

L'ISOTOPIE DU PLOMB

UNE APPROCHE ISOTOPIQUE POUR SUIVRE LES POLLUTIONS INORGANIKES

DESCRIPTION THÉORIQUE DU PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

L'approche isotopique du plomb est une technique qui permet de **faire le lien entre la présence de Plomb dans un échantillon et ses différentes sources possibles** : origine naturelle et une ou des sources de pollution.

Le Pb possède quatre isotopes plus ou moins présents naturellement : ^{204}Pb (1,4 %), ^{206}Pb (24,1 %), ^{207}Pb (22,1 %) et ^{208}Pb (52,4 %). Par définition, ces isotopes ont tous le même nombre de protons, mais un nombre de neutrons différent. Les isotopes ^{208}Pb , ^{207}Pb et ^{206}Pb sont radiogéniques, c'est-à-dire qu'ils sont issus de la décroissance radioactive d'un élément père, respectivement le ^{232}Th , l' ^{235}U et l' ^{238}U . Seul l'isotope ^{204}Pb est non radiogénique ; n'étant pas issu d'une décroissance radioactive, son abondance est donc restée constante au cours du temps depuis la formation de la Terre.

L'approche isotopique repose sur **l'analyse de la composition isotopique en plomb (Pb)** d'un échantillon. Cette composition isotopique correspond au rapport de masse entre deux isotopes et elle est représentée sous la forme d'un rapport d'abondance :

- Les rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (ou $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (ou $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$) sont les plus souvent utilisés dans le domaine de l'environnement pour des raisons techniques d'analyses (l'ICP-MS, ne permet pas l'analyse de l'isotope 204),
- Les rapports isotopiques utilisés historiquement $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ sont néanmoins nécessaires pour mieux distinguer les multiples sources de pollution, car ils permettent d'avoir la totalité des informations sur les concentrations originelles : ces rapports dépendent des concentrations d'origine en Pb, U et Th et de l'âge de la formation géologique émettrice.

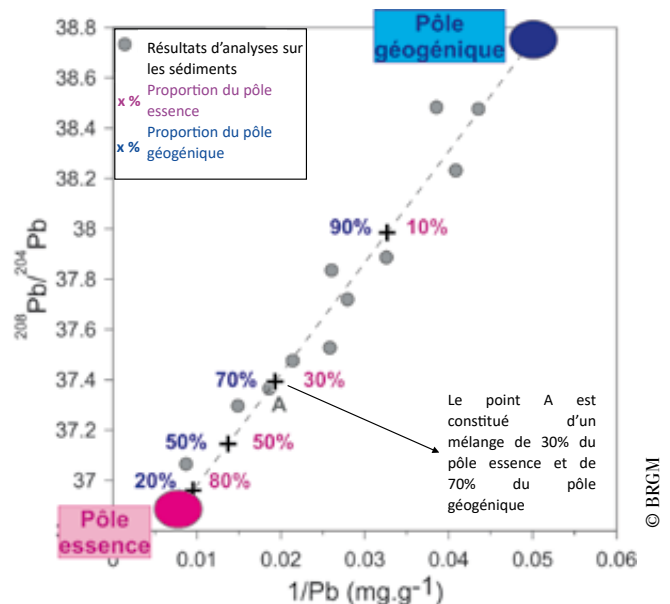
La gamme de variation des compositions isotopiques des différentes sources géologiques est très importante, à tel point qu'elle masque totalement les éventuels fractionnements isotopiques liés aux processus physico-chimiques. Ainsi, le **Pb dispersé dans l'environnement garde la composition isotopique du minéral dont il dérive**. On parle de **traçage de source** si le lien entre le Pb présent dans l'échantillon et ses sources (naturelles ou pollutions) a pu être réalisé. Pour cela, il est nécessaire :

- Que les sources potentiellement responsables de la pollution aient été préalablement identifiées et analysées et qu'elles possèdent des compositions isotopiques en Pb distinctes entre elles,
- Que la contribution naturelle (fond géochimique) soit également analysée et que sa composition isotopique soit

distincte de celles des sources potentielles de pollution.

Si ces conditions sont remplies, il est alors possible d'établir l'origine de la pollution en Pb et potentiellement d'en **identifier les responsabilités**.

