



GEOCHIMIE ISOTOPIQUE

1. INTRODUCTION

Le terme d'**isotope** recouvre un ensemble d'éléments chimiques ayant le même nombre de protons et ne se différenciant que par leur nombre de neutrons, donc par leur masse atomique.

Dans l'esprit du public le terme d'isotope est souvent associé à la radioactivité. Or l'observation du tableau périodique des éléments (dit aussi de Mendeleïv), permet de mettre en évidence deux types d'isotopes :

- 1) des isotopes ayant un noyau stable, c'est à dire sans désintégration radioactive : ce sont les **isotopes stables**; et
- 2) des isotopes pourvus d'un noyau qui se désintègre donnant lieu à des émissions radioactives : ce sont les **isotopes radioactifs**.

Si les isotopes radioactifs sont connus pour leur utilité comme outils de datation de certains événements (géochronologie), les isotopes stables sont des "marqueurs" de choix dans de nombreuses applications.

La manipulation des molécules radioactives est dangereuse et leur utilisation est limitée à des fins précises et sous des règles de sécurité strictes. Ainsi, le marquage (traçage) par les isotopes radioactifs est sévèrement réglementé.

Les avancées des connaissances scientifiques sur les isotopes aussi bien stables que radioactifs, sont le fruit des progrès réalisés dans les techniques de séparation et de mesure isotopiques. C'est notamment grâce à des appareils de mesure efficaces et précis tels que les spectromètres de masse isotopique, que les analyses des isotopes stables deviennent suffisamment performantes pour l'étude des variations des teneurs isotopiques naturelles (quelques parties par million ou ppm).

Dans le domaine de la minéralogie et la métallogénie, les méthodes isotopiques trouvent une large application et notamment dans la prospection, l'évaluation et la gestion des ressources minérales et l'étude des problèmes génétiques.

Applications

1) Cycle global des éléments et des substances

- Différents réservoirs de la Terre
- Echanges chimiques entre les réservoirs
- Origine des éléments chimiques
- Propagation des pollutions

En somme ces méthodes permettent de traiter les problèmes de l'origine des éléments et des composés et leur échange entre les différents réservoirs.

3) Autres applications

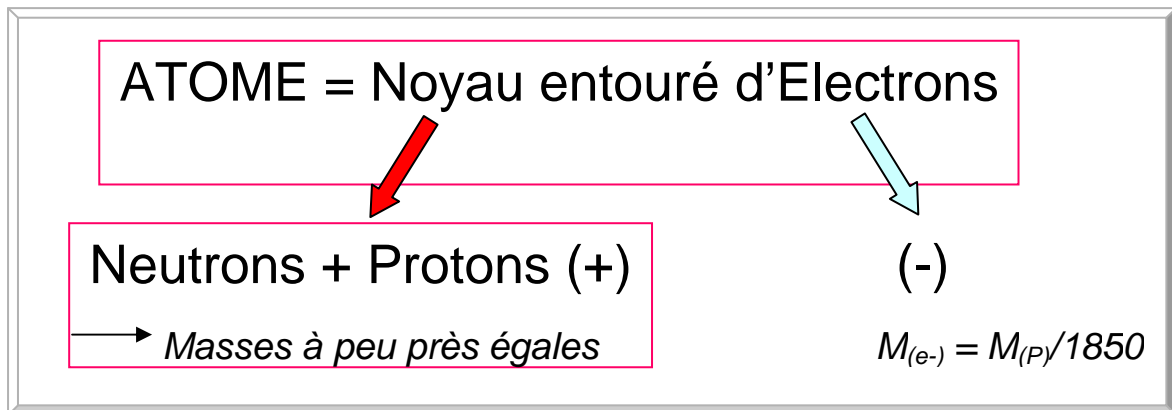
- Détection des fraudes : recherche d'authenticité
- Dans le secteur médical : diagnostics, toxicologie



2. STRUCTURE ATOMIQUE

2.1. Principaux constituants de la matière

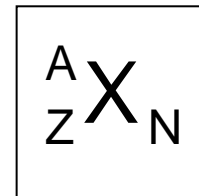
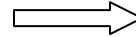
La matière est formée de plusieurs particules élémentaires, mais la plupart de ses propriétés sont déterminées essentiellement par les **protons**, les **neutrons** et les **électrons**.



2.1.1. Le Noyau

Le nombre de protons noté **Z** = **numéro atomique** est caractéristique de chaque atome. La masse atomique (**A**) est déterminée par la masse du noyau = somme des protons (**Z**) et des neutrons (**N**) : $A = Z + N$

La notation décrivant les noyaux (nucléides) d'un élément X est :



Puisque le numéro atomique caractérise l'élément chimique, le noyau d'un élément X peut être défini simplement par : ${}^A X$

2.1.2. Les électrons

Le nombre d'électrons qui entourent le noyau d'un atome, à l'état fondamental, est égal au nombre de protons (**Z**). Par ailleurs deux cas peuvent se présenter :

- 1) le nombre d'électrons $< Z \Rightarrow$ ion de charge positive (+)
- 2) le nombre d'électrons $> Z \Rightarrow$ ion de charge négative (-)

- Les électrons circulent autour du noyau formant un "nuage électronique" bien structuré en couches.
- Chaque couche contient un nombre maximum d'électrons avec le remplissage commençant par les couches les plus proches du noyau.
- Plusieurs propriétés chimiques des atomes sont déterminées principalement par le nombre d'électrons de la dernière couche incomplète.

Ceci conduit à une systématique où tous les atomes peuvent être arrangés dans un tableau :

→ Le **tableau périodique des éléments** (Figure 1).



${}^1_1\text{H}$ 							${}^2_2\text{He}$
${}^3_3\text{Li}$ 	${}^4_4\text{Be}$ 	${}^5_5\text{B}$ 	${}^6_6\text{C}$ 	${}^7_7\text{N}$ 	${}^8_8\text{O}$ 	${}^9_9\text{F}$ 	${}^{10}_{10}\text{Ne}$
${}^{11}_{11}\text{Na}$	${}^{12}_{12}\text{Mg}$	${}^{13}_{13}\text{Al}$	${}^{14}_{14}\text{Si}$	${}^{15}_{15}\text{P}$	${}^{16}_{16}\text{S}$	${}^{17}_{17}\text{Cl}$	${}^{18}_{18}\text{Ar}$

Figure 1. Une partie du tableau périodique des éléments contenant les éléments légers avec les configurations électroniques des atomes.

Pour donner une image de la position des électrons autour du noyau, prenons le cas de l'hydrogène et représentons la position de l'électron sur son orbite (**Figure 2**).

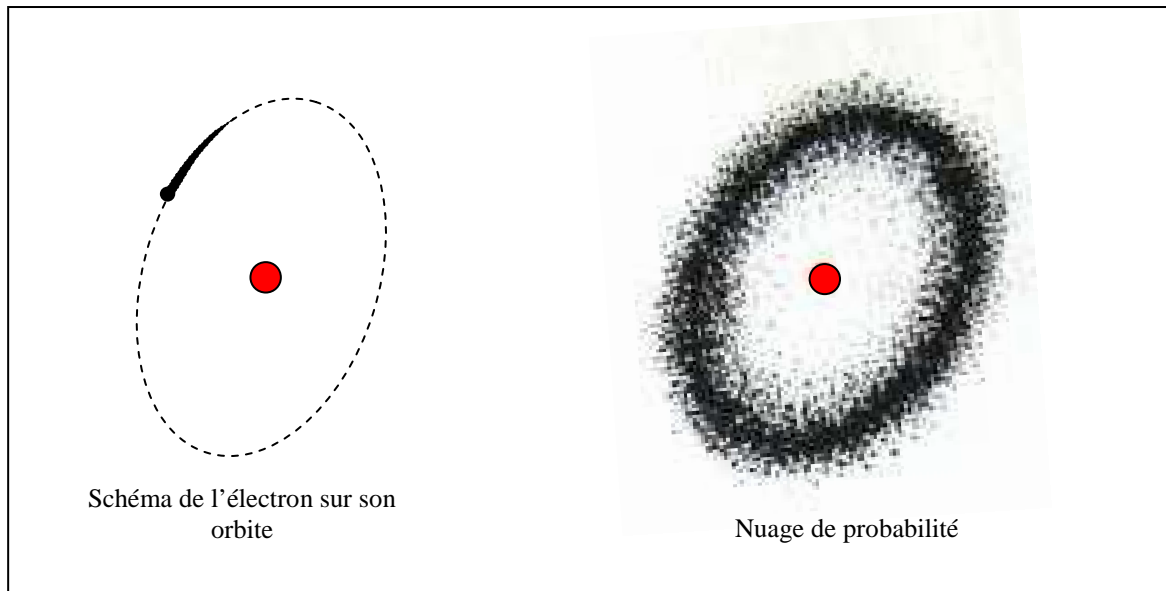
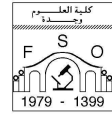


Figure 2. L'électron de l'hydrogène sur son orbite et nuage de probabilité (les endroits les plus foncés correspondent à la probabilité d'existence la plus élevée).

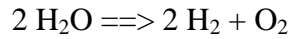
Pour imaginer la distance entre le noyau de l'hydrogène et son électron, utilisons l'échelle du système solaire :

=> Si le noyau avait la taille du Soleil, l'électron serait à 30 fois la distance entre la Terre et le Soleil!



En général, les atomes ne se trouvent pas indépendants à l'état libre, mais ils sont assemblés en molécules. Il s'agit de groupes solides qui constituent la matière qui nous entoure.

Mais les molécules ne sont pas aussi solidement construites que les atomes. En effet, les atomes d'une molécule peuvent être facilement dissociés et réarrangés dans une nouvelle forme par réaction chimique :

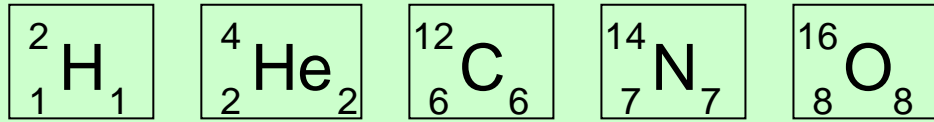


2.2. Structure du noyau et isotopes

2.2.1. Isotopes stables et isotopes radioactifs

Des forces répulsives existent entre les protons et la présence des neutrons est nécessaire pour maintenir la stabilité du noyau. Les noyaux des éléments légers les plus abondants, renferment un même nombre de protons et de neutrons, il en résulte des noyaux très stables.

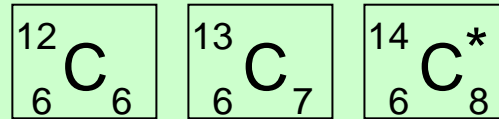
Exemples



Mais les noyaux de certains éléments, peuvent avoir différents nombres de neutrons pour un nombre fixe de protons. Ces noyaux atomiques diffèrent les uns des autres par leurs masses atomiques (**A**) mais possèdent le même numéro atomique (**Z**) : ce sont **des isotopes** (ισο τοπος = même place ou lieu) (**Figure 3**).

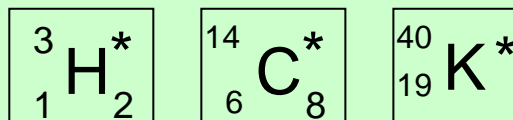
Exemples

Les isotopes du carbone :



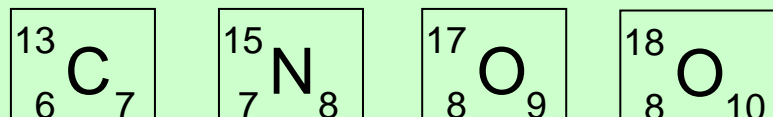
Parmi les isotopes d'un élément donné, certains ont des noyaux instables dits **radioactifs**.

