

# Détermination de la composition isotopique de polluants chimiques

## De nouveaux horizons dans le domaine de l'hydrologie des polluants

**Grâce à des seuils de détection encore plus perfectionnés, les méthodes de détermination de la composition isotopique spécifique de substances chimiques ouvrent de nouveaux horizons dans le domaine de l'évaluation de la qualité des eaux souterraines polluées. Nous pourrions donc étudier la présence de polluants à faibles concentrations dans un avenir proche. Le groupe de travail «Hydrologie des polluants» de l'EAWAG s'attache par conséquent à optimiser les méthodes analytiques afin de permettre une telle application.**

La pollution des eaux souterraines par des composés organiques est un problème qui se pose fréquemment dans les pays industrialisés. Les substances utilisées en grande quantité p. ex. dans le dégraissage des métaux, dans le nettoyage à sec ou en tant que combustibles peuvent contaminer les eaux souterraines de manière ponctuelle (accidents, fuites) ou diffuse (dépositions atmosphériques, caniveaux) et ainsi compromettre leur rôle de réserve en eau potable.

### Problèmes d'assainissement des eaux souterraines contaminées

Pour l'assainissement des eaux souterraines contaminées, on fait de plus en plus souvent appel à des méthodes *in situ*. Il s'agit de méthodes basées sur la dégradation des composés polluants au sein même de la nappe phréatique, grâce à des processus naturels ou stimulés. Elles présentent un avantage financier considérable par rapport aux méthodes lourdes d'assainissement *ex situ* qui nécessitent une excavation du matériel contaminé. Dans le cas le plus simple où l'on est en présence de substances facilement dégradables, il suffit de suivre l'évolution dans le temps des polluants dans l'eau souterraine pour savoir si et à quelle vitesse ils sont dégradés. Une preuve tangible de la dégradation *in situ* est néanmoins souvent difficile à obtenir. Les méthodes classiques reposent sur l'établissement de bilans masses des polluants présents dans les eaux souterraines. Mais dans le cas de substances difficilement

dégradables, de telles méthodes peuvent souvent conduire à des résultats peu fiables, étant donné que les bilans doivent porter sur de longues périodes et que l'étendue des nuages de polluants est très large et souvent encore mal connue. Même dans les zones présentant des conditions hydrogéologiques simples et couvertes par un réseau dense de points de mesure, il est en général impossible de déterminer avec exactitude les degrés de dégradation et de transformation dans les eaux souterraines. Si les dosages révèlent une baisse de concentration, il est généralement impossible de savoir si elle est due à une dilution, à un dégazage, à des effets de sorption, à une dégradation microbienne ou à une dégradation d'origine abiotique. La situation se complique d'avantage si l'on considère que les processus de transformation peuvent ne pas donner uniquement

naissance à des produits inoffensifs, mais également à des substances plus difficilement dégradables et plus toxiques que les composés de départ (Fig. 1). Pour pouvoir étendre le champ d'application des procédés d'assainissement dits de «monitored natural attenuation» (surveillance de l'atténuation naturelle) à des situations de contamination complexes, il faut disposer d'un supplément d'information.

### Détermination du comportement des polluants à l'aide de l'isotopie des composés spécifiques

Il existe une méthode élégante pour obtenir des indications supplémentaires sur l'efficacité des processus de dégradation *in situ*: la détermination de la composition isotopique stable de chaque polluant (isotopie des composés spécifiques). La plupart des éléments possèdent des isotopes stables. L'atome de carbone (C) p. ex. peut avoir une masse atomique de 12 ou de 13. On retrouve donc ces deux isotopes dans les molécules organiques à une certaine proportion  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ . Il est maintenant possible de déterminer le rapport isotopique des éléments H, C, N, O, S et Cl au sein de composés organiques donnés et ce, dans des taux de concentration tels qu'on les rencontre dans l'environnement. La signature

Police municipale de Zurich



Suite au déraillement d'un train-citerne survenu en mars 1994 à proximité de la gare de Zurich-Affoltern, on estime que près de 70 tonnes d'essence se sont infiltrées dans le sol.