Si les différentes sources de pollution sont bien caractérisées d'un point de vue élémentaire (teneur ou concentration en Pb) et isotopique (rapport isotopique), il est également possible **d'estimer, pour un échantillon, les proportions relatives des différentes sources de Pb**. La proportion de mélange est obtenue en comparant les résultats d'analyses de l'échantillon, pour un ou plusieurs rapports isotopiques, avec l'hyperbole (teneur en abscisse) ou la droite (inverse de la teneur en abscisse) de mélange théorique.



Droite de mélange théorique entre une source naturelle (pôle géogénique) et une source anthropique (pôle essence) obtenue à partir du rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et de l'inverse de la teneur en Pb mesurés sur les sédiments d'un cours d'eau pollué aux essences.

CONTEXTE D'UTILISATION

L'approche isotopique n'a pas vocation à être déployée de façon systématique sur l'ensemble des sites pollués en plomb du fait de ses contraintes techniques et de mises en œuvre. Elle est à réserver pour des **études approfondies sur des secteurs où des problématiques spécifiques ont été identifiées** (sanitaires comme les cas de plombémie, dépassement des valeurs seuils).

Elle est principalement utilisée dans les **matrices solides** (sol, sédiment, particule atmosphérique). Son utilisation dans les **matrices liquides** (eau de surface, eau souterraine) n'est pas encore très répandue en raison des faibles teneurs en Pb de ces échantillons et du faible nombre de laboratoires disposant des appareils d'analyse et des protocoles pour les réaliser.

L'ISOTOPIE DU PLOMB

Cette technique fournit des informations ponctuelles dans le temps et dans l'espace, au niveau des points d'échantillonnage. Les informations sont complémentaires à celles apportées par l'analyse chimique du Pb en laboratoire.

À quelle étape ?

L'approche isotopique est essentiellement utilisable lors du **diagnostic** de site pollué, pour la compréhension de l'origine

POLLUANTS CONCERNÉS

L'isotopie du Pb est utilisable sur **toutes les pollutions comprenant du Pb**, que la pollution soit d'origine urbaine (trafic routier, rejet de stations d'épuration), agricole (effluent d'élevage, engrais) ou industrielle (mine, métallurgie, incinération des déchets).

Les pollutions anthropiques associent souvent le Pb à d'autres métaux comme le zinc dans les effluents de stations d'épuration ou le cuivre dans les pollutions liées au trafic routier. Dans le cas de pollutions multiples et complexes, il est intéressant de combiner les isotopes du Pb avec ceux d'autres métaux pour évaluer clairement l'impact des différentes

MATÉRIEL NÉCESSAIRE

Pour le prélèvement sur le terrain, le matériel d'échantillonnage (pelles pour une matrice solide, tube de pompe pour une matrice liquide...) ne doit pas contenir de Pb ni de surface peinte contenant des pigments à base de métal. Les commandes de matériel sont établies auprès du laboratoire d'analyse (nombre et volumes de flacons, filtre, acide, etc.).

Pour l'analyse en laboratoire, seuls certains laboratoires spécialisés ont l'infrastructure et l'équipement adapté. L'analyse isotopique s'effectue par spectrométrie de masse. Les échantillons sont préparés en salle blanche, sous hotte à flux laminaire selon la norme ISO 14644-1. Tous les réactifs sont préparés avec de l'eau 18,2 M Ω .cm et de l'acide commercial de qualité suprapure redistillé en laboratoire.

Tout le matériel utilisé sur le terrain et en laboratoire (flacons, embouts de pipette...) est préalablement nettoyé en laboratoire avec de l'acide nitrique et/ou chlorhydrique, puis rincé soigneusement avec de l'eau à 18,2 M Ω .cm avant son utilisation.

MÉTHODOLOGIE

Une étude isotopique est réalisée suivant plusieurs phases distinctes : la définition de la stratégie d'échantillonnage, l'échantillonnage sur le terrain puis la préparation et l'analyse en laboratoire. Les résultats d'analyses ne suffisent pas, une interprétation des données par un spécialiste en fonction du contexte doit être ensuite menée.