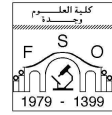
Exemples



- En règle générale, le degré de stabilité est plus grand lorsque les neutrons et les protons existent en nombres égaux.
- Cependant, pour les éléments légers, un excès faible de neutrons n'entraîne pas forcément l'instabilité du noyau.

Exemples





- Les noyaux contenant des protons et/ou des neutrons dont les nombres correspondent à des nombres spécifiques tels que **2, 8, 20, 28, 50, 82** et **126**, appelés nombres magiques, ont des stabilités relativement fortes et leurs abondances dans la nature sont élevées.

- Les nombres magiques peuvent être expliqués par le modèle des couches nucléaires, à l'image de la théorie de distribution des couches d'électrons, qui est à la base de la périodicité du tableau périodique des éléments.

L'isotope ^{208}Pb est un bon exemple de la relation entre les nombres magiques et la stabilité du noyau : en plus de son numéro atomique magique ($Z = 82$), le nombre de neutrons est également magique ($N = 126$). Ainsi, cet isotope a une structure nucléaire **doublement magique**, d'où sa grande stabilité.

- La plupart des éléments à **Z impaire** ont seulement 1 ou, à la limite, 2 isotopes stables. Les éléments ayant un nombre impaire de protons et de neutrons ont une faible chance d'exister, d'où leur abondances faibles dans la nature.

2.2.2. Abondance isotopique

L'abondance (**Ab**) d'un isotope ^AX d'un élément X est le pourcentage des atomes de cet isotope par rapport à la totalité des atomes de X (la somme de tous les isotopes). Autrement dit, c'est le nombre d'atomes de l'isotope ^AX qu'il y a dans 100 atomes de X.

Exemple

L'abondance de l'isotope ^{85}Rb est : $\text{Ab}_{(85\text{Rb})} = 72,15 \%$
Cela veut dire que l'isotope ^{85}Rb représente 72,15 %
de l'ensemble des isotopes du rubidium.

85
37 Rb

Remarque

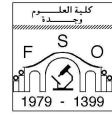
Les différents isotopes d'un élément n'ont pas les mêmes concentrations dans un système donné. Cette hétérogénéité dans la distribution des isotopes d'un élément montre qu'ils n'ont pas tout à fait les mêmes propriétés contrairement à ce qui est admis en chimie classique.

- Les concentrations relatives des isotopes d'un élément donné sont variables dans la nature pour les causes suivantes :

- 1) les propriétés chimiques et physiques de ces isotopes ne sont pas identiques; ceci engendre des différences dans les propriétés des molécules qu'ils forment et leur abondances; et

- 2) le processus de désintégration pour les isotopes radioactifs, entraîne la diminution progressive des molécules contenant l'isotope radioactif, ce qui amplifie les différences liées aux propriétés physico-chimiques.

- Il n'est pas commode d'utiliser la masse réelle des atomes et des molécules. On définit l'**unité de masse atomique (uma)** : 1 uma est définie à l'origine comme équivalente à la masse du proton, et devient par la suite comme étant égale à 1/12 fois la masse de ^{12}C (ou bien masse du $^{12}\text{C} = 12 \text{ uma}$). **1 uma = $1,6605655 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.**



- En pratique on utilise le nombre de 'moles' : Une **mole** exprime une quantité de matière équivalente à celle d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 12 g de ¹²C (La mole fait partie des 7 unités du SI).

→ Voir Exercices 1 à 5

3. ISOTOPES STABLES

3.1. Les isotopes stables et les réservoirs terrestres

Comme évoqué auparavant, les propriétés des différents isotopes stables d'un élément ne sont pas identiques. De ce fait, leurs comportements sont différents lors de nombreux processus physico-chimiques naturels. Il en résulte des compositions isotopiques variables dans l'espace et dans le temps.

La variation de la composition isotopique est plus marquée pour les isotopes ayant des numéros atomiques faibles. Les principaux éléments montrant des variations importantes de la composition isotopique sont : **H**, **C**, **N**, **O** et **S**.

Une grande partie des méthodes isotopiques sont appliquées à l'étude du magmatisme, en minéralogie, en métallogénie et l'environnement (environmental isotopes). Parmi les problèmes de l'environnement, ceux liés à l'eau constituent la plus grande menace. En effet, les problèmes associés à l'eau ne se limitent pas uniquement à sa disponibilité (quantité) mais concernent également sa qualité. Dans ces cas, il y a des applications hydrologiques des isotopes naturels pour l'étude des ressources en eau et les environnements qui lui sont associés. Par ailleurs, l'eau joue un rôle primordial dans les réactions d'altération des roches primaires et la formation de nouveaux minéraux. Ainsi, elle est directement ou indirectement impliquée dans de nombreux processus magmatiques, métamorphiques, sédimentaires, etc...

Pour illustrer l'intérêt des isotopes stables et leurs apports dans différents thèmes de recherche, quatre éléments seront abordés : l'hydrogène (**H**), l'oxygène (**O**), le carbone (**C**) et le soufre (**S**).

Remarque

Les éléments chimiques ayant des compositions isotopiques importantes dans la nature sont H, C, N, O et S.

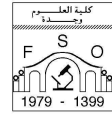
Le fractionnement isotopique a été observé également pour Br, Mg, Si, K et Ca. Mais l'étude des variations isotopiques de ces isotopes est difficile à cause des complications liées à leurs mesures.

3.2. Abondances et fractionnement des isotopes stables

3.2.1. Abondance isotopique

L'abondance isotopique exprime le % de l'isotope rare par rapport à l'ensemble des isotopes d'un élément donné. En pratique on utilise le rapport isotopique qui est défini comme étant le rapport des abondances des isotopes les plus abondants de la manière suivante :

$$R = \frac{\text{Abondance de l'isotope rare}}{\text{Abondance de l'isotope abondant}}$$



Le rapport (**R**) porte une signature qui fait référence à l'isotope concerné comme indiqué dans l'exemple ci dessous.

Exemples

$$^2R = ^2H / H = D/H \text{ ou } ^2R_{(H_2O)} = [^2H^1HO] / [^1H_2O]$$

$$^{13}R_{(CO_2)} = [^{13}CO_2] / [^{12}CO_2]$$

$$^{18}R_{(H_2O)} = [H_2^{18}O] / [H_2^{16}O]$$

Exemple

Pour ^{13}C dans CO_2 :

Rapport isotopique : $^{13}R_{(CO_2)} = [^{13}CO_2] / [^{12}CO_2]$

Concentration isotopique : $[^{13}CO_2] / [CO_2]$

$$= ^{13}R / (1 + ^{13}R)$$

3.2.2. Fractionnement isotopique

Les molécules qui contiennent différents isotopes de l'un des éléments constitutifs comme, par exemple, $^{12}CO_2$ et $^{13}CO_2$, ont de nombreuses propriétés chimiques et physiques communes. Mais dans le détail, les deux molécules ne se comportent pas toujours de la même façon. Lors des réactions chimiques et différents processus physiques, les molécules contenant des isotopes différents subissent une séparation ou **un fractionnement isotopique**.

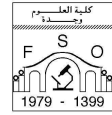
Le fractionnement des isotopes entraîne un changement de la composition isotopique d'un produit lors d'un changement de phase (liquide à vapeur), ou lors de sa transformation en un autre produit (CO_2 en carbone des plantes). Le fractionnement isotopique se manifeste également entre deux produits en équilibre (CO_2 et bicarbonate dissout).

Exemple

Lors de l'évaporation de l'eau de mer, la vapeur d'eau qui se forme au dessus de la surface de la mer est plus pauvre en ^{18}O que l'eau de mer. Autrement dit, la vapeur d'eau a un rapport isotopique ($^{18}O/^{16}O$) inférieur à celui de l'eau de mer d'origine.

Parmi les réactions et les processus impliquant des fractionnements isotopiques :

- Les **réactions d'échanges isotopiques** qui redistribuent les isotopes d'un élément entre plusieurs molécules contenant cet élément;
- Les **réactions unidirectionnels** où la vitesse de réaction dépend des compositions isotopiques des réactifs et des produits;
- Les processus physiques de **changement de phase** comme l'évaporation, la condensation et la fusion; et
- D'autres mécanismes comme l'adsorption, la désorption, la cristallisation et la diffusion des atomes et des molécules.



Certaines propriétés thermodynamiques des molécules dépendent des masses des atomes qui les forment. La différence de masse est plus importante pour les éléments légers que pour les éléments lourds. Il en résulte un fractionnement isotopique plus marqué pour les éléments légers.

Plusieurs facteurs peuvent intervenir dans le mécanisme de fractionnement et on distingue deux principaux types de fractionnements :

- **Fractionnement cinétique** (lié aux effets cinétiques),
- **Fractionnement d'équilibres** ou thermodynamique lié à des réactions d'équilibres chimiques.

Effets cinétiques

Les molécules qui contiennent différents isotopes d'un même élément et en position équivalente ont des énergies différentes car les composantes de vibrations qui dépendent de la masse sont différentes. La molécule contenant les isotope légers est caractérisée par :

- Une vitesse de vibration plus élevée impliquant une mobilité plus élevée et une vitesse de diffusion forte;
- Une fréquence de collision avec d'autres molécules plus importante favorisant les réactions chimiques; et
- Une énergie de liaison faible (liaison plus fragile) entraînant une réactivité plus forte.

Effets d'équilibre

Dans l'équation d'équilibre suivante : $A^* + B \rightleftharpoons A + B^*$

où l'astérisque (*) marque l'isotope rare, le fractionnement isotopique d'équilibre est engendré par la réaction d'équilibre (voir la relation entre le fractionnement et la constante d'équilibre).

La condition générale d'établissement d'un équilibre isotopique entre deux composés est l'existence d'un mécanisme d'échange isotopique. Le fractionnement isotopique d'équilibre peut être déterminé au laboratoire. Les essais effectués dans ce sens montrent un accord entre les résultats expérimentaux et les calculs thermodynamiques.

- Les effets du fractionnement isotopique cinétique excèdent généralement ceux liés aux fractionnement d'équilibre.
- Certains processus de fractionnement isotopique naturels ne sont pas purement cinétiques (les réactions ne sont pas unidirectionnelles) et ne sont pas liés à des réactions d'équilibre (équilibre non réalisé). C'est, par exemple, le cas de l'évaporation de l'eau :
 - 1) le processus n'est pas unidirectionnel puisque la vapeur d'eau se condense en même temps, et
 - 2) l'équilibre n'est pas réalisé car l'évaporation continue.

3.2.3. Coefficient de fractionnement

Le fractionnement isotopique entre deux substances A et B est exprimé par la comparaison entre leurs rapports isotopiques.

- 1) S'il s'agit d'un système en équilibre ($A \rightleftharpoons B$) : comparaison des rapports à l'équilibre.
- 2) S'il s'agit de réaction unidirectionnelle ($A \rightarrow B$) : comparaison des rapports avant et après transformation.

Le **facteur (ou coefficient) de fractionnement isotopique** est défini de la manière suivante :



$$\alpha_A(B) = \alpha_{B/A} = R(B)/R(A) \text{ ou } R_B/R_A$$

où R_A et R_B , les rapports isotopiques de A et B, respectivement.

Remarque

A haute température, la différence entre les énergies de liaison des différentes *molécules isotopiques*, devient faible et les effets isotopiques sont réduits. En règle générale, le coefficient de fractionnement, dépend de la température et tend vers 1 quand la température augmente (voir exercices 4 et 9, **Figure 4**).