isotopique des éléments contenus dans les polluants se modifie différemment en fonction des processus de transport et de transformation qu'ils subissent dans les eaux souterraines. La stabilité d'une liaison chimique, p. ex. entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène, est influencée par la nature des isotopes présents. Les liaisons entre atomes légers seront plus rapidement dissociées que celles qui relient deux isotopes lourds (Fig. 2). Etant donné que la transformation chimique des molécules se produit plus ou moins rapidement en fonction de la teneur isotopique des différents éléments, on assiste au cours de leur dégradation à un changement (fractionnement) des rapports isotopiques de chaque élément par rapport au composé de départ. L'évolution dans le temps et l'espace de la signature isotopique d'un composé dans les eaux souterraines peut donc servir d'indicateur pour déterminer la nature et la vitesse des processus de dégradation qui y règnent (Fig. 3) [1–3]. De plus, des polluants de provenances différentes peuvent différer par leur composition isotopique [4]. La signature isotopique permet donc de surcroît de déterminer la source d'une contamination et d'identifier le pollueur.

## L'isotopie des composés spécifiques: un projet de recherche de l'EAWAG

L'étude de la signature isotopique des substances polluantes des eaux souterraines constitue un tournant dans les méthodes analytiques de l'hydrologie des polluants. Pour la première fois, ce sont les polluants eux-mêmes qui servent de traceurs. A la division «Ressources aquatiques et eau potable» de l'EAWAG, des chercheurs s'emploient actuellement à développer l'isotopie des composés isolés pour son utilisation en tant que méthode analytique de l'hydrologie des polluants. Les analyses sont effectuées à l'aide d'un GC-IRMS («gas chromatography-isotope ratio mass spectrometer») récemment acquis en commun avec l'EPF de Zurich.

Un projet lancé au milieu de l'année 2000 vise à caractériser les effets d'isotopie qui se produisent lors de la dégradation des solvants trichloroéthylène et tétrachloréthylène ainsi que du méthyltertiobutyléther (MTBE, sert comme additif d'essences). Le projet s'appuie sur des études de laboratoire et de terrain. Les connaissances qu'il livrera serviront à l'identification des processus de dégradation, au calcul des taux de dégradation et à la détermination de la provenance des polluants. Pour réaliser une caractérisation quantitative du comporte-

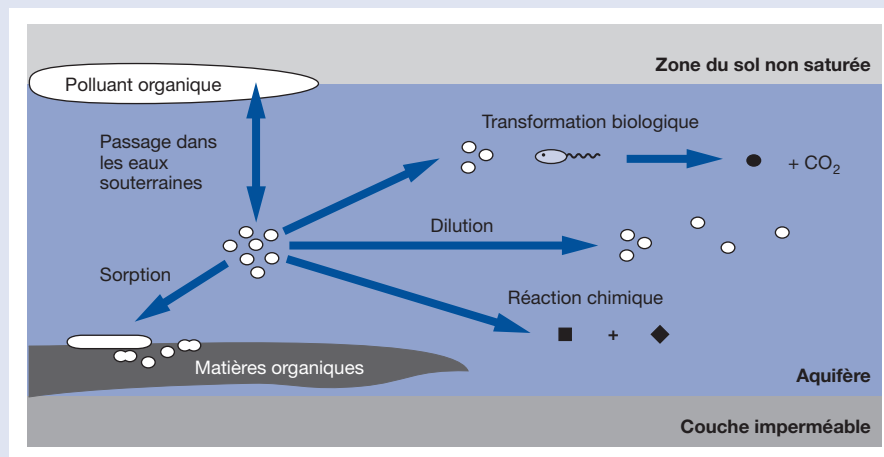


Fig. 1: Transport et transformation des polluants organiques dans le sous-sol.