Définition de la stratégie d'échantillonnage

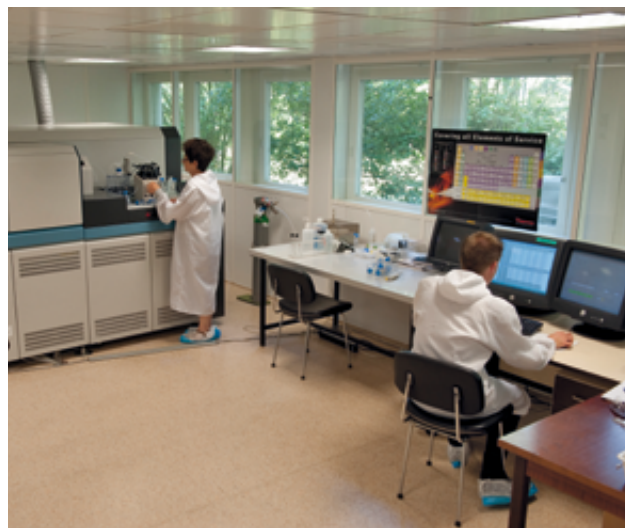
La stratégie d'échantillonnage (milieu échantillonné, nombre et localisation des prélèvements) se prépare en coordination entre les différents partenaires de l'étude et l'expert en isotopie. Elle est à adapter au site selon la pollution et l'objectif recherché. De manière générale, il conviendra de prélever :

du plomb sur le site et la détermination des responsabilités par traçage de source. En forensie environnementale, c'est l'un des indicateurs qui permet l'identification du responsable d'une pollution.

Dans un **programme de surveillance**, cette technique apporte un complément à l'analyse des teneurs en Pb. Elle permet de prendre des décisions de gestion et également de vérifier si les mesures de gestion mises en œuvre ont un impact favorable d'un point de vue sanitaire et environnemental.

contributions anthropiques sur les cortèges métalliques.

L'approche isotopique du Pb peut également être couplée aux approches isotopiques de métaux soigneusement sélectionnés et identifiant le traçage de processus. Ce couplage permet une interprétation plus poussée des résultats obtenus indépendamment et une meilleure compréhension du site (discrimination des différentes sources, connaissance des processus mis en jeu). Il permet notamment de mieux comprendre les voies de transfert des polluants et le devenir des métaux dans l'environnement.



© BRGM

Spectromètre de masse Neptune.

- Au moins 2 échantillons par source potentielle d'une pollution,
- Au moins 2 échantillons pour caractériser la contribution naturelle (fond géochimique),
- Un nombre suffisamment représentatif (au moins une dizaine) d'échantillons pour une étude approfondie sur un site afin d'assurer une bonne compréhension de l'origine de la pollution.

Échantillonnage sur le terrain

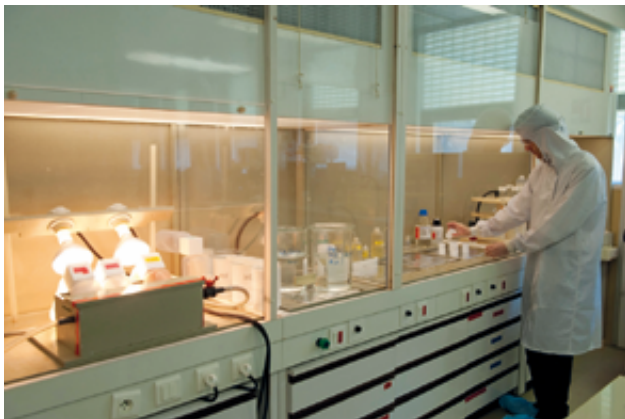
Le protocole de prélèvement est proche de celui réalisé pour une analyse chimique classique en ETM, avec des précautions particulières apportées pour minimiser les contaminations au niveau du flaconnage et du matériel d'échantillonnage.

Pour un **échantillon de sol ou de sédiment**, la quantité de matériaux prélevée n'est pas régie par la teneur en Pb (généralement plusieurs centaines de mg/kg) qui est élevée par rapport à la quantité nécessaire pour l'analyse isotopique (250 ng en MC-ICP-MS). Afin de disposer d'un échantillon représentatif, un échantillon composite est réalisé à partir de prélèvements unitaires. Une quantité entre 500 g et 1 kg de sol ou sédiment est prélevée et tamisée à 2 mm sur le terrain ou en laboratoire.