Exemple

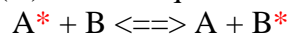
Soit la réaction d'oxydation du C en CO_2 , le fractionnement isotopique du carbone fait référence au rapport du produit nouvellement formé (CO_2) par rapport à celui du réactif (C). Ce qui veut dire que :

$$\alpha = {}^{13}R_{(CO_2)} / {}^{13}R_{(C)}$$

$${}^{13}R_{(CO_2)} = [{}^{13}CO_2] / [{}^{12}CO_2] \text{ et } {}^{13}R_{(C)} = [{}^{13}C] / [{}^{12}C]$$

Coefficient de fractionnement et constante d'équilibre

Pour une réaction donnée, le facteur du fractionnement isotopique peut être exprimé en fonction de la constante d'équilibre (K). Dans l'équation d'équilibre suivante :



où l'astérisque (*) marque l'isotope rare, la relation entre la constante d'équilibre **K** et **α** est donnée par :

$$K = \frac{[A] \cdot [B^*]}{[A^*] \cdot [B]} = \frac{[B^*] / [B]}{[A^*] / [A]} = \frac{R_B}{R_A} = \alpha_{B/A}$$

Ainsi, le fractionnement isotopique peut être calculé si des données suffisantes existent sur les énergies de liaison des atomes et des molécules. En pratique, ces données ne sont pas connues en détail à cause de nombreux problèmes. Cependant, théoriquement, **α** peut être calculé par des fonctions de partition utilisant la mécanique statistique.

En définitif **α** peut être calculé pour toute réaction simple pourvu que la fonction de partition totale soit connue.

La probabilité pour qu'une particule soit dans un état d'énergie ϵ_i est donnée par la mécanique statistique :

$$p_i = 1/q e^{-\epsilon_i/kT}$$

avec q la fonction de partition, k la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Puisque la somme de toutes les probabilités tend vers 1, on peut calculer la valeur de la fonction de partition :



$$q = \sum e^{-\epsilon_i/kT} \quad (i \text{ variant de } 0 \text{ à } \infty)$$

La fonction de partition est donc la somme de tous les états d'énergies ϵ_i d'un certain système et détermine l'état d'énergie du système.

Le mouvement peut être décomposé en trois types de mouvement : **translation, rotation et vibration**. D'où la fonction de partition totale d'un système d'un composé ou d'une phase est :

$$q = q_{\text{trans}} \cdot q_{\text{rot}} \cdot q_{\text{vib}}$$

Fonction de partition de translation

Le rapport des fonctions de partition de translation du composé isotopique lourd (*) sur le léger peut être réduit pour les gaz à :

$$(q^*/q)_{\text{trans}} = (m^*/m)^{3/2} = (M^*/M)^{3/2}$$

où m = masse de la molécule et M = poids molaire.

Fonction de partition de rotation

Pour une molécule diatomique (avec des masses m_1 et m_2), le rapport des fonctions de partition de rotation est réduit à :

$$(q^*/q)_{\text{rot}} = \mu^*/\mu$$

où μ est la masse réduite = $(m_1 \cdot m_2)/(m_1+m_2)$. D'où :

$$(q^*/q)_{\text{rot}} = (m^*/m) \cdot M/M^* \cdot s/s^*$$

avec s = nombre de symétrie ($s = 1$ jusqu'à la séparation des atomes où $s = 2$).

Fonction de partition de vibration

La fonction de partition de vibration pour une molécule diatomique est :

$$q_{\text{vib}} = e^{-hv/2kT} / (1 - e^{-hv/kT})$$

avec h = constante de Planck = $6,624 \cdot 10^{-27}$ erg-sec et ν = la fréquence de vibration des deux atomes (déterminé expérimentalement par des données spectroscopiques). D'où :

$$(q^*/q)_{\text{vib}} = \exp[(hv/2kT) \cdot (1 - \sqrt{\mu/\mu^*})]$$

Donc le rapport des fonctions de partition de vibration, contrairement aux deux autres rapports, dépend de **T** et s'explique par la dépendance entre la vibration et la température.

Pour les gaz diatomiques

Le rapport des fonctions de partition est obtenu par la combinaison des différents rapports.

$$q^*/q = (M^*/M)^{1/2} \cdot m^*/m \cdot s/s^* \cdot \exp[(hv/2kT) \cdot (1 - \sqrt{\mu/\mu^*})]$$

Le facteur de fractionnement isotopique entre deux gaz diatomiques est ensuite calculé en utilisant l'équation liant le rapport q^*/q et α .

L'équation d'approximation liant α et **T** est de la forme :

$$\alpha = A \cdot e^{B/T}$$



Ce qui peut être approché par :

$$\ln \alpha = C_1 + C_2/T + C_3/T^2$$

où C_1 , C_2 et C_3 sont des constantes.

Les calculs qui concernent les gaz peuvent être étendus aux phases condensées, alors que pour les solides, d'autres paramètres compliquent les équations de calcul telle que l'énergie de vibration du réseau.

A très haute température, la contribution de l'énergie de vibration au fractionnement contrebalance les effets de translation et de rotation. Par conséquent, les effets du fractionnement disparaissent lorsque la température est suffisamment élevée (c'est à dire lorsque α tend vers 1).

Remarques

- Lors des processus irréversibles (unidirectionnels) le produit formé est appauvri en l'isotope lourd par rapport à la phase d'origine. Théoriquement, on ne dispose que des résultats qualitatifs sur le degré de fractionnement (vapeur d'eau plus pauvre en ^{18}O que l'eau elle même).
- Pour les processus d'équilibre isotopique, on ne peut prédire quelle phase sera enrichie en isotope lourd. Cependant, c'est généralement la phase la plus dense (liquide plutôt que vapeur) ou ayant la plus grande masse moléculaire (CaCO_3 plutôt que CO_2) qui contient l'abondance la plus élevée de l'isotope lourd.
- Dans les conditions d'équilibre, α_e peut être calculé si l'on a suffisamment de données sur les énergies de liaisons.

Cas des cristaux

Pour les cristaux, des études ont montré que le facteur de fractionnement entre deux phases X et Y peut être calculé en utilisant des équations de type :

$$\ln \alpha_{(X,Y)} = A + B / T^2 \quad \text{ou encore} \quad \ln \alpha_{(X,Y)} = A + B / T$$

A et B sont des constantes. Ces équations sont valides uniquement dans certains intervalles de températures.

Calcul du facteur de fractionnement

Le facteur de fractionnement peut être calculé à condition d'avoir suffisamment de données sur les énergies des liaisons entre les atomes. La composition isotopique d'un minéral dépend des différents types de liaisons et de leurs proportions. Les liaisons les plus riches en ^{18}O , par exemple, sont dans l'ordre décroissant : Si-O-Si ; Si-O-Al ; M-O-M avec M un ion bivalent ou trivalent autre que Al (voir l'Exercice 6).

3.2.4. Composition isotopique

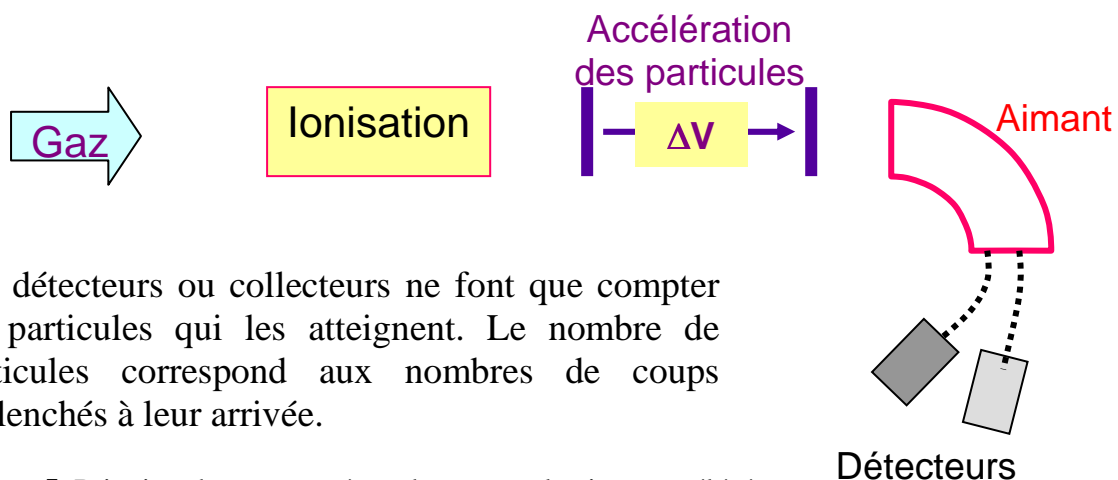
Les rapports isotopiques tels que définis auparavant ne sont pas reportés directement. Les raisons sont multiples :



- Les spectromètres de masse sont adaptés à la mesure de très faibles variations des abondances isotopiques avec une haute précision, mais ne donnent pas les rapports des isotopes en valeurs absolues (**Figure 5**).
- La comparaison des résultats à l'échelle mondiale nécessite l'utilisation de références communes par rapport auxquelles les résultats sont comparés,
- L'utilisation des rapports isotopiques a l'avantage de présenter les résultats sous forme de nombres avec au moins 4 ou 5 chiffres après la virgule.
- Les changements des rapports isotopiques sont plus pertinents que les valeurs absolues des rapports.

Par conséquent l'abondance d'un isotope est reportée sous forme de δ qui désigne la déviation du rapport isotopique d'un échantillon **A** par rapport à celui d'un échantillon de référence appelé **standard** :

$$\delta_{A/Std} = \frac{R_A - R_{Std}}{R_{Std}} = \frac{R_A}{R_{Std}} - 1 \quad (\times 10^3 \text{ ‰})$$



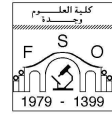
Les détecteurs ou collecteurs ne font que compter les particules qui les atteignent. Le nombre de particules correspond aux nombres de coups déclenchés à leur arrivée.

Figure 5. Principe du spectromètre de masse : les ions accélérés sont déviés par l'aimant en fonction de leurs masses.

Le nombre de coups liés à une particule donnée dépend de paramètres assez variables comme l'émission et la pression, mais sont techniquement contrôlables.

Donc, de part sa conception même, le spectromètre ne peut pas donner de mesures absolues. Par contre on peut avoir des **rapports de masses**. Etant donné que les particules de masses différentes sont séparées, leur rapport est donné par le rapport de leurs nombres de coups respectifs.

Mais encore faut-il que les mesures des coups des différentes masses soient faites dans les mêmes conditions. Pour satisfaire cette condition, on utilise un spectromètre à double collecteur. Chaque collecteur enregistre le nombre de coups d'une masse et le rapport des deux



nombres donne le rapport des deux masses. Le résultat est transcrit sous forme de δ en comparant le rapport obtenu pour l'échantillon à celui obtenu sur l'échantillon standard, analysé dans les mêmes conditions.

Exemple

La composition isotopique de l'oxygène d'un échantillon 'e' est obtenue de la manière suivante :

$$\delta^{18}\text{O}_{e/\text{Std}} = {}^{18}\delta_{e/\text{Std}} = \frac{{}^{18}\text{R}_e - {}^{18}\text{R}_{\text{Std}}}{{}^{18}\text{R}_{\text{Std}}} \times 10^3$$

(avec la valeur donnée en ‰)

et où ${}^{18}\text{R}_e = ({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_e$ et ${}^{18}\text{R}_{\text{Std}} = ({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{Std}}$.

- $\delta = 0 \implies$ l'échantillon a la même composition isotopique que le standard.
- Une valeur négative de δ indique que l'abondance de l'isotope concerné est plus faible dans l'échantillon que dans le standard (échantillon appauvri); et
- Une valeur positive de δ montre que l'échantillon est plus riche que le standard en cet isotope (échantillon enrichi).

Remarque

L'erreur sur $\delta^{18}\text{O}$ est de l'ordre de $\pm 0,2$ ‰. L'erreur sur δD est de l'ordre de ± 1 ‰.

Comment mesurer les compositions isotopiques?

