identiques aux incertitudes prés pour les cendres volantes (« fly ash »), les scories d'affinage (« refining slag »), et l'alliage FeNi. En revanche, les scories produites lors de l'étape de réduction (« reduction slag ») possèdent une signature isotopique en Ni considérablement enrichie par rapport aux autres échantillons, ce qui permet de les distinguer des autres déchets du procédé métallurgique (Ratié et al., 2015). Ainsi, dans l'environnement il sera vraisemblablement possible en utilisant les compositions isotopiques en Ni de distinguer dans les sols, le Ni naturellement présent dans les minéralisations de celui produit par l'Homme lors du procédé d'extraction métallurgique (stockage de scories de réduction). Ratié et al. (2015) ont également montré que le Ni en solution dans les bassins de rétention contenant les cendres volantes possède une signature considérablement enrichie ($\delta^{60/58}$ Ni entre 1.63 et 1.81 ‰) en comparaison des eaux de surface du Massif de Barro Alto, où le Ni est naturellement présent ($\delta^{60/58}$ Ni entre 0.50 et 0.70 ‰). Ainsi, il serait vraisemblablement possible de tracer dans l'environnement une pollution liée à une éventuelle fuite de ces bassins de rétention dans les eaux naturelles.


4 Bilan et recommandations

En lien avec la Directive Européenne Cadre sur l'eau, il est à la fois nécessaire de caractériser la qualité des masses d'eaux superficielles et souterraines et aussi de mettre en place des programmes de mesures pour atteindre des objectifs de qualité.

Il apparait donc ainsi primordial de bien **caractériser l'origine des contaminations** pour mettre en place des programmes de mesures pertinents en agissant sur les bons leviers.

Aujourd'hui les paramètres déclassant les masses d'eaux sont de natures diverses, il peut s'agir par exemple d'éléments minéraux, métalliques ou encore organiques.

L'azote et le phosphore sont ainsi des paramètres minéraux courants de déclassements des masses d'eau à l'échelle nationale, alors que le plomb, le nickel, le cuivre et le zinc sont des éléments métalliques qui localement peuvent s'avérer problématiques.

Si l'examen des **concentrations de ces éléments** permet de se situer par rapport aux valeurs seuils de référence (Norme de qualité environnementale pour les eaux de surface par exemple) et de voir si les critères de bon état sont atteints, ils **ne suffisent en aucun cas à déterminer** l'origine de la contamination. En effet, pour ces 6 éléments des origines multiples sont connues outre les origines naturelles. L'azote et le phosphore ont deux origines, majoritairement agricole et par les rejets d'eaux usées. Les émissions de métaux dans l'environnement sont liées aux activités minières, industrielles mais aussi agricoles. Elles peuvent se faire dans l'atmosphère et retomber sous forme particulaire, ou bien se faire sous forme liquide via les rejets industriels directs, ou encore par lessivage de résidus/déchets stockés.

Au-delà des teneurs, l'utilisation des approches isotopiques représente un outil pertinent pour discriminer l'origine d'un contaminant. Rappelons que le prérequis pour mettre en œuvre le traçage isotopique est que l'élément chimique considéré possède 2 isotopes (ou plus), ce qui n'est pas le cas du phosphore, l'approche isotopique se limitant alors à la mesure des isotopes de l'oxygène des phosphates. Le rapport entre les différents isotopes d'un même élément va constituer sa signature isotopique qui pourra être spécifique d'une origine, sans pour autant permettre de discriminer systématiquement toutes les origines possibles, plusieurs sources distinctes pouvant avoir la même signature isotopique. De plus, lorsque l'élément va être émis dans l'environnement il pourra subir des transformations (cycle biogéochimique) qui vont pouvoir modifier de façon plus ou moins importante cette signature. De la même façon, les métaux qui seront soumis à différents processus (métallurgie, adsorption, etc...) peuvent aussi sous différentes conditions, voir leur signature évoluer. Dans certains cas favorables, même si la signature est modifiée, il est possible de remonter à la signature originelle et donc de tracer la source.

Le présent rapport présente un état des lieux des connaissances sur la **caractérisation des signatures isotopiques** des nitrates, phosphates, plomb, zinc, cuivre et nickel, selon leur source (origine) et **la conservation ou non de cette signature** lors du transfert dans l'environnement ou suite à des actions anthropiques.

Très schématiquement, on peut retenir que :

• Les sources de **nitrates** introduites dans l'environnement (de façon directe sous forme de NO₃ ou indirecte par transformation d'une autre forme azotée) ont en général des signatures isotopiques distinctes sur la base des signatures des isotopes de l'azote des

nitrates et de l'oxygène des nitrates - δ^{15} N-NO₃ et δ^{18} O-NO₃. Ces signaux d'entrée peuvent cependant être partiellement, voire totalement, modifiés suite aux fractionnements isotopiques induits par les transformations de l'azote au cours de son cycle biogéochimique, et leur interprétation en terme de source n'est donc pas directe. Les isotopes des nitrates permettent en outre de mettre en évidence des processus de transformation de l'azote au cours de son cycle biogéochimique. Ainsi les processus de pertes nettes de nitrates par dénitrification, peuvent être clairement distingués via les fractionnements isotopiques induits sur les deux systèmes isotopiques de l'azote et de l'oxygène. Il est ainsi possible de qualifier des baisses de concentrations en nitrates liées à la « dilution » et/ou la « dénitrification ». Une discrimination des sources de nitrates doit ainsi reposer sur une expertise solide en terme de compréhension du fonctionnement des systèmes isotopiques de l'oxygène et de l'azote. Ces outils sont de plus en plus utilisés, néanmoins des questions restent encore posées pour contraindre leur utilisation, notamment en terme de traçage direct des sources de pollution.

- L'approche isotopique sur les phosphates (PO₄⁻) se limite à la seule approche isotopique de l'oxygène des phosphates (δ¹⁸O_{PO4}), le phosphore ne possédant qu'un seul isotope stable. Les liaisons P-O des phosphates inorganiques résistant à l'hydrolyse inorganique, la signature δ¹⁸O_{PO4} peut refléter la composition isotopique des sources de P. En revanche, les réactions catalysées par des enzymes clivent les liaisons P-O des phosphates, ce qui entraîne un échange entre les isotopes de l'oxygène du phosphate inorganique et l'oxygène de l'eau, pouvant ainsi modifier la signature originelle du phosphate. L'approche isotopique sur les phosphates est encore très peu développée, un important travail de recherche reste à faire avant de potentiellement disposer d'un outil de discrimination des différentes sources de phosphates.
- Les isotopes du Plomb sont d'excellents traceurs des sources de plomb dans l'environnement permettant de distinguer le plomb géogénique (e.g. naturel) des sources anthropiques liées à l'activité automobile (essences plombées, même si les teneurs en plomb ont considérablement baissé), et industrielles. Les isotopes du plomb sont considérés comme conservatifs dans l'environnement, c'est-à-dire que les signatures des sources de plomb ne sont pas modifiées lors des transferts, permettant de remonter de façon « simple » à la source de plomb à l'origine de la contamination.
- Les isotopes du zinc sont aussi de bons traceurs de son origine, même si les différences isotopiques sont faibles par rapport aux écarts mesurés pour le plomb par exemple. Ils permettent notamment de distinguer les pollutions liées à l'industrie métallurgique de celles d'origines urbaines. Des fractionnements isotopiques secondaires peuvent également se produire lors des processus physico-chimiques venant modifier les signatures originelles des sources, mais permettant aussi d'identifier ces processus dans l'environnement.
- Les isotopes du cuivre sont très fortement marqués par les processus de transformation dans les milieux (adsorption, précipitation, dissolution, assimilation, ...), les fractionnements isotopiques induits vont permettre de tracer ces processus. En corolaire, l'applicabilité des isotopes du Cuivre pour le traçage des sources de pollutions anthropiques restent encore à démontrer.
- La systématique isotopique du nickel, dont le développement analytique est très récent, semble être à l'image de celle du Zn, c'est-à-dire à la fois un bon traceur de sources de pollution et de processus. Cependant le nombre d'études concernant cet élément étant encore aujourd'hui limité des études complémentaires seront nécessaires afin de pleinement évaluer le potentiel de cet outil dans le cadre de problématiques environnementales.

Ce travail permet ainsi de montrer dans quels cas l'utilisation des approches isotopiques peut s'avérer pertinente et ainsi aider à la gestion de la qualité des eaux. Le travail montre aussi les

limites de certains outils (comme les isotopes des nitrates ou encore du cuivre) ou encore une connaissance insuffisante pour déterminer le réel potentiel d'autres (comme les isotopes des phosphates ou encore du nickel). De plus, il est évident que l'interprétation des données en terme de discrimination des sources de pollution doit reposer sur une expertise solide en terme de compréhension du fonctionnement des systèmes isotopiques considérés. D'autre part, il a aussi été montré que le couplage de l'approche isotopique avec d'autres outils (e.g. co-traceurs des eaux usées de natures diverses, ...) ou le couplage de plusieurs outils isotopiques (e.g., isotopes des nitrates et du bore) représente une réelle plus-value dans la compréhension des sources, transformation et dynamique des systèmes au sens large. De la même façon, l'interprétation des données ne peut être de qualité que si le contexte du site d'étude est connu ainsi que les méthodes d'acquisition de ces données.