Pour un **échantillon d'eau**, l'opérateur prélève sur le terrain quelques dizaines de mL à plusieurs L selon la concentration du milieu (généralement 0,1 µg/L à quelques µg/L). Lorsque les concentrations en polluant sont très faibles ou discontinues dans le temps, des échantillonneurs passifs DGT (Diffusive gradients in thin films) équipés d'une phase fixante à base de résine chélatante sont utilisés pour réaliser des prélèvements intégratifs. Ces échantillonneurs passifs sont actuellement en cours de développement.

Préparation et analyse en laboratoire

Les étapes préalables de préparation pour séparer et purifier le Pb du reste de la matrice sont longues, complexes et extrêmement contraignantes. Elles sont réalisées dans des laboratoires équipés de salle blanche et sous hotte à flux laminaire afin d'éviter toute contamination des échantillons par les poussières du milieu extérieur mais aussi les contaminations croisées entre échantillons.



Préparation d'échantillons en salle blanche.

La détermination de la teneur en Pb de l'échantillon est une étape préalable indispensable pour connaître la quantité d'échantillons à préparer en vue de l'analyse isotopique.

Les étapes sont adaptées à chaque matrice. Pour les matrices solides (sédiments, sols, particules atmosphériques), une étape de préparation physique (séchage, quartage et broyage en laboratoire classique) et de mise en solution (attaque micro-onde ou calcination suivie d'une attaque triacide sur plaque chauffante) est nécessaire. Les échantillons liquides (eaux de surface et souterraines) sont filtrés à 0,45 µm et acidifiés à pH ≈ 2 avec de l'acide nitrique puis évaporés sur plaque chauffante.

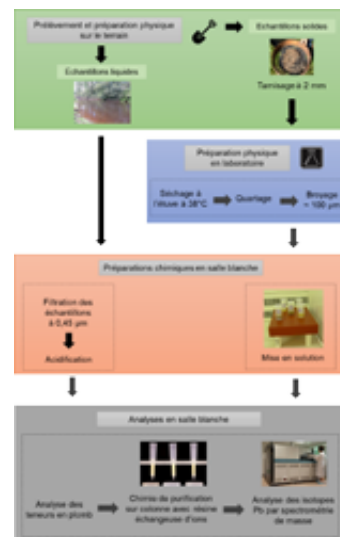
Après la mise en solution et/ou l'évaporation de l'échantillon, un protocole de purification chimique sur colonne avec résine échangeuse d'ions est réalisé en salle blanche afin de séparer le Pb des autres éléments présents dans l'échantillon. Il n'existe pas de méthode normalisée mais les contrôles internes et des inter-comparaisons entre laboratoires permettent de garantir la fiabilité de la méthode développée.

Les compositions isotopiques en Pb peuvent être déterminées par différents spectromètres de masse :

- Spectrométrie de masse quadripolaire à source plasma (Q-ICP-MS),
- Spectrométrie de masse à source « solide » (TIMS pour spectromètre de masse à thermo-ionisation),
- Spectrométrie de masse à source plasma et multi-collection (MC-ICP-MS).

Les techniques TIMS et MC-ICP-MS permettent de mesurer avec précision les rapports isotopiques normés à l'isotope 204 dont l'abondance est la plus faible (1,4 % du Pb total) alors que le Q-ICP-MS ne permet que de mesurer les rapports isotopiques impliquant les isotopes 206, 207 et 208. Pour les échantillons à faible teneur, comme ceux prélevés sur la plupart des matrices liquides, le MC-ICP-MS est préféré au TIMS en raison de sa meilleure sensibilité.

Enfin, les rapports de masse obtenus pour l'échantillon sont normalisés aux compositions d'un standard isotopique international (NIST SRM 981) pour corriger des variations de l'appareil de mesure.



© BRGM

Protocole expérimental pour les échantillons solides et liquides.

Interprétation

Le traitement des résultats est une prestation d'ingénierie réalisée par un expert en isotopie. Il met en relation les résultats d'analyses avec d'autres informations liées au site et au polluant, disponibles et préalablement transmises mais également avec les données de la littérature scientifique si elles existent. Les informations nécessaires au traitement dépendent de l'objectif fixé et de la complexité du site : contexte général du site, type de polluants et teneurs, paramètres physico-chimiques du milieu, historique potentiel de la contamination, identification et caractérisation des différentes sources ou encore caractérisation hydrogéologique du bassin versant ou de l'aquifère.