• $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau

\implies est déterminé à l'aide d'un spectromètre à double collecteur par l'analyse de CO_2 qui a réagit avec l'eau à analyser en équilibre et à une température donnée. Le facteur de fractionnement isotopique de l'oxygène entre CO_2 et H_2O à 25°C est égal à 1,0412 (O'Neil et al., 1975).

• δD de l'eau

\implies mesuré par l'analyse du gaz H_2 qui a été préparé en faisant réagir H_2O avec l'uranium métallique à $750 - 800^\circ\text{C}$.

• $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates



==> mesuré par l'analyse de CO₂ gaz obtenu par la réaction des échantillons avec l'acide phosphorique à 25°C.

3.2.5. Standards

L'utilisation des standards doit respecter une convention internationale stricte. Les scientifiques se sont mis d'accord pour utiliser le même standard pour un élément chimique donné (le standard peut ne pas être signalé, sauf s'il s'agit d'une référence autre que celle communément utilisé). Ainsi, le rapport isotopique de l'oxygène, par exemple, peut être noté simplement par $\delta^{18}\text{O}$ ou encore $^{18}\delta$ où 18 indique la masse de l'isotope rare concerné, l'oxygène ^{18}O ici, et on comprendra que le standard est le SMOW.

Le choix du standard dépend de l'élément chimique.

Les standards officiellement utilisés pour les principaux isotopes stables (H, C, N, O, S et Si) sont :

- **SMOW** = "Standard Mean Ocean Water", ce qui correspond à la composition moyenne de l'eau de mer. Le SMOW est utilisé pour **H** et **O**.
- **PDB** = rostre de Bélemnite de la "Peedee Formation", d'âge crétacé, Caroline du Sud (USA). Le PDB est utilisé pour **C**.
- L'**azote** de l'atmosphère est utilisé pour **N**.
- **CDT** = Canyon Diablo Troilite correspondant à la troilite (FeS) de la météorite de Canyon Diablo provenant du cratère Meteor en Arizona (USA). Le CDT est utilisé pour **S**.
- **NBS-28** = Standards N° 28 du "National Bureau of Standards" (USA) et qui correspond au quartz rose dit "Caltech Rose Quartz". Le NBS-28 est utilisé pour **Si**.

SMOW et NBS-1

Le SMOW est le standard utilisé pour l'oxygène et l'hydrogène. Il est défini par Craig (1961) par référence à un grand volume d'eau distillée préparé comme standard par le 'National Bureau of Standards' (USA), le **NBS-1**.

La relation entre les rapports D/H et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ des deux Standards est la suivante :

$$\text{D/H}_{(\text{SMOW})} = 1,050 \text{ D/H}_{(\text{NBS-1})}$$

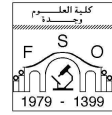
$$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{(\text{SMOW})} = 1,008 \text{ }^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{(\text{NBS-1})}$$

SMOW et PDB

Le SMOW et le PDB ont été utilisés tous les deux pour exprimer $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates. La conversion entre les deux valeurs est donnée par Friedman et O'Neil (1977) :

$$\delta^{18}\text{O}_{(\text{SMOW})} = 1,03086 \cdot \delta^{18}\text{O}_{(\text{PDB})} + 30,86$$

→ Voir Exercices 6 à 9



3.3. Variation des abondances par les processus naturels

La variation des rapports des isotopes stables dans différents réservoirs terrestres est due à des échanges et/ou transformations du contenu des réservoirs accompagnés en général par des fractionnements des différents isotopes.

Le fractionnement isotopique serait absent dans le manteau à cause des hautes températures. Par contre, les composés d'origine crustale, marine et atmosphérique présentent des variations importantes des compositions isotopiques. Cela est lié aux valeurs importantes des coefficients de fractionnement à basse température et/ou à l'activité biologique.

En plus des variations liées aux fractionnements entre différents isotopes lors de processus physico-chimiques (évaporation, cristallisation, diffusion), et/ou des réactions biochimiques (activité bactérienne), le changement de la composition isotopique peut avoir lieu également suite au transfert de matière ou mélange entre les réservoirs.

3.3.1. Evaporation - condensation

L'eau s'évapore à partir de la surface océanique et la vapeur formée est transportée aux grandes altitudes et hautes latitudes où elle se condense et donne des précipitations qui retournent en grande partie à la mer. Une partie de la vapeur est transportée aux continents sous forme de pluie qui participe au cycle de l'eau de surface et souterraine. La dernière vapeur qui reste arrive jusqu'aux zones polaires sous forme de neige.

Lors de l'évaporation et de la condensation de la vapeur d'eau, la phase vapeur est enrichie en ^{16}O et H. Par conséquent, $\delta^{18}\text{O}$ et δD de la vapeur d'eau deviennent progressivement de plus en plus négatifs que l'eau de mer d'origine.

Dans le nord de l'océan Pacifique et dans le nord de l'océan Atlantique, la vapeur d'eau montre même un appauvrissement significatif en ^{18}O et D par rapport à ce qu'il devrait être en équilibre. Le fractionnement isotopique entre les phases vapeur et liquide est lié à l'effet de la **distillation de Rayleigh**.

Distillation de Rayleigh

Le fractionnement isotopique lié au processus de condensation de l'eau en équilibre avec la vapeur d'eau est décrite par l'équation de distillation de Rayleigh (Broecker et Oversby, 1971) :

$$\frac{R}{R_0} = f^{(\alpha-1)}$$

Pour les isotopes de l'oxygène

$R = ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de la vapeur restante,

$R_0 = ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de la vapeur avant la condensation,

f = la fraction de vapeur restante, et

α le facteur de fractionnement = $R_{\text{liquide}}/R_{\text{vapeur}}$

L'évolution des compositions isotopiques des phases vapeur et liquide selon l'équation de la distillation de Rayleigh est montrée dans la **Figure 6** (Voir Exercice 10).



Remarque

Les facteurs de fractionnement isotopique durant l'évaporation de l'eau dans les conditions d'équilibre d'après Craig et Gordon (1965) sont :

- pour ^{18}O : $\alpha_{18} = (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_l / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_v = 1,0092$
- pour D : $\alpha_2 = (\text{D}/\text{H})_l / (\text{D}/\text{H})_v = 1,074$

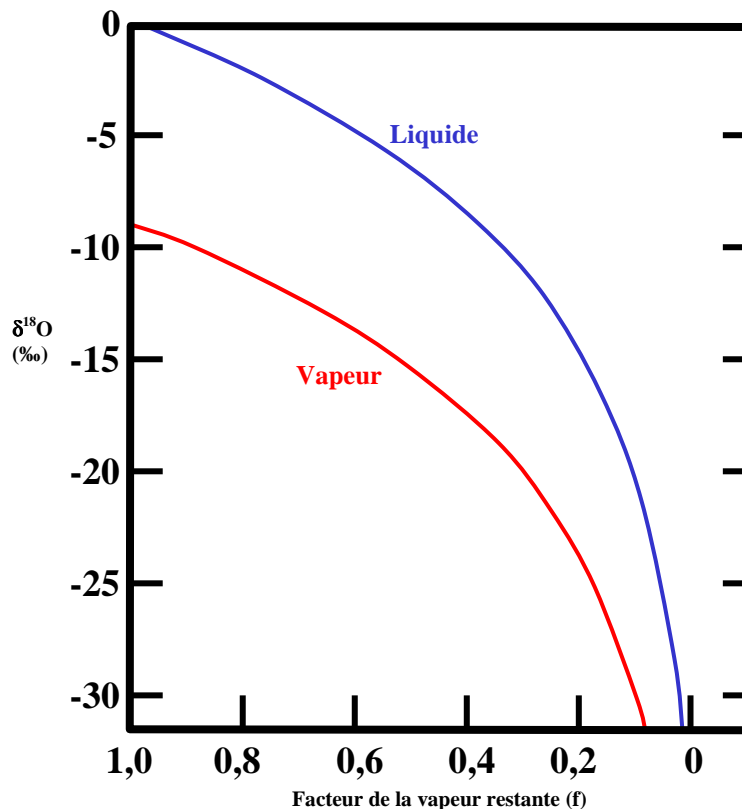
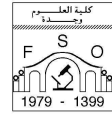


Figure 6. Fractionnement des isotopes de l'oxygène durant la condensation de la vapeur d'eau à 25°C selon le modèle de distillation de Rayleigh ($\alpha = 1,0092$). La valeur de $\delta^{18}\text{O}$ de la vapeur initiale est de -9,2 ‰. Le premier produit de la condensation a un $\delta^{18}\text{O}$ de 0 ‰. Si la partie condensée est retranchée du système sans évaporation nouvelle, la vapeur restante s'enrichit progressivement en ^{16}O ($\delta^{18}\text{O}$ diminue progressivement). L'eau formée par condensation en équilibre avec la vapeur acquiert également des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ négatives.

3.3.2. Cristallisation

Lors de la cristallisation des minéraux à partir d'un liquide (solution, magma), leurs compositions isotopiques dépendent principalement de la composition isotopique initiale du fluide et du fractionnement isotopique entre la phase fluide et la phase minérale. Il en résulte que les minéraux constitutifs d'une roche donnée ont des compositions isotopiques différentes. La différence de composition isotopique entre deux minéraux X et Y formés en équilibre isotopique est le fractionnement isotopique entre ces deux minéraux noté $\Delta_{(X,Y)}$.



Pour ce qui concerne les isotopes de l'oxygène, Δ est lié au coefficient de fractionnement α par :

$$\Delta_{(X,Y)} = 10^3 \ln \alpha_{(X,Y)} \approx \delta^{18}\text{O}_X - \delta^{18}\text{O}_Y$$

Le fractionnement isotopique dépend de la température. La relation liant le fractionnement à la température est de la forme :

$$\Delta_{(X,Y)} = A + B \cdot 10^6 / T^2$$

D'après l'équation, la détermination du coefficient de fractionnement se base sur la connaissance des constantes **A** et **B** qui dépendent de **la paire de minéraux** concernés.

De nombreuses études théoriques et expérimentales ont été réalisées pour déterminer les coefficients de fractionnement entre divers minéraux et l'eau ou entre les minéraux et les liquides magmatiques ou encore entre différents minéraux coexistant en équilibre. Par conséquent, si le coefficient de fractionnement est connu, il est possible de calculer la température de formation des minéraux. Par conséquent, les isotopes stables peuvent être utilisés en géothermométrie.

Le Tableau 1 montre, à titre d'exemple, des coefficients de fractionnement de l'oxygène entre certains minéraux et l'eau et entre divers minéraux.

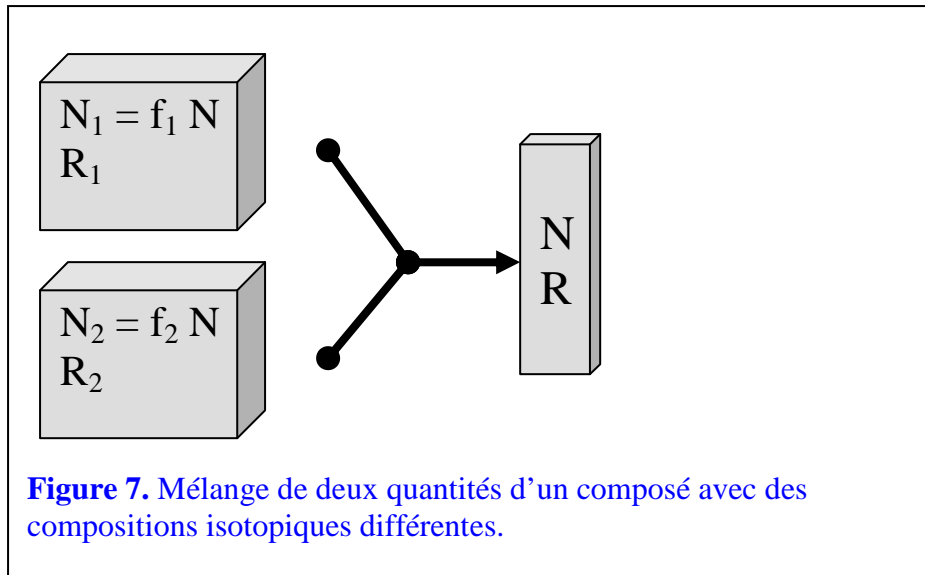
Tableau 1. Coefficient de fractionnement de l'oxygène pour différentes paires (Minéral-eau) et (minéral-minéral).