En amont de l'expertise nécessaire sur l'interprétation des données isotopiques il est également important d'apporter une attention particulière aux conditions de prélèvement, de conservation de l'échantillon et de l'analyse à proprement parlé. Pour la mesure des teneurs en métaux, on se réfèrera au quide technique AQUAREF qui regroupe les recommandations techniques d'AQUAREF pour la réalisation des opérations d'échantillonnage et/ou d'analyse dans le cadre aquatiques (https://www.aquaref.fr/quidesurveillance de la chimique des milieux recommandations-techniques-aquaref). Pour l'analyse isotopique des métaux, il est nécessaire d'avoir une attention particulière pour la maitrise de toute contamination qui pourrait venir modifier la signature isotopique : depuis le prélèvement dans des flaconnages préalablement lavés, la filtration sur des supports exempts de métaux, l'acidification avec des acides de type « subboiled », jusqu'à la préparation chimique en salle blanche en amont de l'analyse isotopique.

Si aujourd'hui, il n'existe pas de méthodes d'analyses isotopiques normalisées au niveau international ou national, précisons toutefois que les laboratoires impliqués (généralement des laboratoires de recherche) procèdent à des contrôles internes (standards de référence certifiés, comparaison interlaboratoire). De plus, bien que des techniques analytiques ou mode de préparation en amont de l'analyse puissent être différents, au final les données produites par tous les laboratoires sont comparables.

Il est à noter, qu'à ce jour, les données isotopiques produites dans le cadre de projets (majoritairement de recherche) ne font pas l'objet d'une bancarisation comme c'est le cas pour les données chimiques.

Les approches isotopiques, aussi pertinentes soient-elles, n'ont cependant pas vocation à être déployées de façon systématique dans les réseaux de surveillance régulière mis en place dans le cadre de la DCE. En effet une mesure isotopique ponctuelle ne pourra pas être interprétée correctement. Les approches isotopiques sont donc à réserver à des études approfondies sur des secteurs où des problématiques spécifiques ont été identifiées : par exemple, des teneurs en nitrates qui stagnent ou continuent à augmenter malgré la mise en œuvre de programmes de mesures, ou bien, dans le cas des métaux, pour discriminer les origines anthropiques du fond géochimique naturel.

5 Bibliographie

Abbott B. W., Baranov V., Mendoza-Lera C., Nikolakopoulou M., Harjung A., Kolbe T., Balasubramanian M. N., Vaessen T. N., Ciocca F., Campeau A., Wallin M. B., Romeijn P., Antonelli M., Gonçalves J., Datry T., Laverman A. M., de Dreuzy J.-R., Hannah D. M., Krause S., Oldham C., Pinay G. (2016) Using multi-tracer inference to move beyond single-catchment ecohydrology. Earth-Science Reviews, 160, 19-42.

Aranda, S., Borrok, D.M., Wanty, R.B., Balistrieri, L.S., 2012. Zinc isotope investigation of surface and pore waters in a mountain watershed impacted by acid rock drainage. Sci. Total Environ. 420, 202–213. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.01.015

Araújo, D.F., Boaventura, G.R., Machado, W., Viers, J., Weiss, D., Patchineelam, S.R., Ruiz, I., Rodrigues, A.P.C., Babinski, M., Dantas, E., 2017a. Tracing of anthropogenic zinc sources in coastal environments using stable isotope composition. Chem. Geol. 449, 226–235. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.12.004

Araújo, D.F., Machado, W., Weiss, D., Viers, J., Dantas, E.L., Garnier, J., Babinski, M., **2017b**. Tracing of anthropogenic zinc sources in coastal environments using stable isotope composition, in: Goldschmidt2017. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.12.004

Asael, D., Matthews, A., Bar-Matthews, M., Halicz, L., 2007. Copper isotope fractionation in sedimentary copper mineralization (Timna Valley, Israel). Chem. Geol. 243, 238–254. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.06.007

Babcsányi, I., Chabaux, F., Granet, M., Meite, F., Payraudeau, S., Duplay, J., Imfeld, G., 2016. Copper in soil fractions and runoff in a vineyard catchment: Insights from copper stable isotopes. Sci. Total Environ. 557–558, 154–162. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.037

Babcsányi, I., Imfeld, G., Granet, M., Chabaux, F., 2014. Copper stable isotopes to trace copper behavior in wetland systems. Environ. Sci. Technol. 48, 5520–5529. https://doi.org/10.1021/es405688v

Balistrieri, 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. Geochim. Cosmochim. Acta 72, 311–328. https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.11.013

Baran, N., Richert, J., & Mouvet, C., 2007. Field data and modelling of water and nitrate movement through deep unsaturated loess. Journal of Hydrology, 345, 27–37. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2007.07.006.

Bau, M., Dulski, P., 1996. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. Earth Planet. Sci. Lett. 143 (1–4), 245–255.

Belshaw, N., Zhu, X.K., Guo, Y., O'Nions, R.K., 2000. High precision measurement of iron isotopes by plasma source mass spectrometry. Int. J. Mass Spectrom. 197, 191–195. https://doi.org/10.1016/S1387-3806(99)00245-6

Bigalke, M., Weyer, S., Kobza, J., Wilcke, W., 2010a. Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil. Geochim. Cosmochim. Acta 74, 6801–6813. https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.08.044

Bigalke, M., Weyer, S., Wilcke, W., 2010b. Copper isotope fractionation during complexation with insolubilized humic acid. Environ. Sci. Technol. 44, 5496–5502. https://doi.org/10.1021/es1017653

Black, J.R., John, S.G., Kavner, A., 2014. Coupled effects of temperature and mass transport on the isotope fractionation of zinc during electroplating. Geochim. Cosmochim. Acta 124, 272–282. https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.09.016

Boni, M., Koeppel, V., 1985. Ore-lead isotope pattern from the Iglesiente-Sulcis Area (SW Sardinia) and the problem of remobilization of metals. Miner. Depos. 20, 185–193. https://doi.org/10.1007/BF00204563

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. Geochim. Cosmochim. Acta 72, 329–344. https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.11.014

Borrok, D.M., Wanty, R.B., Ian Ridley, W., 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. Appl. Geochemistry 24, 1270–1277. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.03.010

Briand, C. et al., 2013. Combination of nitrate (N, O) and boron isotopic ratios with microbiological indicators for the determination of nitrate sources in karstic groundwater. Environ. Chem. 10, 365–369

Briand, C. et al., 2017. Legacy of contaminant N sources to the NO₃⁻ signature in rivers: a combined isotopic (δ^{15} N-NO₃⁻, δ^{18} O-NO₃⁻, δ^{11} B) and microbiological investigation. Scientific Reports. 7, 41703; doi: 10.1038/srep41703.

Bronders, J., Tirez, K., Desmet, N., Widory, D., Petelet-Giraud, E., Bregnot, A., Boeckx, P., **2012.** Use of Compound-Specific Nitrogen ($\delta^{15}N$), Oxygen ($\delta^{18}O$), and Bulk Boron ($\delta^{11}B$) Isotope Ratios to Identify Sources of Nitrate-Contaminated Waters: A Guideline to Identify Polluters. Environmental Forensics, 13 (1): 32-38.

Cameron, V., Vance, D., 2014. Heavy nickel isotope compositions in rivers and the oceans. Geochim. Cosmochim. Acta 128, 195–211. https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.12.007

Cameron, V., Vance, D., Archer, C., House, C.H., 2009. A biomarker based on the stable isotopes of nickel. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 106, 10944–8. https://doi.org/10.1073/pnas.0900726106

Casciotti KL, Sigman DM, Galanter Hastings M et al., 2002. Measurement of the oxygen isotopic composition of nitrate in seawater and freshwater using the denitrifier method. Anal Chem 74: 4905–4912. doi:10.1021/ac020113w

Cempel, M., Nikel, G., 2006. Nickel: A review of its sources and environmental toxicology. Polish J. Environ. Stud. 15, 375–382. https://doi.org/10.1109/TUFFC.2008.827

Chang C. C. Y., Langston J., Riggs M., Campbell D. H., Silva S. R., Kendall C., 1999. A method for nitrate collection for $\delta 15N$ and $\delta 18O$ analysis for water with low nitrate concentrations. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 56, 1856-1864.

Chang, S.J., Blake, R.E., 2015. Precise calibration of equilibrium oxygen isotope fractionations between dissolved phosphate and water from 3 to 37 °C. Geochem. Cosmochim. Acta 150, 314–329.