L'interprétation permet de déterminer l'origine du Pb et de calculer les proportions relatives des différentes sources si elles sont bien caractérisées d'un point de vue élémentaire et isotopique.

Point de vigilance

- L'interprétation des données de discrimination de sources de pollution repose sur une expertise solide, sur la connaissance du site et sur les méthodes d'acquisition.



AVANTAGES – INCONVÉNIENTS – MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

AVANTAGES

Polluant

- Plomb co-traceur d'un grand nombre de pollutions métalliques,
- Analyse possible pour des échantillons très peu concentrés en Pb.

Échantillonnage

- Échantillonnage simple,
- Rapide,
- Peu coûteux.

Résultats d'interprétation

- Technique robuste.

INCONVÉNIENTS

Échantillonnage

- Rigueur pour éviter la contamination des échantillons.

Laboratoires, matériel d'analyse

- Phase de préparation des échantillons longue et complexe en salle blanche,
- Réactifs chimiques nombreux et coûteux,
- Nécessite du personnel expérimenté,
- Rigueur pour éviter la contamination des échantillons,
- En France, à l'heure actuelle, seuls certains laboratoires universitaires et d'établissements publics ont le matériel et l'expertise adaptés.

Résultats d'interprétation

- Repose sur une expertise solide, sur la connaissance du site et sur les méthodes d'acquisition,
- Délais de rendu des résultats.

MATURITÉ DE LA TECHNIQUE



R&D aboutie, indicateurs développés, technique encore peu utilisée sur le terrain mais retour opérationnel dans des contextes d'émissions ETM (fonderies, mines...).

DÉLAIS DE MISE EN ŒUVRE

La phase d'échantillonnage sur site est rapide et peut être réalisée par le même opérateur, conjointement à celle des analyses chimiques classiques. Les délais au laboratoire pour la préparation et l'analyse d'une série d'une dizaine d'échantillons sont relativement longs : quelques jours pour les liquides et quelques semaines pour les solides. Le faible nombre de laboratoires réalisant les analyses peut ajouter une contrainte temporelle. Il faut enfin compter plusieurs jours d'expert pour le traitement des résultats d'analyse

pour une étude isotopique simple. Cette période peut être augmentée de manière significative selon le contexte, le nombre d'échantillons analysés et l'objectif de l'étude et atteindre une dizaine de jours. Une campagne d'approche isotopique en plomb doit ainsi être bien préparée en amont du diagnostic pour intégrer et optimiser les délais de réalisation des mesures et surtout d'obtention des résultats afin de rester compatible avec les délais alloués à la phase de diagnostic.

PHASE	INVESTIGATIONS (PAR ÉCHANTILLON)	ANALYSE (PAR ÉCHANTILLON)	TRAITEMENT
Délai associé	⌚ ⌚ ⌚	⌚ ⌚ ⌚	⌚ ⌚ ⌚
	⌚: jour / ⌚⌚: semaine / ⌚⌚⌚: mois		

ÉLÉMENTS DE COÛTS

De même que pour les délais, les coûts de l'échantillonnage correspondent au coût d'un opérateur sur site. Le coût d'une analyse en laboratoire intègre la préparation, l'analyse, la vérification de la qualité et l'émission du rapport analytique

et est d'environ 500-600 € par échantillon pour les différents types de matrices. A ce coût analytique s'ajoute le prix de traitement des résultats obtenus par un expert qui produira une note ou un rapport technique.

PHASE	INVESTIGATIONS (PAR ÉCHANTILLON)	ANALYSE (PAR ÉCHANTILLON)	TRAITEMENT
Coût associé	€€€	€€€	€€€
	€ < 100 € / €€ < 1000 € / €€€ > 1000 €		

POUR EN SAVOIR PLUS – RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] [Rapport Aquaref - 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 – Décembre 2018](#)
- [2] [Etude RECORD N° 09-0138/1A - Méthodes isotopiques d'identification de l'origine des polluants métalliques et organiques dans les milieux : état de l'art et approche critique d'application – Juin 2011.](#)
- [3] [Rapport BRGM/RP-66799-FR - 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 - Juillet 2017](#)