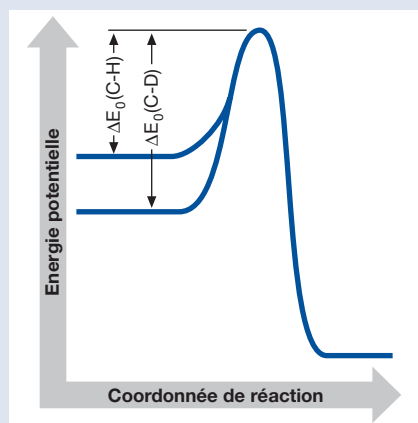


Fig. 2: Influence de la composition isotopique sur les énergies de liaison et les taux de réaction. L'énergie potentielle d'une liaison carbone-deutérium (C-D) est plus faible que celle d'une liaison carbone-hydrogène (C-H). A température ambiante, la liaison C-H se dissocie 7 fois plus vite que la liaison C-D. Lors de la dégradation d'une substance donnée, les molécules qui comprennent des isotopes légers vont donc réagir préférentiellement. En même temps, la fraction du composé de départ s'enrichit en isotopes lourds (voir exemple Fig. 3).

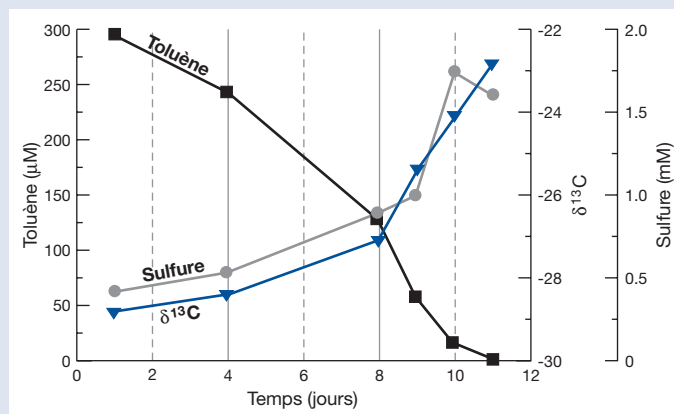


Fig. 3: Dégradation du toluène en conditions anaérobies sulfatoréductrices [3]. La baisse de concentration en toluène est accompagnée de la formation de sulfure et donne un bilan d'électrons équilibré. La biodégradation anaérobie du toluène induit un fractionnement isotopique: le  $\delta^{13}\text{C}$  du toluène restant augmente, c'est à dire que celui-ci s'enrichit en isotopes de carbone lourds.

ment des polluants persistants dans le sous-sol, on fera appel en parallèle à l'isotopie des composés spécifiques et à des méthodes de datation et de modélisation des eaux souterraines.



Luc Zwank, spécialiste des sciences de l'environnement, réalise une thèse de doctorat dans le cadre du projet de l'EAWAG décrit ci-dessus au sein du groupe de travail «Hydrologie des polluants» de la division «Ressources aquatiques et eau potable».

En collaboration avec: Torsten Schmidt, Rolf Kipfer et Stefan Haderlein

- [1] Bloom Y., Aravena R., Hunkeler D., Edwards E., Frapce S.K. (2000): Carbon isotope fractionation during microbial dechlorination of trichloroethene, *cis*-1,2-dichloroethene, and vinyl chloride: implications for assessment of natural attenuation. *Environmental Science and Technology* 34, 2768–2772.
- [2] Dayan H., Teophilo A., Abrajano J., Sturchio N.C., Winsor L. (1999): Carbon isotopic fractionation during reductive dehalogenation of chlorinated ethenes by metallic iron. *Organic Geochemistry* 30, 755–763.
- [3] Meckenstock R.U., Morasch B., Warthmann R., Schink B., Annweiler E., Michaelis W., Richnow H.H. (1999):  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  isotope fractionation of aromatic hydrocarbons during microbial degradation. *Environmental Microbiology* 1, 409–414.
- [4] BenetEAU K.M., Aravena R., Frapce S.K. (1999): Isotopic characterization of chlorinated solvents – laboratory and field results. *Organic Geochemistry* 30, 739–753.