Chapman, J.B., Mason, T.F.D., Weiss, D.J., Coles, B.J., Wilkinson, J.J., 2006. Chemical separation and isotopic variations of Cu and Zn from five geological reference materials. Geostand. Geoanalytical Res. 30, 5–16. https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2006.tb00907.x

Chen, C.-Y., Wang, Y.-F., Lin, Y.-H., Yen, S.-F., 2003. Nickel-induced oxidative stress and effect of antioxidants in human lymphocytes. Arch. Toxicol. 77, 123–30. https://doi.org/10.1007/s00204-002-0427-6

Chen, H., Savage, P.S., Teng, F.-Z., Helz, R.T., Moynier, F., 2013a. Zinc isotope fractionation

during magmatic differentiation and the isotopic composition of the bulk Earth. Earth Planet. Sci. Lett. 369–370, 34–42. https://doi.org/10.1016/J.EPSL.2013.02.037

Chen, H., Savage, P.S., Teng, F.Z., Helz, R.T., Moynier, F., 2013b. Zinc isotope fractionation during magmatic differentiation and the isotopic composition of the bulk Earth. Earth Planet. Sci. Lett. 369–370, 34–42. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.02.037

Chen, J. Bin, Gaillardet, J.Ô., Dessert, C., Villemant, B., Louvat, P., Crispi, O., Birck, J.L., Wang, Y.N., 2014. Zn isotope compositions of the thermal spring waters of la soufrière volcano, guadeloupe island. Geochim. Cosmochim. Acta 127, 67–82. https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.11.022

Chen, J., Gaillardet, J., Louvat, P., 2008. Zinc isotopes in the Seine River waters, France: A probe of anthropogenic contamination. Environ. Sci. Technol. 42, 6494–6501. https://doi.org/10.1021/es800725z

Chen, J., Gaillardet, J., Louvat, P., Huon, S., 2009. Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France: Isotopic variations and source determination. Geochim. Cosmochim. Acta 73, 4060–4076. https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.04.017

Chetelat, B. and Gaillardet, J., 2005. Boron Isotopes in the Seine River, France: A Probe of Anthropogenic Contamination. Environmental Science & Technology, 39(8): 2486-2493.

Clark, I., Fritz, P., 1997. Environmental Isotopes in Hydrogeology. CRC Press LLC, New York, 328 p.

Clark, I., 2015. Groundwater Geochemistry and Isotopes - 1st Edition. CRC Press. 456 pp. ISBN 9781466591738.

Cloquet, C., Carignan, J., Lehmann, M.F., Vanhaecke, F., 2008. Variation in the isotopic composition of zinc in the natural environment and the use of zinc isotopes in biogeosciences: A review. Anal. Bioanal. Chem. https://doi.org/10.1007/s00216-007-1635-y

Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., Sterckeman, T., Perdrix, E., 2006. Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes. Environ. Sci. Technol. 40, 2525–2530. https://doi.org/10.1021/es052232+

Cook, P.G., Solomon, D.K., 1997. Recent advances in dating young groundwater: chlorofluorocarbons, ³H/³He and ⁸⁵Kr, J. Hydrol. 191, 245-265.

Coutaud, A., Meheut, M., Viers, J., Rols, J.L., Pokrovsky, O.S., 2014. Zn isotope fractionation during interaction with phototrophic biofilm. Chem. Geol. 390, 46–60. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.10.004

Coutaud, M., Méheut, M., Glatzel, P., Pokrovski, G.S., Viers, J., Rols, J.L., Pokrovsky, O.S., 2018. Small changes in Cu redox state and speciation generate large isotope fractionation during adsorption and incorporation of Cu by a phototrophic biofilm. Geochim. Cosmochim. Acta 220, 1–18. https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.09.018

Das, K.K., Das, S.N., Dhundasi, S. a, 2008. Nickel, its adverse health effects & oxidative stress. Indian J. Med. Res. 128, 412–425.

Davies C. L., Surridge B. W. J., Gooddy D. C., 2014. Phosphate oxygen isotopes within aquatic ecosystems: Global data synthesis and future research priorities. Science of The Total Environment, 496, 563-575

Dayton, J.E., Dayton, A., 1986. Uses and limitations of lead isotopes in archaeology, in: Proceedings of the Twenty-Fourth International Archaeometry Symposium. pp. 13–41.

DCE, 2000. Directive 2000/60/CE du Parlement et du Conseil établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, 32000L0060, adoptée le 23 octobre 2000, JO du 22 décembre 2000.

Deng, T.H.B., Cloquet, C., Tang, Y.T., Sterckeman, T., Echevarria, G., Estrade, N., Morel, J.L., Qiu, R.L., 2014. Nickel and zinc isotope fractionation in hyperaccumulating and nonaccumulating plants. Environ. Sci. Technol. 48, 11926–11933. https://doi.org/10.1021/es5020955

Denk T. R. A., Mohn J., Decock C., Lewicka-Szczebak D., Harris E., Butterbach-Bahl K., Kiese R., Wolf B. (2017) The nitrogen cycle: A review of isotope effects and isotope modeling approaches. Soil Biology & Biochemistry, 105, 121-137.

Denkhaus, E., Salnikow, K., 2002. Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. Crit. Rev. Oncol. Hematol. 42, 35–56. https://doi.org/10.1016/S1040-8428(01)00214-1

Desaulty, A.-M., Millot, R., 2017. Projet ISOP2 : Origine, mobilité et répartition eaux/sédiments des métaux (Pb, Zn, Cu) : exemple de deux sous-bassins versants (Argos et Egoutier) du bassin Loire-Bretagne. Rapport BRGM, RP-66799-FR.

Desaulty, A.M., Millot, R., Widory, D., Guerrot, C., Innocent, C., Bourrain, X., Bartov, G., Johnson, T.M., 2013. Pb-Zn-Cd-Hg multi isotopic characterization of the Loire River Basin, France, in: Mineralogical Magazine, Goldschmidt Conference. Florence, p. 978. https://doi.org/10.1180/minmag.2013.077.5.4

Directive Fille Eaux Souterraines, 2006. Directive 2006/118/CE du Parlement et du Conseil sur la protection des eaux souterraines contre la pollution et la détérioration, 32006L0118, adoptée le 12 décembre 2006, JO du 27 décembre 2006.

Directive Nitrates, 1991. Directive 91/676/CEE du Conseil, du 12 décembre 1991, concernant la protection des eaux contre la pollution par les nitrates à partir de sources agricoles, Journal officiel n° L 375 du 31/12/1991.

Dong, S., Wasylenki, L.E., 2016. Zinc isotope fractionation during adsorption to calcite at high and low ionic strength. Geochim. Cosmochim. Acta 157, 182–197. https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.01.026

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. Chem. Geol. 209, 259–269. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.06.010

El Azzi, D., Viers, J., Guiresse, M., Probst, A., Aubert, D., Caparros, J., Charles, F., Guizien, K., Probst, J.L., 2013. Origin and fate of copper in a small Mediterranean vineyard catchment: New insights from combined chemical extraction and δ65Cu isotopic composition. Sci. Total Environ. 463–464, 91–101. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.058

Elbaz-Poulichet, F., Holliger, P., Martin, J.M., Petit, D., 1986. Stable lead isotopes ratios in major french rivers and estuaries. Sci. Total Environ. 54, 61–76. https://doi.org/10.1016/0048-9697(86)90256-1

Elbaz-Poulichet, F., Holliger, P., Wen Huang, W., Martin, J.M., 1984. Lead cycling in estuaries, illustrated by the Gironde estuary, France. Nature 308, 409–414. https://doi.org/10.1038/308409a0

Elbaz-Poulichet, F., Seidel, J.-L., Othoniel, C., 2002. Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France. Water Res. 36, 1102–1105

Estrade, N., Cloquet, C., Echevarria, G., Sterckeman, T., Deng, T., Tang, Y., Morel, J.L., 2015. Weathering and vegetation controls on nickel isotope fractionation in surface ultramafic environments (Albania). Earth Planet. Sci. Lett. 423, 24–35.

https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.04.018

Fenech C., Rock L., Nolan K., Tobin J., Morrissey A., 2012. The potential for a suite of isotope and chemical markers to differentiate sources of nitrate contamination: A review. Water Research, 46, 2023-2041.

Fernandez, A., Borrok, D.M., 2009. Fractionation of Cu, Fe, and Zn isotopes during the oxidative weathering of sulfide-rich rocks. Chem. Geol. 264, 1–12. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.01.024

Fishbein, L., 1981. Sources, transport and alterations of metal compounds: An overview. I. Arsenic, beryllium, cadmium, chromium, and nickel. Environ. Health Perspect. Vol. 40, 43–64. https://doi.org/10.1289/ehp.814043

Gagnevin, D., Boyce, A.J., Barrie, C.D., Menuge, J.F., Blakeman, R.J., 2012. Zn, Fe and S isotope fractionation in a large hydrothermal system. Geochim. Cosmochim. Acta 88, 183–198. https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.04.031

Galloway, J.N., Aber, J.D., Erisman, J.W., Seitzinger, S.P., Howarth, R.W., Cowling, E.B., Cosby, B.J., 2003. The nitrogen cascade. Bioscience 53:341-356

Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C.J., 1999. Geochemistry of large river suspended sediments: Silicate weathering or recycling tracer? Geochim. Cosmochim. Acta 63, 4037–4051.

Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B., 2003. Trace elements in river waters, in: Heinrich, D. H.; Karl, K.T. (Ed.), Treatise on Geochemistry. Oxford, pp. 225–272. https://doi.org/10.1021/es0629920

Gale, N.H., Woodhead, A.P., Stos-Gale, Z.A., Walder, A., Bowen, I., 1999. Natural variations detected in the isotopic composition of copper: Possible applications to archaeology and geochemistry. Int. J. Mass Spectrom. 184, 1–9. https://doi.org/10.1016/S1387-3806(98)14294-X

Gall, L., Williams, H.M., Halliday, A.N., Kerr, A.C., 2017. Nickel isotopic composition of the mantle. Geochim. Cosmochim. Acta 199, 196–209. https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.11.016

Gall, L., Williams, H.M., Siebert, C., Halliday, A.N., Herrington, R.J., Hein, J.R., 2013. Nickel isotopic compositions of ferromanganese crusts and the constancy of deep ocean inputs and continental weathering effects over the Cenozoic. Earth Planet. Sci. Lett. 375, 148–155. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.05.019

Garnier, R., 2005. Toxicité du plomb et de ses dérivés. EMC - Toxicologie-Pathologie, 2(2):67-88

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 isotope fractionation. Geochim. Cosmochim. Acta 70, 839–857. https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.10.026

Gooddy, D.C., Bowes, M.J., Lapworth, D.J., Lamb, A.L., Williams, P.J., Newton, R.J., Davies, C.L., Surridge, B.W.J., 2018. Evaluating the stable isotopic composition of phosphate oxygen as a tracer of phosphorus from wastewater treatment works. Applied Geochemistry, 95:139-146.

Gordon, R.B., Graedel, T.E., Bertram, M., Fuse, K., Lifset, R., Rechberger, H., Spatari, S., 2003. The characterization of technological zinc cycles. Resour. Conserv. Recycl. 39, 107–135. https://doi.org/10.1016/S0921-3449(02)00166-0

Gouzy, A., Brignon, J.-M., 2014. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Zinc et principaux composés. Rapport INERIS, DRC-14-136881-02237A.

Gueguen, B., Rouxel, O., Ponzevera, E., Bekker, A., Fouquet, Y., 2013. Nickel isotope variations in terrestrial silicate rocks and geological reference materials measured by MC-ICP-MS. Geostand. Geoanalytical Res. 37, 297–317. https://doi.org/10.1111/j.1751-

908X.2013.00209.x

Guinoiseau, D., 2016. Impact des processus physico-chimiques eau-roche sur le comportement des isotopes du Zn et du Cu en systèmes contrôlés et naturels: application au bassin amazonien, PhD dissertation. Université Denis Diderot, France.

Guinoiseau, D., Bouchez, J., Gélabert, A., Louvat, P., Moreira-Turcq, P., Filizola, N., Benedetti, M.F., 2018. Fate of particulate copper and zinc isotopes at the Solimões-Negro river confluence, Amazon Basin, Brazil. Chem. Geol. 489, 1–15. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.05.004

Guinoiseau, D., Gélabert, A., Moureau, J., Louvat, P., Benedetti, M.F., 2016. Zn Isotope Fractionation during Sorption onto Kaolinite. Environ. Sci. Technol. 50, 1844–1852. https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05347

Guinoiseau, D., Louvat, P., Paris, G., Chen, J-B., Chetelat, B., Rocher, V., Guérin, S., Gaillardet, J., 2018. Are boron isotopes a reliable tracer of anthropogenic inputs to rivers over time? Science of the Total Environment 626:1057–1068.

Halliday, A.N., Lee, D.C., Christensen, J.N., Walder, A.J., Freedman, P.A., Jones, C.E., Hall, C.M., Yi, W., Teagle, D., 1995. Recent developments in inductively coupled plasma magnetic sector multiple collector mass spectrometry. Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. 146–147, 21–33. https://doi.org/10.1016/0168-1176(95)04200-5

Heaton, T.H., 1986. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: a review, Chem. Geol., 1986, 59, 87–102.

Heaton, T.H.E., Vogel, J.C., (1981) - "Excess air" in groundwater, J. Hydrol., Vol. 50, 201-216.

Hofmann, A., Bekker, A., Dirks, P., Gueguen, B., Rumble, D., Rouxel, O.J., 2014. Comparing orthomagmatic and hydrothermal mineralization models for komatiite-hosted nickel deposits in Zimbabwe using multiple-sulfur, iron, and nickel isotope data. Miner. Depos. 49, 75–100. https://doi.org/10.1007/s00126-013-0476-1

Hosono, T., Tokunaga, T., Tsushima, A., Shimada, J., 2014. Combined use of δ^{13} C, δ^{15} N, and δ^{34} S tracers to study anaerobic bacterial processes in groundwater flow systems. Water Res. 54, 284–296. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.005</u>.

IAEA, 2006. Use of Chlorofluorocarbons in hydrology: A guidebook. STI/PUB 1238, IAEA, Vienna.277p.

John, S.G., Geis, R.W., Saito, M.A., Boyle, E.A., 2007a. Zinc isotope fractionation during highaffinity and low-affinity zinc transport by the marine diatom Thalassiosira oceanica. Limnol. Oceanogr. 52, 2710–2714. https://doi.org/10.4319/lo.2007.52.6.2710

John, S.G., Genevieve Park, J., Zhang, Z., Boyle, E.A., 2007b. The isotopic composition of some common forms of anthropogenic zinc. Chem. Geol. 245, 61–69. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.07.024

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 Planet. Sci. Lett. 269, 17–28. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.12.011

Jouvin, D., Louvat, P., Juillot, F., Maréchal, C.N., Benedetti, M.F., 2009. Zinc Isotopic Fractionation: Why Organic Matters. Environ. Sci. Technol. 43, 5747–5754. https://doi.org/10.1021/es803012e

Jouvin, D., Weiss, D.J., Mason, T.F.M., Bravin, M.N., Louvat, P., Zhao, F., Ferec, F., Hinsinger, P., Benedetti, M.F., 2012. Stable isotopes of Cu and Zn in higher plants: Evidence for Cu reduction at the root surface and two conceptual models for isotopic fractionation processes. Environ. Sci. Technol. 46, 2652–2660. https://doi.org/10.1021/es202587m

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. Geochim. Cosmochim. Acta 72, 4886–4900. https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.07.007

Kafantaris, F.C.A., Borrok, D.M., 2014. Zinc isotope fractionation during surface adsorption and intracellular incorporation by bacteria. Chem. Geol. 366, 42–51. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.12.007

Kavner, A., John, S.G., Sass, S., Boyle, E.A., 2008. Redox-driven stable isotope fractionation in transition metals: Application to Zn electroplating. Geochim. Cosmochim. Acta 72, 1731–1741. https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.01.023

Kendall, C. & Aravena, R., 2000. Nitrate isotopes in groundwater systems. In: Environmental Tracers in Subsurface Hydrology (Eds P. Cook & A. Herczeg), pp. 261–297. Kluwer Academic. Publishers, Boston, MA.

Kendall, C., 1998. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments. In: Isotope Tracers in Catchment Hydrology (Eds C. Kendall & J.J. McDonnell), pp. 519–576. Elsevier, Amsterdam.

Kendall, C., Elliott, E.M, Wankel, S.D., 2007. Chapter 12: Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. In: Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science, Robert Michener and Kate Lajtha (editors), 2nd edition.

Kimball, B.E., Mathur, R., Dohnalkova, A.C., Wall, A.J., Runkel, R.L., Brantley, S.L., 2009. Copper isotope fractionation in acid mine drainage. Geochim. Cosmochim. Acta 73, 1247–1263. https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.11.035

Klaver, G., Verheul, M., Bakker, I., Petelet-Giraud, E., Negrel, Ph., 2014. Anthropogenic Rare Earth Element in rivers: Gadolinium and lanthanum. Partitioning between the dissolved and particulate phases in the Rhine River and spatial propagation through the Rhine-Meuse Delta (the Netherlands). Applied Geochemistry 47:186 -197.

Klein, S., Brey, G.P., Durali-Müller, S., Lahaye, Y., 2010. Characterisation of the raw metal sources used for the production of copper and copper-based objects with copper isotopes. Archaeol. Anthropol. Sci. 2, 45–56. https://doi.org/10.1007/s12520-010-0027-y

Kloppmann W., Crastes de Paulet F., Parmentier M. et Gourcy L., 2017. Projet ISOCAIX : Diagnostic isotopique et géochimique de la pollution azotée et datation des eaux des captages CAIX 1, Somme. Rapport final BRGM/RP-66637-FR, 61 p, 24 fig., 9 tabl.