Minéral	Méthode	$10^3 \ln \alpha (A;B)^*$	T (en °C)
Quartz	Expérimentale	3,38 ; -2,9	200-500
„	Expérimentale	2,5 ; -1,46	500-700
„	Théorique	3,28 ; -5,53	0-100
Kaolinite	Expérimentale	2,05 ; -3,85	172-319
Illite	Expérimentale	23,4 (Δ)	1
Calcite	Expérimentale	2,78 ; -2,89	0-500
Qz/Ca	Calculé	0,49 ; -0,19	0-500
Qz/Ca	Expérimentale	0,38 ; 0	600-1000

* : $10^3 \ln \alpha = A \cdot (10^6/T^2) + B$

3.3.3. Transfert et mélange entre réservoirs

Soit un réservoir d'un composé donné (l'eau, par exemple). Supposons que le contenu du réservoir provient de deux sources ayant des compositions isotopiques différentes telles que indiquées sur la **Figure 7**. La composition isotopique du mélange peut être déterminée à l'aide d'une équation de bilan de masse.



N_1 molécules d'un composé ayant un rapport isotopique R_1 contient : $N_1/(1 + R_1)$ molécules de l'isotope abondant et $R_1 N_1/(1 + R_1)$ molécules de l'isotope rare. Si cette quantité est mélangée à une autre quantité N_2 de rapport isotopique R_2 , le bilan de masse donne :

$$\frac{RN}{1 + R} = \frac{R_1 N_1}{1 + R_1} + \frac{R_2 N_2}{1 + R_2}$$

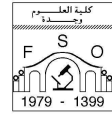
Cette équation peut être simplifiée en utilisant l'approximation $R \approx R_1 \approx R_2$ et on a $N = N_1 + N_2$.

En remplaçant R par $R_{Std}(1 + \delta)$ et en exprimant les contributions au fractionnement du mélange par $f_1 = N_1/N$ et $f_2 = N_2/N$ avec $f_1 + f_2 = 1$, δ du mélange est :

$$\delta = \frac{f_1 \delta_1 [1 + R_{Std} (1 + \delta_2)] + f_2 \delta_2 [1 + R_{Std} (1 + \delta_1)]}{1 + R_{Std} [f_1 (1 + \delta_2) + f_2 (1 + \delta_1)]}$$

Pour les isotopes naturels et jusqu'à une grandeur de δ de 100 ‰ et dans une marge de 0,03 ‰, cette équation peut être approchée par :

$$\delta = f_1 \delta_1 + f_2 \delta_2$$



Ce qui signifie que lors des mélanges, les δ s'additionnent dans les proportions respectives des composés concernés. La **Figure 8** illustre l'effet du mélange de l'eau de mer et de l'eau de rivière dans un estuaire. On remarque que tout comme la teneur du Cl (traceur conservateur), les valeurs de δ s'additionnent pour arriver à une relation linéaire.

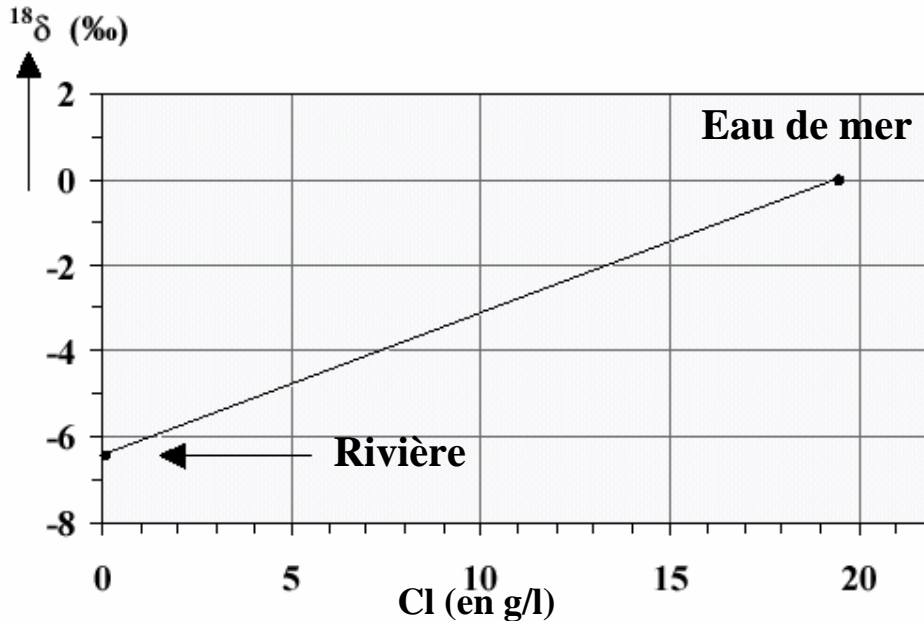


Figure 8. Relation linéaire entre la concentration en Cl et $\delta^{18}\text{O}$ dans un estuaire où l'eau consiste en un mélange entre l'eau de rivière ($[\text{Cl}] = 0 \text{ g/kg}$ et $\delta^{18}\text{O} = -6,5 \text{ ‰}$) et l'eau de mer ($[\text{Cl}] = 19,36 \text{ g/kg}$ et $\delta^{18}\text{O} = 0 \text{ ‰}$).

Analyse par dilution isotopique

Une des applications pratiques du phénomène du mélange est la méthode utilisée en radiochimie. Elle permet de déterminer la quantité du matériel radioactif dans un système sans les procédures complètes de séparations chimiques. Pour quantifier une radioactivité existante en trace dans un corps, une quantité du même composé, mais inactif, est ajouté et une séparation chimique non quantitative est réalisée. En mesurant l'activité du composé final, la quantité du composé initial peut être calculée.

$$A_0 + A_{\text{ajouté}} = A_{\text{mélange}} \quad \text{ou} \quad N_0 a_0 + N_{\text{ajouté}} a_{\text{ajouté}} = (N_0 + N_{\text{ajouté}}) a_{\text{mélange}}$$

et

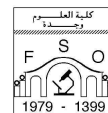
$$N_0 C_0 + N_{\text{ajouté}} C_{\text{ajouté}} = (N_0 + N_{\text{ajouté}}) C_{\text{mélange}}$$

Avec N = quantité du composé, C = concentration, A = la quantité de radioactivité et a = activité spécifique.

Exemple

Cette méthode permet, par exemple, de calculer la concentration d'un composé inactif par addition d'une quantité du même composé mais dont l'activité spécifique est connue :

$$N_0 = [(a_{\text{ajouté}}/a_{\text{mélange}}) - 1] \cdot N_{\text{ajouté}}$$



Remarque

Dans la nature, les processus sont multiples et complexes. Ainsi plusieurs causes peuvent intervenir simultanément pour changer la composition isotopique d'un système. Un lac, par exemple, peut être le siège d'une évaporation entraînant son enrichissement en isotopes lourds (¹⁸O) et peut en même temps recevoir des apports fluviaux qui se mélangent à son contenu, contribuant ainsi à la variation de sa composition isotopique.

3.4. Isotopes stables de H, O et C

3.4.1. L'hydrogène

L'hydrogène (Z = 1) a deux isotopes stables ¹H et ²H (ou D = Deutérium) et un isotope radioactif ³H (Tableau 2):

⇒ $Ab(^1\text{H}) = 99,985 \%$; $Ab(^2\text{H}) = 0,0148 \%$ et $Ab(^3\text{H}) < 10^{-15} \%$

D'après ces abondances, le rapport D/H ≈ 0,00015, mais varie jusqu'à 250 ‰ à cause de la grande différence entre les masses des isotopes.

L'hydrogène entre dans la constitution de plusieurs molécules importantes telles que H₂O, OH, H₂ et CH₄.

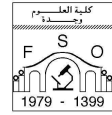
La géologie isotopique de l'hydrogène est particulièrement intéressante du fait de :

- La grande différence de masse entre les deux isotopes, avec un rapport D/H qui varie de plus de 70%, ce qui est un record pour les isotopes stables.
- Son existence aussi bien dans la Terre que dans tout le système solaire.

L'hydrogène de la Terre n'existe pas seulement dans l'atmosphère, l'hydrosphère et la biosphère mais aussi dans les roches et les minéraux.

Tableau 2. Données pratiques sur les isotopes de l'hydrogène.

	¹ H	² H (ou D)	³ H
Abondances	0,99985	0,00015	< 10⁻¹⁷
Stabilité	Stable	Stable	Radioactif
Demi-vie T_{1/2}			12,320 ± 0,022 a
Notations		²δ, δ²H ou δD	³A
Forme d'analyse		H₂	H₂O, C₂H₆, C₆H₆
Standard		VSMOW	NBS-SRM 4361
Valeur Absolue du standard		²H/¹H = 0,00015575	³H/¹H = 6600 TU ou 0,780 Bq/g H₂O



Technique d'analyse

La technique utilisée pour l'analyse isotopique de l'hydrogène nécessite l'extraction complète de l'hydrogène :

- 1) Pour les échantillons d'eau, l'extraction se fait par réduction de H_2O sur l'uranium chaud ($750-800^{\circ}C$) pour avoir H_2 gaz; et
- 2) Pour les minéraux hydratés et roches totales, le chauffage à $1400^{\circ}C$ permet d'extraire l'hydrogène sous forme de gaz comme H_2 , H_2O et CH_4 qui subissent des traitements adaptés pour transformer l'hydrogène en H_2 gaz.

Après extraction de H et D sous forme de gaz, deux masses majeurs sont prises en compte : la masse 2 (HH) et la masse 3 (HD et H_3^+), la masse DD étant négligeable.

⇒ Au spectromètre on mesure le rapport des masses 3/2 (HD/HH) qui mesure l'abondance de l'isotope D par rapport à H.

L'espèce H_3 se forme lors de l'ionisation du gaz. Etant donné que la quantité de H_3 formée est une fonction linéaire du carré de la quantité de H_2 à la source, les résultats sont corrigés pour tenir compte de la présence de H_3 .

Variations de δD

La **Figure 9** montre les variations de δD observées pour certains produits naturels. Les valeurs les plus élevées correspondent aux surfaces d'eau où l'évaporation est intense, alors que les valeurs les plus négatives sont celles des glaces polaires. Il faut remarquer que les variations les plus importantes existent dans les réservoirs faisant partie du cycle de l'eau.