Kloppmann, W. et al., 2009. B and Li isotopes as intrinsic tracers for injection tests in aquifer storage and recovery systems. Applied Geochemistry, 24(7): 1214-1223.

Kulaksiz, S., Bau, M., 2007. Contrasting behavior of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the North Sea. Earth Planet. Sci. Lett. 260, 361–371.

Kulaksiz, S., Bau, M., 2011. Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities. Appl. Geochem., 26, 1877-1885

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. Appl. Geochemistry 19, 1567–1580. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.01.024

Kusonwiriyawong, C., Bigalke, M., Abgottspon, F., Lazarov, M., Schuth, S., Weyer, S., Wilcke, W., 2017. Isotopic variation of dissolved and colloidal iron and copper in a carbonatic floodplain soil after experimental flooding. Chem. Geol. 459, 13–23. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.03.033

Kusonwiriyawong, C., Bigalke, M., Abgottspon, F., Lazarov, M., Wilcke, W., 2016. Response

of Cu partitioning to flooding: A δ65Cu approach in a carbonatic alluvial soil. Chem. Geol. 420, 69–76. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.11.005

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. Chem. Geol. 201, 337–350. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.08.006

Leenhouts, J. M., Basset, R. and III, T. M. (1998), Utilization of Intrinsic Boron Isotopes as Co-Migrating Tracers for Identifying Potential Nitrate Contamination Sources. Groundwater, 36: 240-250.

Leybourne, M.I., Cousens, B.L., Goodfellow, W.D., 2009. Lead isotopes in ground and surface waters: fingerprinting heavy metal sources in mineral exploration. Geochemistry Explor. Environ. Anal. 9, 115–123. https://doi.org/10.1144/1467-7873/09-195

Li, D., Liu, S.A., Li, S., 2015. Copper isotope fractionation during adsorption onto kaolinite: Experimental approach and applications. Chem. Geol. 396, 74–82. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.12.020

Lim, F.Y., Ong, S.L, Hu, J., 2017. Recent advances in the use of chemical markers for tracing wastewater contamination in aquatic environment: A review. Water, 9, 143; doi:10.3390/w9020143.

Little, S.H., Vance, D., Walker-Brown, C., Landing, W.M., 2014. The oceanic mass balance of copper and zinc isotopes, investigated by analysis of their inputs, and outputs to ferromanganese oxide sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 125, 673–693. https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.07.046

Marcoux, E., 1987. Isotopes du plomb, et paragenèses métalliques, traceurs de l'histoire des gîtes minéraux, PhD dissertation. Université de Clermont-Ferrand II, France.

Marechal, C., Sheppard, S., 2002. Isotopic fractionation of Cu and Zn between chloride and nitrate solutions and malachite or smithsonite at 30 degrees and 50 degrees. Geochim. Cosmochim. Acta 66, A484–A484.

Maréchal, C., Sheppard, S., 2002. Isotopic fractionation of Cu and Zn between chloride and nitrate solutions and malachite or smithsonite at 30 degrees and 50 degrees C, in: Geochimica et Cosmochimica Acta. p. 66.

Maréchal, C.N., Télouk, P., Albarède, F., 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. Chem. Geol. 156, 251–273. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00191-0

Mariotti, A., Landreau, A. & Simon, B., 1988. ¹⁵N isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: application to the chalk aquifer of northern France. Geochimica et Cosmochimica Acta, 52, 1869–1878.

Martin, J.-M., Meybeck, M., 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. Mar. Chem. 7, 173–206. https://doi.org/10.1016/0304-4203(79)90039-2

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. Chem. Geol. 221, 170–187. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.04.011

Mathur, R., Ruiz, J., Titley, S., Liermann, L., Buss, H., Brantley, S., 2005. Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria. Geochim. Cosmochim. Acta 69, 5233–5246. https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.06.022

Mathur, R., Titley, S., Barra, F., Brantley, S., Wilson, M., Phillips, A., Munizaga, F., Maksaev,

V., Vervoort, J., Hart, G., 2009. Exploration potential of Cu isotope fractionation in porphyry copper deposits. J. Geochemical Explor. 102, 1–6. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2008.09.004

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. Atmos. Environ. 43, 1265–1272. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.11.030

Mattielli, N., Rimetz, J., Petit, J., Perdrix, E., Deboudt, K., Flament, P., Weis, D., 2006. Zn– Cu isotopic study and speciation of airborne metal particles within a 5-km zone of a lead/zinc smelter, in: Geochimica Cosmochimica Acta. p. A401. https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.808

McIlvin, M.R., Altabet, M.A. ,2005. Chemical conversion of nitrate and nitrite to nitrous oxide for nitrogen and oxygen isotopic analysis in freshwater and seawater. Anal. Chem.77,5589–5595.

Mengis, M., Walther, U., Bernasconi, S.M. and Wehrli, B., 2001. Limitations of using delta ¹⁸O for the source identification of nitrate in agricultural soils. Environ Sci Technol., 35(9):1840-4.

Mieszkin, S., Yala, J.-F., Joubrel, R. & Gourmelon, M., 2010. Phylogenetic analysis of Bacteroidales 16S rRNA gene sequences from human and animal effluents and assessment of ruminant faecal pollution by real-time PCR. Journal of Applied Microbiology 108, 974–984

Monna, F., Ben Othman, D., Luck, J.M., 1995. Pb isotopes and Pb, Zn and Cd concentrations in the rivers feeding a coastal pond (Thau, southern France): constraints on the origin(s) and flux(es) of metals. Sci. Total Environ. 166, 19–34. https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04514-2

Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I.W., Cundy, A.B., Lewis, J.T., 1997. Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb pollution sources in urban areas. Environ. Sci. Technol. 31, 2277–2286. https://doi.org/10.1021/es960870+

Navarrete, J.U., Borrok, D.M., Viveros, M., Ellzey, J.T., 2011. Copper isotope fractionation during surface adsorption and intracellular incorporation by bacteria. Geochim. Cosmochim. Acta 75, 784–799. https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.11.011

Négrel, P., Petelet-Giraud, E., 2012. Isotopic evidence of lead sources in Loire River sediment. Appl. Geochemistry 27, 2019–2030. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.05.015

Nelson, J., Wasylenki, L., Bargar, J.R., Brown, G.E., Maher, K., 2017. Effects of surface structural disorder and surface coverage on isotopic fractionation during Zn(II) adsorption onto quartz and amorphous silica surfaces. Geochim. Cosmochim. Acta 215, 354–376. https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.08.003

Pašava, J., Tornos, F., Chrastný, V., 2014. Zinc and sulfur isotope variation in sphalerite from carbonate-hosted zinc deposits, Cantabria, Spain. Miner. Depos. 49, 797–807. https://doi.org/10.1007/s00126-014-0535-2

Petelet-Giraud E., Klaver, G., Négrel, Ph., 2009. Natural versus anthropogenic sources in the Dommel surface and groundwater dissolved load (Meuse basin): constraints by boron and strontium isotopes and gadolinium anomaly. J. Hydrol., 369(3-4): 336-349.

Petelet-Giraud, E., Baran, N., Soulier, C. and David, J., 2018. Micropollutants and boron isotopes as tracers of the presence of domestic wastewater effluents in surface and groundwaters. EGU General Assembly 2018, Geophysical Research Abstracts, Vol. 20, EGU2018- 9952. 8-13 April 2018, Vienna, Austria.

Petit, J.C.J., Schäfer, J., Coynel, A., Blanc, G., Chiffoleau, J.F., Auger, D., Bossy, C., Derriennic, H., Mikolaczyk, M., Dutruch, L., Mattielli, N., 2015. The estuarine geochemical reactivity of Zn isotopes and its relevance for the biomonitoring of anthropogenic Zn and Cd contaminations from metallurgical activities: Example of the Gironde fluvial-estuarine system,

France. Geochim. Cosmochim. Acta 170, 108–125. https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.08.004

Petit, J.C.J., Schäfer, J., Coynel, A., Blanc, G., Deycard, V.N., Derriennic, H., Lanceleur, L., Dutruch, L., Bossy, C., Mattielli, N., 2013. Anthropogenic sources and biogeochemical reactivity of particulate and dissolved Cu isotopes in the turbidity gradient of the Garonne River (France). Chem. Geol. 359, 125–135. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.09.019

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. Geochim. Cosmochim. Acta 72, 1742–1757. https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.01.018

Pokrovsky, O.S., Viers, J., Freydier, R., 2005. Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides. J. Colloid Interface Sci. 291, 192–200. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.04.079

Pourcher, A. M. et al. 2012. Des micro-organismes et des composés chimiques pour identifier les sources de contamination fécale: étude de leur persistance en microcosmes et de leur présence dans les eaux à l'échelle d'un bassin versant. Sciences Eaux and Territoires : la Revue du IRSTEA 92–97.

Quantin, C., Ratié, G., Calmels, D., Monvoisin, G., Garnier, J., Cloquet, C., Montargès-Pelletier, E., Sivry, Y., Ettler, V., 2017. Nickel isotopic fractionation in the surficial cycle of nickel, in: 1st International Workshop on the Geochemical Cycle of Nickel. Nancy, pp. 88–89.

Rabiet, M., Brissaud, F., Seidel, J.-L., Pistre, S., Elbaz-Poulichet, F., 2009. Positive gadolinium anomalies in wastewater treatment plant effluents and aquatic environment in the Herault watershed (South France). Chemosphere 75, 1057–1064.

Ratié, G., 2015. Fractionnement isotopique naturel et anthropique du nickel en contexte ultrabasique : le cas des massifs de Niquelândia et Barro Alto (Etat du Goiás, Brésil),PhD dissertation. Université Paris Sud, Paris XI, France.

Ratié, G., Quantin, C., Jouvin, D., Calmels, D., Ettler, V., Sivry, Y., Vieira, L.C., Ponzevera, E., Garnier, J., 2015. Nickel isotope fractionation during laterite Ni ore smelting and refining: Implications for tracing the sources of Ni in smelter-affected soils. Appl. Geochemistry 64, 136–145. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.09.005

Ratié, G., Quantin, C., Maia De Freitas, A., Echevarria, G., Ponzevera, E., Garnier, J., 2019. The behavior of nickel isotopes at the biogeochemical interface between ultramafic soils and Ni accumulator species. J. Geochemical Explor. 196, 182–191. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.10.008

Rodríguez, N.P., Khoshkhoo, M., Sandström, Å., Rodushkin, I., Alakangas, L., Öhlander, B., 2015. Isotopic signature of Cu and Fe during bioleaching and electrochemical leaching of a chalcopyrite concentrate. Int. J. Miner. Process. 134, 58–65. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.11.010

Roy, S., 1996. Utilisation des isotopes du Pb et du Sr comme traceurs des apports anthropiques et naturels dans les précipitations et les rivières du bassin de Paris, PhD dissertation. Université Denis Diderot Paris VII, France.

Roy, S., Négrel, P., 2001. A Pb isotope and trace element study of rainwater from the Massif Central (France). Sci. Total Environ. 277, 225–239. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00883-4

Ryabenko, E., Altabet, M.A., Wallace, D.W.R., 2009. Effect of chloride on the chemical conversion of nitrate to nitrous oxide for δ 15N analysis. Limnol. Oceanogr. 7,545–552.

Ryan, B.M., Kirby, J.K., Degryse, F., Harris, H., Mclaughlin, M.J., Scheiderich, K., 2013.

Copper speciation and isotopic fractionation in plants: Uptake and translocation mechanisms. New Phytol. 199, 367–378. https://doi.org/10.1111/nph.12276

Ryan, B.M., Kirby, J.K., Degryse, F., Scheiderich, K., McLaughlin, M.J., 2014. Copper isotope fractionation during equilibration with natural and synthetic ligands. Environ. Sci. Technol. 48, 8620–8626. https://doi.org/10.1021/es500764x

Samanta, M., Ellwood, M.J., Strzepek, R.F., 2018. Zinc isotope fractionation by Emiliania huxleyi cultured across a range of free zinc ion concentrations. Limnol. Oceanogr. 63, 660–671. https://doi.org/10.1002/lno.10658

Savage, P.S., Moynier, F., Chen, H., Shofner, G., Siebert, J., Badro, J., Puchtel, I.S., 2015. Copper isotope evidence for large-scale sulphide fractionation during Earth's differentiation. Geochemical Perspect. Lett. 53–64. https://doi.org/10.7185/geochemlet.1506

Schaper, M., Jofre, J., Uys, M., Grabow, W.O.K., 2002. Distribution of genotypes of F-specific RNA bacteriophages in human and nonhuman sources of faecal pollution in South Africa and Spain. Journal of Applied Microbiology 92, 657–667

Sebilo, M., Mayer, B., Nicolardot, B., Pinay, G. & Mariotti, A., 2013. Long-term fate of nitrate fertilizer in agricultural soils. PNAS 110, 18185–18189.

Sherman, D.M., 2013. Equilibrium isotopic fractionation of copper during oxidation/reduction, aqueous complexation and ore-forming processes: Predictions from hybrid density functional theory. Geochim. Cosmochim. Acta 118, 85–97. https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.04.030

Shiel, A.E., Weis, D., Orians, K.J., 2010. Evaluation of zinc, cadmium and lead isotope fractionation during smelting and refining. Sci. Total Environ. 408, 2357–2368. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.02.016

Sigman D. M., Casciotti K. L., Andreani M., Barford C., Galanter M., Böhlke J.K., 2001. A Bacterial Method for the Nitrogen Isotopic Analysis of Nitrate in Seawater and Freshwater Analytical Chemistry 2001 73 (17), 4145-4153. DOI: 10.1021/ac010088e

Silva S. R., Kendall C., Wilkinson D. H., Ziegler A. C., Chang C. C. Y., Avanzino R. J., 2000. A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios. Journal of Hydrology, 228, 22-36.

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. Chem. Geol. 255, 295–304. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.038

Sonke, J.E., Sivry, Y., Viers, J., Freydier, 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. Chem. Geol. 252, 145–157. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.02.006

Stein, L.Y. and Klotz, M.G., 2016. The Nitrogen Cycle. Current Biology 26, R94-R98, February 8.

Stos-Fertner, Z., Gale, N.H., 1979. Chemical and lead isotope analysis of ancient Egyptian gold, silver and lead, in: Proceedings of the 18th International Symposium on Archaeometry and Archaeological Prospection. Rheinland-Verlag GmbH, pp. 299–314.

Stos-Gale, Z.A., Gale, N.H., Houghton, J., Speakman, R., 1995. Lead isotope data from the isotrace laboratory, Oxford: Archaeometry data base 1, ores From the Western Mediterranean. Archaeometry 37, 407–415. https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1996.tb00784.x

Szynkiewicz, A., Borrok, D.M., 2016. Isotope variations of dissolved Zn in the Rio Grande watershed, USA: The role of adsorption on Zn isotope composition. Earth Planet. Sci. Lett. 433,

293-302. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.10.050

Tamburini F., Pfahler V., von Sperber C., Frossard E., Bernasconi S. M., 2014. Oxygen Isotopes for Unraveling Phosphorus Transformations in the Soil–Plant System: A Review. Soil Science Society of America Journal, 78, 38-46.

Tang, Y.T., Cloquet, C., Deng, T.H.B., Sterckeman, T., Echevarria, G., Yang, W.J., Morel, J.L., Qiu, R.L., 2016. Zinc Isotope Fractionation in the Hyperaccumulator Noccaea caerulescens and the Nonaccumulating Plant Thlaspi arvense at Low and High Zn Supply. Environ. Sci. Technol. 50, 8020–8027. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00167

Thapalia, A., Borrok, D.M., Van Metre, P.C., Musgrove, M., Landa, E.R., 2010. Zn and Cu isotopes as tracers of anthropogenic contamination in a sediment core from an Urban Lake. Environ. Sci. Technol. 44, 1544–1550. https://doi.org/10.1021/es902933y

Thapalia, A., Borrok, D.M., Van Metre, P.C., Wilson, J., 2015. Zinc isotopic signatures in eight lake sediment cores from across the United States. Environ. Sci. Technol. 49, 132–40. https://doi.org/10.1021/es5036893

Tijani J.O., Fatoba O.O., Babajide O.O., Petrik L.F., 2016. Pharmaceuticals, endocrine disruptors, personal care products, nanomaterials and perfluorinated pollutants: a review. Environ. Chem. Lett., 14:27–49, DOI:10.1007/s10311-015-0537-z.

Toutain, J.P., Sonke, J., Munoz, M., Nonell, A., Polvé, M., Viers, J., Freydier, R., Sortino, F., Joron, J.L., Sumarti, S., 2008. Evidence for Zn isotopic fractionation at Merapi volcano. Chem. Geol. 253, 74–82. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.04.007

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 Planet. Sci. Lett. 274, 204–213. https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.01.018

Vengosh, A., Heumann, K. G., Juraske S. and Kashers R. (1994). Boron Isotope Application for Tracing Sources of Contamination in Groundwater. Environ. Sci. Technol., 28, 1968-1974

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). Chem. Geol. 239, 124–137. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.01.005

Viers, J., Grande Gil, J.A., Zouiten, C., Freydier, R., Masbou, J., Valente, T., Torre, M.L. de la, Destrigneville, C., Pokrovsky, O.S., 2018. Are Cu isotopes a useful tool to trace metal sources and processes in acid mine drainage (AMD) context? Chemosphere, 193:1071–1079. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.133

Vystvna, Y.; Huneau, F.; Grynenko, V.; Vergeles, Y.; Celle-Jeanton, H.; Tapie, N.; Budzinski, H.; Coustumer, P.L., 2012. Pharmaceuticals in rivers of two regions with contrasted socioeconomic conditions: Occurrence, accumulation, and comparison for Ukraine and France. Water Air Soil Pollut., 223, 2111–2124.