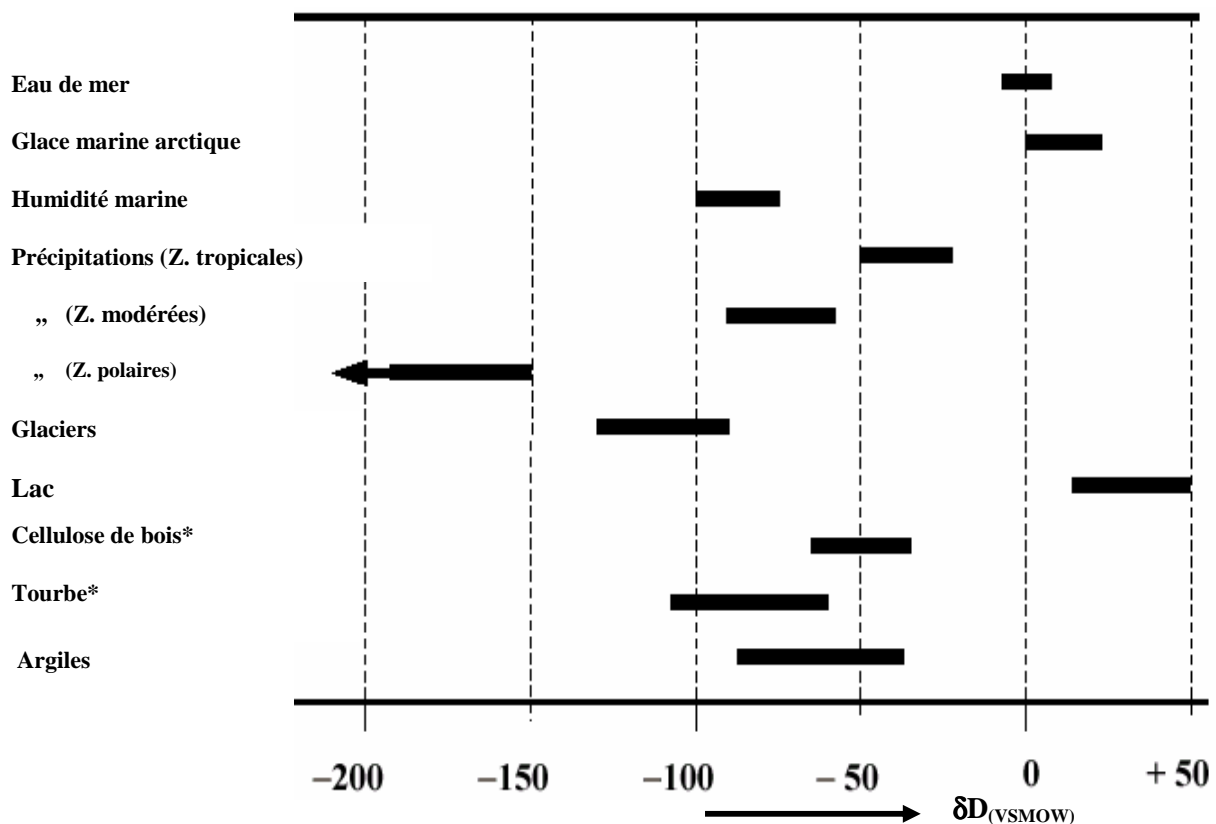
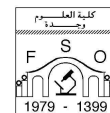


Figure 9. Vue générale de la variation de $^2\delta_{VSMOW}$ dans certains composés naturels (intervalles indicatifs de variation).



3.4.2. L'oxygène

L'oxygène ($Z = 8$) est l'élément le plus abondant dans la croûte et il a 3 isotopes stables (Tableau 3) :

- ^{16}O ayant une abondance = 99,76 %
- ^{17}O ayant une abondance = 0,035 %
- ^{18}O ayant une abondance = 0,2 %

L'isotope ^{17}O ne joue pas un grand rôle dans le cycle de l'eau et de plus l'étude de ces variations dans la nature est difficile étant donné sa faible abondance.

L'oxygène se combine à H pour former l'eau et entre dans la composition des minéraux tels que les silicates, les carbonates, les oxydes etc.

Tableau 3. Données pratiques sur les isotopes de l'oxygène.

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
Abondances	0,9976	0,00038	0,00205
Stabilité	Stable	Stable	Stable
Notations		$^{17}\delta, \delta^{17}\text{O}$	$^{18}\delta, \delta^{18}\text{O}$
Forme d'analyse		O_2	CO_2 ou O_2
Standard			SMOW, PDB
Valeur Absolue du standard			SMOW : 0,0020052 PDB : 0,0020672

Technique d'analyse

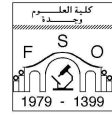
La technique généralement utilisée pour l'analyse isotopique de l'oxygène des phases cristallines nécessite l'extraction complète de l'oxygène. Ce dernier peut être sous forme de O_2 ou bien combiné à d'autres éléments (CO_2 et H_2O).

1) Dans le premier cas, l' O_2 est réduit en CO_2 sur du graphite à 750°C .

2) Dans le deuxième cas, l'oxygène est récupéré sous forme de CO_2 avec une correction concernant la partie de l'oxygène non combinée à C.

Pour les échantillons aqueux, la technique utilisée est basée sur l'échange isotopique de l'oxygène en équilibre entre l'eau et CO_2 .

⇒ Trois masses sont prises en compte lors de la mesure des rapports isotopiques. Les masses sont les suivantes :



Masse **44** : $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$
Masse **45** : $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$; $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$
Masse **46** : $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$; $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$; $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$

→ La mesure du $\delta^{18}\text{O}$ fait intervenir le rapport **46/(45+44)**.

Pour tenir compte de l'intervention de molécules autres que celles désirées, des corrections adaptées sont appliquées.

Variations de $\delta^{18}\text{O}$

$\delta^{18}\text{O}$ montrent des variations dans la nature qui peuvent atteindre 100‰ (**Figure 10**). Les valeurs les plus élevées de $\delta^{18}\text{O}$ sont celles des lacs salés où l'évaporation est importante, alors que les précipitations des zones froides (Antarctique) ont des $\delta^{18}\text{O}$ les plus bas. Dans les zones tempérées, $\delta^{18}\text{O}$ ne dépasse généralement pas 30‰.

3.4.3. Le carbone

Le carbone ($Z = 6$) a deux isotopes stables ^{12}C et ^{13}C et un isotope radioactif ^{14}C :

- $\text{Ab}(^{12}\text{C}) \approx 98,9 \%$
- $\text{Ab}(^{13}\text{C}) \approx 1,1 \%$
- $\text{Ab}(^{14}\text{C}) < 10^{-10} \%$

La technique utilisée pour l'analyse isotopique du carbone se base sur l'analyse de CO_2 . La technique d'extraction varie en fonction du type d'échantillon minéral (carbonates) ou organique (carbone organique). Pour les carbonates, leur réaction avec H_3PO_4 permet de libérer 100% du carbone sous forme de CO_2 .

⇒ Les masses prises en compte lors de la mesure des rapports isotopiques sont les mêmes que pour l'oxygène (masses **44**, **45** et **46** dans la molécule CO_2)

→ La mesure de $\delta^{13}\text{C}$ fait intervenir le rapport de masses **45/44**.

Tout comme pour l'oxygène, des corrections adaptées sont appliquées pour éliminer l'effet des molécules non désirées.

Variations de $\delta^{13}\text{C}$

A cause de certains processus de fractionnement les compositions isotopiques montrent des variations dans la nature qui vont jusqu'à peu près 100‰ (**Figure 11**). Les valeurs les plus basses sont celles du méthane d'origine bactérien et les valeurs les plus élevées sont celles des bicarbonates des eaux souterraines.

Les variations sont importantes au sein de chaque système et en particulier ceux où existent des réactions d'oxydation et/ou de réduction.

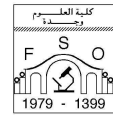
3.4.4. Association de H et O

L'hydrogène et l'oxygène se trouvent associés dans nombreux composés naturels. Ce qui permet de faire des études isotopiques couplées de H et O. Le meilleur exemple est celui de l'eau.

Molécules isotopiques de l'eau

Pour former la molécule d'eau, la combinaison entre H et O peut se faire de plusieurs façons aboutissant à 9 types de molécules :

H_2^{16}O (18), H_2^{17}O (19), H_2^{18}O (20), HD^{16}O (19), HD^{17}O (20), HD^{18}O (21),
 D_2^{16}O (20), D_2^{17}O (21) et D_2^{18}O (22).



Lors des analyses isotopiques on doit tenir compte de cette diversité des molécules isotopiques.

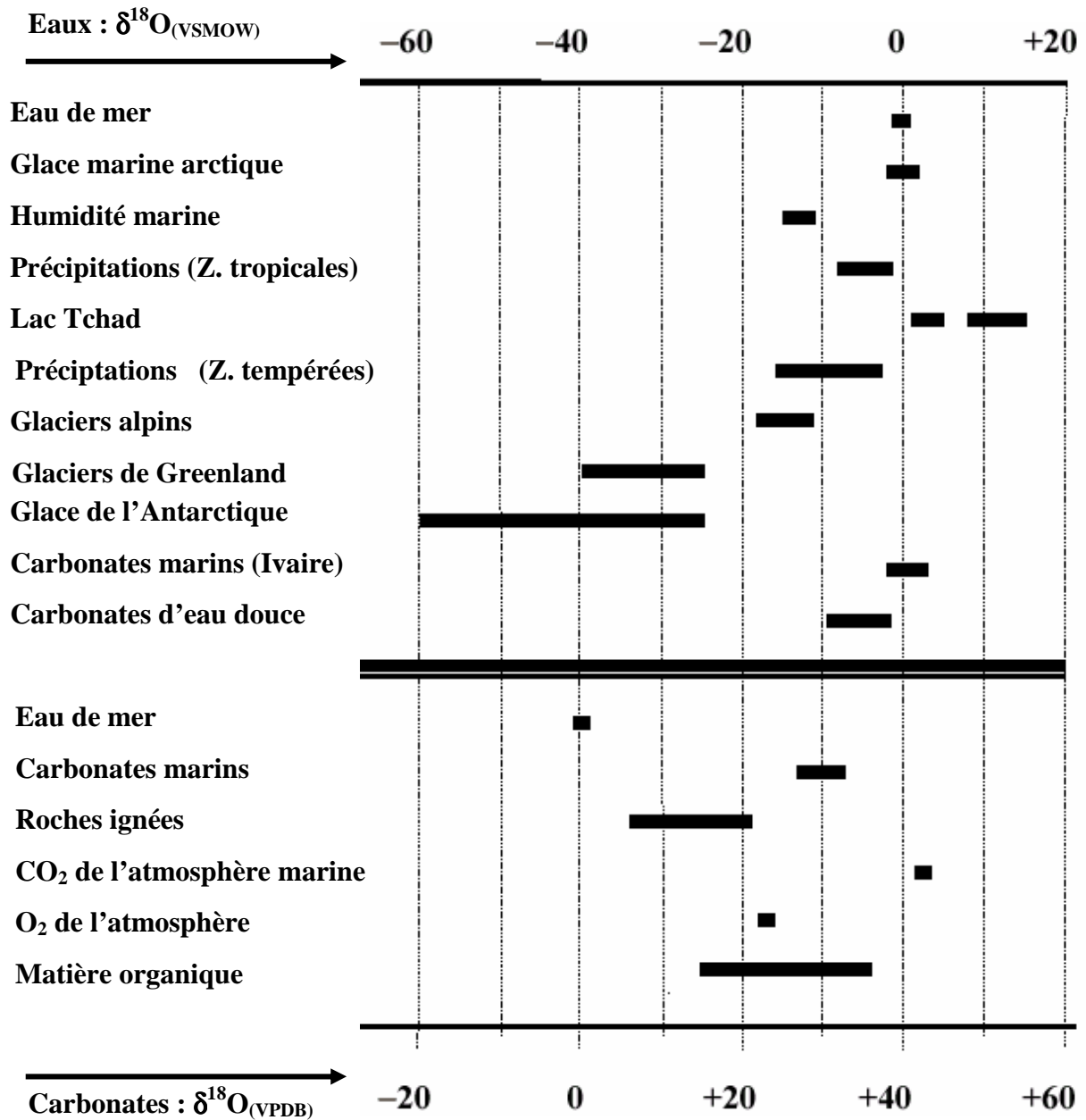


Figure 10. Vue générale de la variation de $^{18}\delta_{\text{VSMOW}}$ ou $^{18}\delta_{\text{VPDB}}$ dans certains composés naturels (intervalles de variation indicatives).

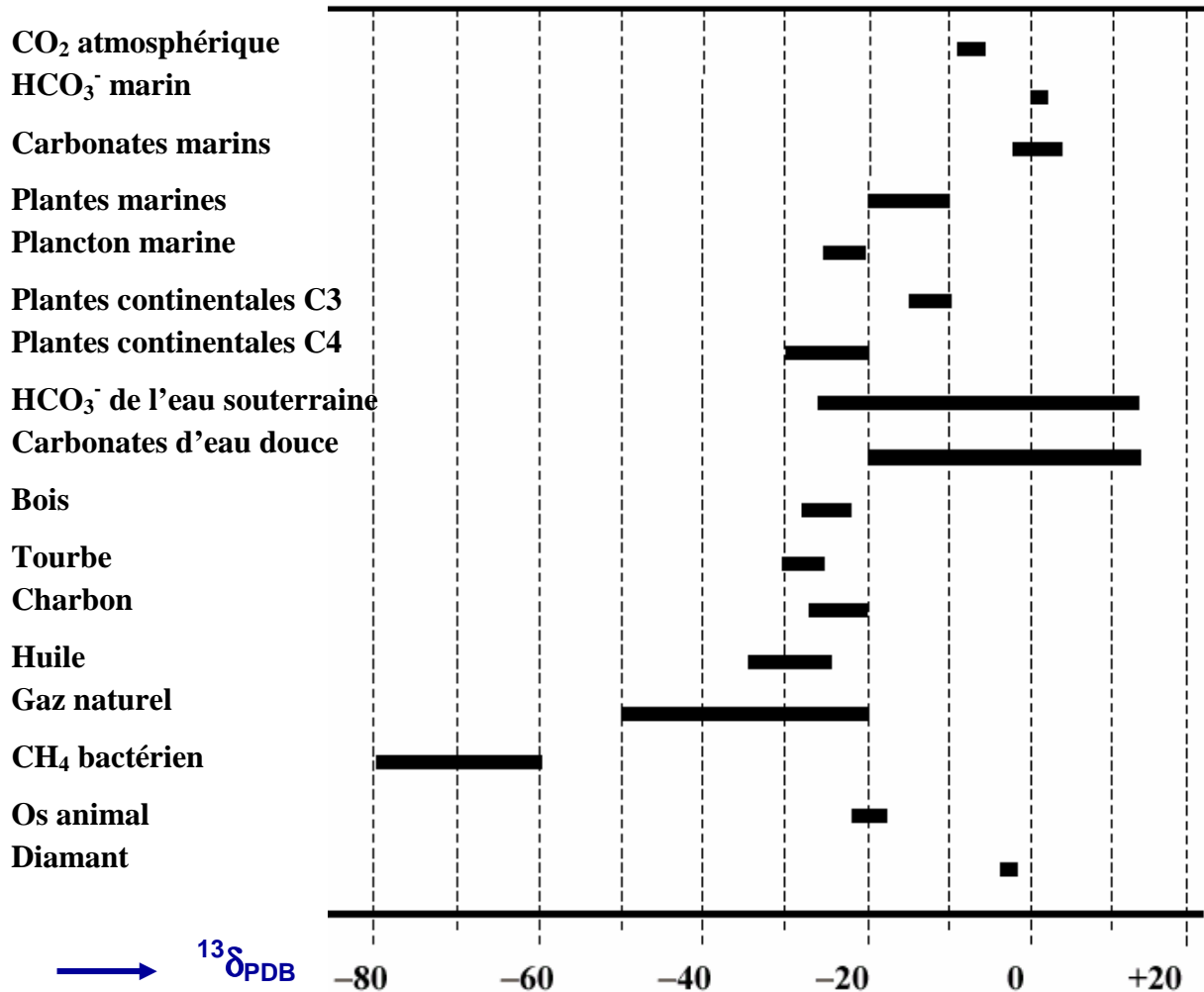


Figure 11. Variation de $^{13}\delta_{\text{PDB}}$ dans certains composés naturels.

Composition isotopique de l'eau et pression partielle

A l'équilibre entre l'eau et sa vapeur, le facteur de fractionnement est égal au rapport des pressions de vapeur. La pression de vapeur des différentes molécules d'eau est inversement proportionnelle à leurs masses (pression de H₂¹⁶O >> pression de D₂¹⁸O).

Par conséquent,

⇒ la vapeur formée par évaporation de l'eau est enrichie en ¹⁶O et H, alors que l'eau qui reste est enrichie en ¹⁸O et D (distillation de Rayleigh).

Application des isotopes de H et O à l'étude des précipitations

L'utilisation d'un grand nombre d'analyses d'eaux météoriques collectées à différentes latitudes par Craig (1961) a montré l'existence d'une relation linéaire entre les $\delta^{18}\text{O}$ et les δD des eaux. La droite correspondante est représentée dans la **Figure 12** et son équation est :

$$\delta\text{D} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10.$$

La valeur à l'origine a été changée par Taylor (1974) et devient 5 au lieu de 10. Les précipitations des bassins fermés sont les seules à ne pas suivre la relation. Cela est lié à l'évaporation excessive dans ces endroits comme c'est le cas de certains lacs et fleuves de l'Afrique de l'Est.

Par ailleurs, les moyennes annuelles de $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations sont liées aux températures moyennes annuelles de l'air (**Figure 13**) par une relation linéaire dont l'équation est :

$$\delta^{18}\text{O} = 0,695 T - 13,6$$

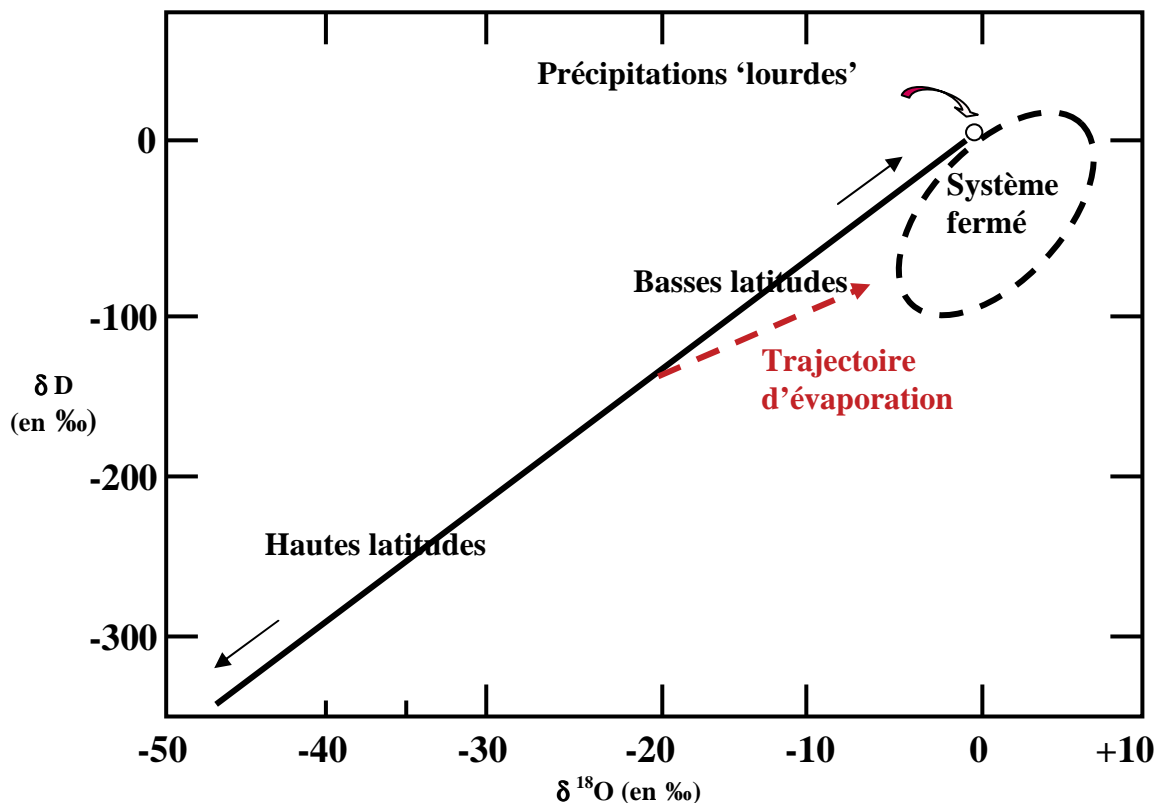


Figure 12. Relation entre δD et $\delta^{18}\text{O}_{(\text{SMOW})}$ dans des échantillons d'eau météorique. Les compositions isotopiques des échantillons montrent l'effet de la latitude qui reflète la température de condensation de la vapeur.

Remarque

$\delta^{18}\text{O}$ de l'eau météorique est compris entre 0 et -60 ‰ et son δD varie de +10 à des valeurs inférieures à -400 ‰.

Les plus faibles valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et δD sont celles de la neige formée à faibles températures en hautes latitudes et/ou hautes altitudes.

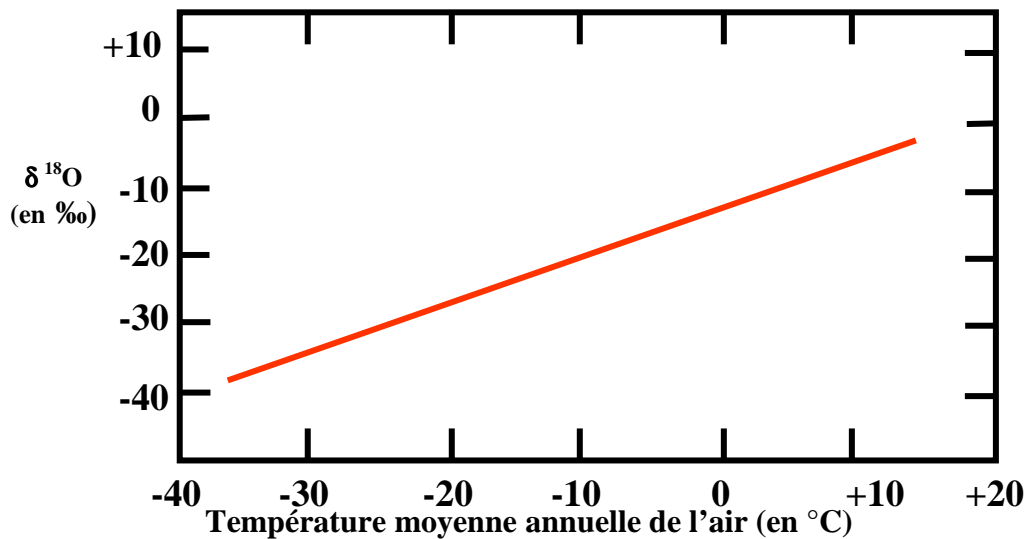
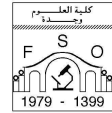


Figure 13. Relation entre $\delta^{18}\text{O}_{(\text{SMOW})}$ des échantillons d'eau météorique et les températures moyennes annuelles de l'air.

3.4.5. Association de C et O

Le carbone et l'oxygène se trouvent associés dans plusieurs molécules. Voyons, par exemple, le dioxyde de carbone (CO_2) (Figure 14).

Molécules isotopiques de CO_2

Les différentes combinaisons entre C et O pour former les molécules de CO_2 sont :

- ⇒ $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O} \Rightarrow$ masse 44
- ⇒ $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ et $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O} \Rightarrow$ masse 45
- ⇒ $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$; $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ et $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{17}\text{O} \Rightarrow$ masse 46

Les mesures de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ se font par les rapport $46/(45+44)$ et $45/44$, respectivement.