Wanty, R.B., Podda, F., De Giudici, G., Cidu, R., Lattanzi, P., 2013. Zinc isotope and transitionelement dynamics accompanying hydrozincite biomineralization in the Rio Naracauli, Sardinia, Italy. Chem. Geol. 337–338, 1–10. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.11.010

Wasylenki, L.E., Howe, H.D., Spivak-Birndorf, L.J., Bish, D.L., 2015. Ni isotope fractionation during sorption to ferrihydrite: Implications for Ni in banded iron formations. Chem. Geol. 400, 56–64. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.02.007

Weinstein, C., Moynier, F., Wang, K., Paniello, R., Foriel, J., Catalano, J., Pichat, S., 2011. Isotopic fractionation of Cu in plants. Chem. Geol. 286, 266–271. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.05.010 Weiss, D.J., Rausch, N., Mason, T.F.D., Coles, B.J., Wilkinson, J.J., Ukonmaanaho, L., Arnold, T., Nieminen, T.M., 2007. Atmospheric deposition and isotope biogeochemistry of zinc in ombrotrophic peat. Geochim. Cosmochim. Acta 71, 3498–3517. https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.04.026

Widory, D., Petelet-Giraud, E., Brenot, A., Bronders, J., Tirez, K., Boeckx, P., 2013. Improving the management of nitrate pollution in water by the use of isotope monitoring: the $\delta^{15}N$, $\delta^{18}O$ & $\delta^{11}B$ triptych. Isotopes in Environmental & Health Studies. 49(1), 29-47.

Wiederhold, J.G., 2015. Metal stable isotope signatures as tracers in environmental geochemistry. Environ. Sci. Technol. 49, 2606–2624. https://doi.org/10.1021/es504683e

Wilkinson, J.J., Weiss, D.J., Mason, T.F.D., Coles, B.J., 2005. Zinc isotope variation in hydrothermal systems: Preliminary evidence from the Irish midlands ore field. Econ. Geol. 100, 583–590. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.100.3.583

Xue, D., Botte, J., De Baets, B., Accoe, F., Nestler, A., Taylor, P., et al. 2009. Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface and groundwater. Water Research, 43:1159–1170.

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 Planet. Sci. Lett. 200, 47–62. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00615-5

Annexe 1

Méthodes : du prélèvement à l'analyse isotopique des métaux

Prélèvement des échantillons sur le terrain



La quantité de métal requise pour l'analyse isotopique varie de 5 ng à 1 mg, en fonction de facteurs tels que l'efficacité de l'ionisation de l'élément dans le spectromètre de masse et l'abondance relative de ces différents isotopes. En règle générale, le protocole de prélèvement pour l'analyse des compositions isotopiques en métaux dans des eaux et sédiments est proche

de celui utilisé en vue de l'analyse des compositions en éléments traces, cherchant à minimiser les contaminations lors du prélèvement (flaconnage, matériel d'échantillonnage, etc.).

Comment prélève-t-on les eaux de surface et souterraine (phase dissoute) en vue de l'analyse isotopique ?

Pour déterminer les compositions isotopiques d'eaux naturelles, plusieurs types de prélèvement sont possibles sur le terrain, il peut s'agir soit de prélèvement ponctuel ou intégratif.

Prélèvement ponctuel. Le volume d'échantillon prélevé sur le terrain varie entre quelques dizaines de mL à plusieurs L selon l'élément d'intérêt et la concentration du milieu. L'échantillon est recueilli à l'aide de tubes pour pompe ou de récipients en plastique, puis filtré généralement à 0.45 µm (filtre en acétate de cellulose) et placé dans les flacons en Polypropylène (PP) préalablement rincés avec l'eau du prélèvement. Pour être bien conservé, l'échantillon est acidifié à pH~2 avec de l'acide nitrique de qualité suprapure qui a été redistillé en laboratoire (« subboiled »), et placé dans un réfrigérateur à une température d'environ 5°C. Afin d'éviter des contaminations en métaux liées à d'éventuels résidus dans le flaconnage, toutes les bouteilles utilisées sont préalablement nettoyées en laboratoire avec de l'eau Milli-Q® acidifiée à pH~2 avec de l'acide nitrique de qualité suprapure.

Prélèvement intégratif. Récemment les échantillonneurs passifs DGT (pour Diffusive Gradients in Thin films) ont été utilisé pour déterminer les compositions isotopiques en Pb et Zn des eaux de surface (Desaulty et Millot, 2017). Avec ce dispositif, les métaux dissous sous forme dite « labile » sont fixés sur une couche de résine chelex après diffusion à travers un gel. Les avantages de ce dispositif sont multiples, il permet (1) une pré-concentration des métaux « in situ » facilitant grandement la collecte d'échantillons sur le terrain et leurs préparations en salle blanche avant leurs analyses isotopiques, (2) une intégration dans le temps des compositions isotopiques permettant une surveillance continue des masses d'eau qui ont des apports discontinus en contaminants métalliques (exemples: rejets de station d'épuration, effluents industriels), (3) une analogie avec la fraction biodisponible. Sur le terrain les DGT sont déployés de quelques jours à plusieurs semaines. En laboratoire le DGT est désassemblé, et la fraction contenant les métaux est éluée de la résine chelex en utilisant un volume de 1mL d'acide nitrique « subboiled » dilué.

Comment prélève-t-on les sédiments en vue de l'analyse isotopique ?

La quantité de sédiment prélevée n'est pas gouvernée par la concentration en métaux du solide qui est généralement élevée comparée à la quantité nécessaire pour l'analyse isotopique, mais d'avantage par un souci de représentativité. Le plus souvent une quantité d'au moins 10 kg de sédiment est prélevée afin d'avoir un échantillon représentatif du milieu. Les échantillons solides sont prélevés sur le terrain avec du matériel d'échantillonnage (pelles, tarières, etc.) ne contenant pas l'élément d'intérêt. Des précautions particulières sont également prises pour éviter les équipements avec des surfaces peintes qui contiennent généralement des pigments à base de métaux. Les sédiments sont ensuite tamisés à 2 mm sur le terrain ou en laboratoire avec l'eau de prélèvement, puis placés dans des sacs en plastique.

Préparation des échantillons en salle blanche



La mesure d'un rapport isotopique d'un échantillon exige des étapes préalables de préparation longue, complexe et extrêmement contraignante qui ont lieu en salle blanche. Développer un protocole de préparation pour une nouvelle systématique isotopique, contraint à un long travail de calibration de méthode, nécessitant en particulier des analyses élémentaires par ICP-MS (pour Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) pour vérifier l'efficacité de la procédure de

séparation et purification de l'élément. Il est aussi important de souligner qu'il est nécessaire d'adapter le protocole à chaque nouvelle matrice. Ainsi le protocole de préparation pour l'analyse du Zn dans les eaux souterraines différera de celui du Zn dans les sédiments de rivière ou des effluents industriels.

Pourquoi cette préparation est -elle nécessaire ?

Sans cette préparation de nombreuses interférences isobariques et effets de matrice rendraient impossible une analyse isotopique en spectrométrie de masse. En effet, certaines masses sont communes à plusieurs éléments, il est donc indispensable de les séparer avant leur analyse isotopique. Par exemple, lors de la préparation d'un échantillon en vue de l'analyse isotopique du Zn, il est nécessaire d'enlever tout le Ni car ces deux éléments ont la masse 64 en commun. De plus, en spectrométrie la séparation et donc l'analyse s'effectuant en fonction du rapport masse sur charge, il est aussi important d'éliminer les éléments susceptibles de se double-ioniser et d'interférer les masses d'intérêt. Par exemple, les ions baryum Ba²⁺ (en particulier ¹³²Ba, ¹³⁴Ba, et ¹³⁶Ba) vont directement interférer les masses 66, 67 et 68 de Zn.

Où cette préparation est-elle réalisée ?

Les protocoles de séparation/purification sont réalisés dans des laboratoires équipés de salle blanche, dans une salle en surpression et sous atmosphère filtrée afin d'éviter la contamination des échantillons par les poussières du milieu extérieur. De plus, chaque étape de la préparation se déroule sous hotte à flux laminaire durant les élutions et à reflux au cours des évaporations. Cette précaution supplémentaire évite les contaminations croisées entre échantillons.

Afin d'éviter d'autres contaminations qui pourrait induire des fractionnements isotopiques, tout le matériel utilisé (bécher, embout de pipette, etc.) est préalablement nettoyé dans des bains d'acide et rincer à l'eau Milli-Q®. De plus tous les acides utilisés sont de qualité suprapure et redistillés en laboratoire.

Comment cette préparation est réalisée ?