CO_2 atmosphérique

Le gaz carbonique atmosphérique le plus appauvri a une valeur de $\delta^{13}\text{C}$ proche de -7 ‰. Cette valeur a subi de grands changements depuis le 19^{ème} siècle. Les valeurs les plus élevées de $\delta^{13}\text{C}$ sont généralement celles des de l'air océanique qui contient de faibles concentrations de CO_2 , alors que les valeurs les plus basses correspondent à l'air sur les continents. L'appauvrissement en ^{13}C est expliqué par le mélange entre le CO_2 de la biosphère et le CO_2 d'origine anthropogénique ($\delta^{13}\text{C} = -25$ ‰) lié à la décomposition des plantes et à l'utilisation de combustibles fossiles.

CO_2 atmosphérique et carbonates marins

Le CO_2 de l'atmosphère est à peu près en équilibre isotopique avec le bicarbonate dissout dans l'eau de mer. Etant donné le coefficient de fractionnement entre la calcite et HCO_3^- entre 15 et 20°C, la calcite formée à partir de HCO_3^- marin ($\delta^{13}\text{C} = +1$ à +1,5 ‰) a une valeur de $\delta^{13}\text{C}$ de +2 à +2,5 ‰.

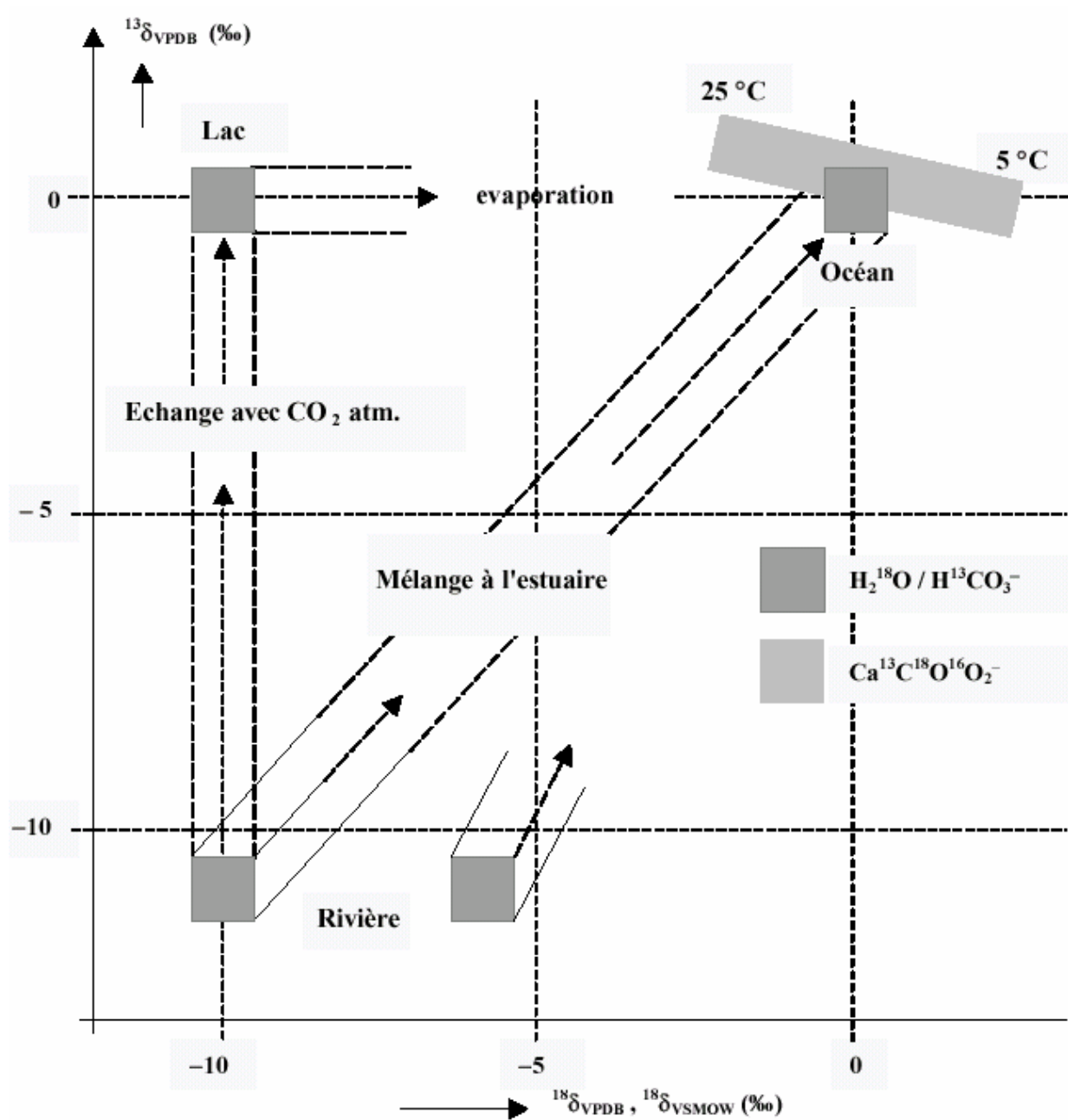


Figure 14. Relation entre les variations naturelles de $\delta^{13}\text{C}$ de (HCO_3^- et CaCO_3) et $\delta^{18}\text{O}$ de (H_2O et CaCO_3). Pour $\delta^{13}\text{C}$, la droite résultante du mélange dans l'estuaire entre l'eau de mer et la rivière est valable sauf si les concentrations totales sont égales, dans le cas contraire, la relation du mélange n'est pas tout à fait droite.



CO₂ des plantes

Le carbone des plantes est appauvri en ¹³C par rapport au CO₂ de l'atmosphère à partir duquel il s'est formé. Le fractionnement au cours des mécanismes de photosynthèse varie en fonction du type de plante et des conditions climatiques et écologiques. Les modes de photosynthèse les plus fréquents donnent lieu à des fractionnements de degrés variables avec δ¹³C compris entre -10 et -30 ‰.

Dans le sol, le CO₂ capté de l'atmosphère est mélangé au CO₂ provenant de la dégradation des plantes et de la respiration des racines. Les valeurs de δ¹³C dans les climats tempérés sont proches de -25‰.

3.5. Isotopes stables naturels d'autres éléments

Il s'agira dans cette partie, d'isotopes naturels dont les applications sont peu communes. On s'intéressera essentiellement à leurs abondances et leurs éventuelles applications dans le domaine de l'environnement.

Les isotopes stables dont les variations des abondances peuvent être exploitées pour l'étude de l'environnement sont ceux des éléments tels que Li, B, N, S et Cl.

L'azote et le soufre ont des abondances isotopiques particulièrement intéressantes pour l'étude des processus bio-géochimiques des soles et des eaux qui leurs sont associées.

3.5.1. Lithium

Le Li a deux isotopes stables ⁶Li (Ab = 7,5 %) et ⁷Li (Ab = 92,5 %). La composition isotopique δ⁶Li est présentée par rapport à un standard appelé L-SVEC. La concentration de Li⁺ dans l'eau de mer est de 0,18 mg/l et δ⁶Li est de - 32 ‰.

Le rapport des isotopes ⁶Li/⁷Li est utilisé pour étudier les saumures et leur origine.

3.5.2. Bore

Le bore a deux isotopes stables : ¹⁰B (Ab = 18,8 %) et ¹¹B (Ab = 81,2 %). Le B se trouve dans l'eau de mer sous forme d'ion borate BO₃³⁻. B est facilement incorporé dans les argiles et les rares études concernant les isotopes du bore portent sur le fractionnement des deux isotopes dans l'environnement marin entre l'eau de mer et les minéraux argileux.

Les rapports isotopiques du B ont été utilisés avec ceux du Li pour l'étude des relations entre les saumures et les eaux marines anciennes.

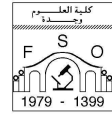
3.5.3. L'azote

L'azote a deux isotopes stables : ¹⁴N (Ab = 99,63 %) et ¹⁵N (Ab = 0,37 %). L'atmosphère est le plus grand réservoir d'azote présentant un rapport ¹⁵N/¹⁴N = 0,0036765. Ce rapport est extrêmement constant à cause du caractère inerte de N. L'azote de l'atmosphère est ainsi utilisé comme standard pour δ¹⁵N.

Les composés impliqués dans le cycle de N sont NH₄⁺ et NO₃⁻. La plupart des processus impliquant le fractionnement de ¹⁵N sont cinétiques.

Les principaux processus biochimiques impliquant le fractionnement des isotopes de N sont :

- la nitrification (ammoniaque => nitrites => nitrates)
$$\text{NH}_4^+ \Rightarrow \text{NO}_2^- \Rightarrow \text{NO}_3^-$$
- la dénitrification (réduction des nitrates en azote)
$$\text{NO}_3^- \Rightarrow \text{NO}_2^- \Rightarrow (\text{NO}) \Rightarrow \text{N}_2\text{O} \Rightarrow \text{N}_2$$
- la fixation de l'azote dissout et sa conversion en azote organique
$$\text{N}_2 \text{ aqueux} \Rightarrow \text{molécules contenant N organique}$$



Les bactéries sont les "machines" de ces processus. Les isotopes de l'azote sont fréquemment utilisés pour l'étude des processus bio-géochimiques et le traçage des écoulements des masses d'eaux souterraines.

L'utilisation de $\delta^{18}\text{O}$ donne des informations sur l'origine des nitrates. Dans la nature, par exemple, la molécule NO_3^- semble contenir un des atomes d'oxygène provenant de O_2 atmosphérique et les deux autres dérivent de l'eau ambiante. Par contre, dans les fertilisants artificiels, l'oxygène est d'origine atmosphérique.

3.5.4. Le soufre

Le soufre a quatre isotopes stables : ^{32}S (Ab = 95,02%), ^{33}S (Ab = 0,75 %), ^{34}S (Ab = 4,21 %) et ^{36}S (Ab = 0,02 %).

La composition isotopique est donnée par le rapport $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ avec comme standard, la troïlite (FeS) de la météorite de Canyon Diablo (CDT) provenant du cratère Meteor en Arizona ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S} = 0,044994$). Les mesures par spectrométrie de masse sont faites sur SO_2 ou SF_6 gaz. Des techniques relativement récentes permettent la mesure des rapports $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ sur certains types d'échantillons comme les sulfures.

L'étude du soufre dans le cycle de l'eau concerne le devenir de l'ion sulfate. L'étude des isotopes du soufre est généralement couplée à celle des isotopes de l'oxygène.

Les variations naturelles des abondances sont dues aux processus de fractionnements biochimiques et biologiques. Le fractionnement cinétique par les bactéries est connu. En général les sulfates sont enrichis en ^{34}S alors que les sulfures sont appauvris en ^{34}S .

La réduction des sulfates (réduction de S^{6+} en S^{2-}) aboutit à un fractionnement isotopique tel que :

$$^{34}\text{R}(\text{HS}^-) / ^{34}\text{R}(\text{SO}_4^{2-}) = -22 \text{ ‰}.$$

Par conséquent le sulfate marin et les minéraux qui en dérivent ont un $\delta^{34}\text{S}$ égal à +20 ‰. SO_4^{2-} dissout a un $\delta^{34}\text{S}$ égal à +9,6 ‰.

Les isotopes du soufre sont utilisés pour déterminer l'origine des composés contenant du soufre. La combinaison entre $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ est parfois utilisée pour l'étude des processus biochimiques dans les eaux souterraines et de surface.

3.5.5. Le chlore

Les isotopes du chlore sont ^{35}Cl (Ab = 75,5 %), ^{36}Cl (Ab = 10^{-15} à 10^{-13}) et ^{37}Cl (Ab = 24,5 %). Le ^{36}Cl est radioactif.

Le rapport des isotopes stables $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ est utilisé avec comme standard le SMOC (Standard Mean Ocean Chloride). L'ion Cl^- est peu réactif donnant des variations faibles de $\delta^{37}\text{Cl}$ avec $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl} = 0,324$.

Les isotopes stables du chlore sont utilisés pour caractériser les saumures et l'étude de la dégradation et la distribution des contaminants.

→ Exercices 10 à 14