Différentes méthodes peuvent être utilisées afin de séparer l'élément d'intérêt : extraction liquide/liquide, séparation par précipitation, etc. Cependant la préparation de l'échantillon nécessite obligatoirement une étape de purification sur colonne avec résines échangeuses d'ions. Ce processus chimique fait intervenir une phase mobile liquide contenant l'échantillon et une phase stationnaire (la résine échangeuse d'ions). Les résines échangeuses d'ions sont des polymères organiques de styrènes et divinylbenzènes. Ces polymères se présentent sous forme de sphères dont le diamètre fixe dépend du type de résine. Ils sont liés en surface à des groupements chargés : on trouvera par exemple le groupement –NH⁺₃ pour les résines anioniques et –SO₃⁻ pour les résines cationiques. Afin d'assurer la neutralité de la résine, des contre-ions sont liés aux groupes fonctionnels (par exemple, Cl⁻ pour les résines anioniques et H⁺ pour les cationiques). Ces ions seront échangés avec des ions de même charge lors du passage de la phase liquide sur la colonne.

Concrètement, l'échantillon sous forme liquide est chargé sur une colonne contenant de la résine. Par gravité, l'échantillon s'écoule dans la colonne et des échanges entre les ions qu'il contient et les contre-ions de la résine se produisent. En fonction de leur coefficient de partage entre la solution liquide et la résine, les espèces chimiques vont migrer à des vitesses différentes et seront donc séparées les unes des autres. L'affinité d'une espèce chimique pour la résine dépend de sa nature, du milieu (type d'acide, concentration, degré d'oxydation) et de la nature de la résine en elle-même (capacité d'échange, degré de polymérisation, taille des grains de résine, etc.).

La clé pour une bonne purification de l'échantillon est donc de trouver un bon compromis entre ces différents paramètres afin de récupérer l'intégralité de l'élément d'intérêt, tout en le séparant des autres éléments présents dans la matrice.

Afin d'éviter d'éventuel fractionnement isotopique lié à la préparation de l'échantillon, II est indispensable que la totalité de l'élément contenu dans l'échantillon soit récupéré en sortie de colonne. Ainsi, dans le cas de Cu, les isotopes lourds ont tendance à être élués plus rapidement que les légers, il est donc important de vérifier que 100% de l'élément est récupéré en sortie de colonne. Cette vérification se fait le plus souvent par l'analyse élémentaire en ICP-MS.

Mesure des compositions isotopiques en métaux



Les compositions isotopiques en métaux sont généralement mesurées par spectrométrie de masse à source plasma et multi-collection, dont le nom de l'équipement est simplifié par l'acronyme suivant : MC-ICP-MS (pour Multi- Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry).

Comment fonctionnent les MC-ICP-MS ?

Tous les MC-ICP-MS sont constitués de trois principaux composants : la source, l'optique des ions (accélération des ions, focalisation du faisceau d'ions, séparation des masses) et la collection des ions. Dans ces différentes parties de l'instrument, le vide est de plus en plus poussé passant d'une pression atmosphérique au niveau de la source à 10⁻⁹ bar à partir du secteur magnétique. D'un point de vue schématique, le parcours d'un échantillon dans le spectromètre de masse est le suivant. L'échantillon est d'abord injecté au niveau de la source sous la forme d'un aérosol liquide nébulisé, où il traverse un plasma argon à haute température (10 000°K). Ce plasma à très haute température vaporise et ionise les atomes contenus dans les gouttelettes de l'aérosol. Dans la partie optique, les ions sont sélectionnés, accélérés et focalisés pour former un faisceau d'ion. Les différents ions sont ensuite séparés grâce à un champ magnétique, qui permet de leurs donner une trajectoire de courbure différente selon leur rapport masse/charge. Par exemple, les ions légers ont une trajectoire plus courbée comparés aux ions lourds. La collecte des différents ions se fait ensuite simultanément en utilisant plusieurs cages de Faraday. Les courants d'ions détectés sur les cages de Faraday sont alors transformés en signaux qui sont interprétés par le logiciel d'ordinateur comme des abondances relatives d'isotopes pour l'élément.

Commet obtenir une mesure juste et précise de la composition isotopique d'un échantillon?

Afin d'obtenir une mesure juste et précise de la composition isotopique d'un échantillon plusieurs corrections et précautions sont nécessaires.

Correction du « biais en masse » et de la dérive temporelle instrumental. La proportion relative d'isotopes d'un élément atteignant les détecteurs dans le spectromètre de masse n'est pas identique à celui de l'échantillon. En effet l'utilisation du MC-ICP-MS induit un « biais en masse » instrumental, favorisant les masses lourdes qui sont préférentiellement transmisses dans la partie collection de l'équipement. Ce fractionnement induit par l'instrument est souvent supérieur à la variation isotopique entre les échantillons, il doit donc être corrigé afin d'obtenir une mesure juste et précise de la composition isotopique. Une méthode pour s'affranchir de ce fractionnement instrumental est le « standard-sample bracketing ». Cette méthode consiste à mesurer alternativement des standards et des échantillons dans les mêmes conditions, et à normaliser les résultats obtenus pour les échantillons à ceux des standards. Cette méthode permet de mesurer des écarts par rapport au standard en comparant directement un échantillon avec les standards mesurés juste avant et juste après. Ces écarts sont exprimés en notation « delta » avec l'unité pour mille (‰) suivant l'expression présentée ci-dessous pour le cas du zinc:

$$\delta^{\frac{x}{64}}Zn_{\acute{e}chantillon} = \left[\frac{\binom{x^2Zn}{6^4Zn}_{\acute{e}chantillon}}{\binom{x^2Zn}{6^4Zn}_{standard}} - 1\right] \times 1000$$

avec x = 66, 67 *and* 68

Les spectromètres de masse MC-ICP-MS ne sont pas stables en fonction du temps : la valeur mesurée pour un standard en début de session sera différente de la valeur mesurée en fin de session. Cela est dû à l'instabilité dynamique du plasma, ainsi qu'à des variations de paramètres extérieurs : température, degré hygrométrique de la salle, etc. Afin de limiter l'impact de cette dérive temporelle instrumentale la méthode du « standard-sample bracketing » est également utilisée.

Correction de l'effet de matrice. Des effets de matrice peuvent aussi générer des fractionnements isotopiques dans l'instrument, qui ne sont pas ou peu reproductibles d'une mesure à la suivante. Pour s'affranchir des effets de matrice, une solution consiste à doper l'échantillon, après purification sur résine échangeuse d'ions, avec un élément dont les masses sont proches de l'élément d'intérêt, mais n'interférant pas avec ce dernier. Les fractionnements dépendants de la masse liés à des effets de matrice sont alors corrigés en utilisant la loi exponentielle. A titre d'exemple, L'élément Cu est généralement ajouté à Zn afin de corriger le biais en masse instrumental et inversement. On pourra ainsi corriger les rapports isotopiques de Zn suivant l'équation suivante :

$$\left(\frac{{}^{x}Zn}{{}^{64}Zn}\right)_{vrai} = \left(\frac{{}^{x}Zn}{{}^{64}Zn}\right)_{mesur\acute{e}} \times \left(\frac{M_{x}}{M_{64}}\right)^{f_{Cu}}$$

avec x = 66, 67 et 68;

M les masses molaires des dif férents isotopes;

f le facteur de fractionnement en masse de la loi exponentielle mesuré grâce au Cu;

Correction des interférences isobariques. La plupart des éléments générant des interférences isobariques ont été quantitativement éliminés lors du protocole de purification, cependant une faible proportion de ces éléments subsistant dans l'échantillon peut générer d'important biais lors de l'analyse des compositions isotopiques. Des processus de corrections des mesures sont donc mis en œuvre afin de corriger les masses de l'élément d'intérêt de la présence de ces éléments. Ainsi pour l'analyse isotopique de Zn, la masse 62 du Ni est mesurée afin de corriger d'éventuelles interférences sur la masse 64 de Zn, sachant que les éléments Ni et Zn ont la masse 64 en commun.

Choix du standard isotopique. Comme nous venons de le voir avec la notation « delta » l'utilisation d'un standard international commun est indispensable afin d'effectuer des comparaisons entre données provenant de différents laboratoires. Généralement ces standards proviennent de deux instituts : IRMN (pour Institute for Reference Materials and Measurements, Belgique) et NIST (pour National Institute for Standards and Technology, USA), qui fournissent des standards sous la forme d'un métal ou d'un sel purifié, faciles à dissoudre et à utiliser en routine. On utilise par exemple le standard NIST 976 pour Cu, IRMM-014 pour le fer, NIST 986 pour Ni, etc. Dans le cas particulier du Zn, c'est une solution mono élémentaire de Zn appelée "JMC Lyon" provenant de la firme Johnson Matthey Corporation portant le numéro de lot JMC 3-0749 L qui est utilisée. Il est aussi important de noter qu'en plus de ces standards internationaux, des standards « maison » sont analysés chaque jour en routine afin de vérifier l'exactitude de la mesure isotopique.



Centre scientifique et technique Direction des Laboratoires 3, avenue Claude-Guillemin BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34 www.brgm.fr